

**Darstellung und Charakterisierung von hyper- und
hochverzweigten Methacrylaten durch
Gruppenübertragungspolymerisation**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades

"Doktor der Naturwissenschaften"

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

vorgelegt von
Peter Friedrich Wilhelm Simon
geboren in Birkenfeld/Nahe

Mainz 2000

Dekan: Prof. Dr. W. Tremel

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Jahr der mündlichen Prüfung: 2000

"Ja, auch Chemie – unberufen toi toi toi, ...
wenns mal so richtig chemisch wird, wird's psychologisch.

Dann sind wir ziemlich am Arsch des Propheten!"

Lothar-Günther Buchheim: Das Boot, München, 1973

"Die Sache scheint sehr einfach, ist es aber keineswegs,
da die Reaction in ganz anderer Weise verläuft"

Th. Zincke¹

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Einleitung.....	2
1.1 Verzweigte Moleküle	2
1.1.1 Einteilung verzweigter Strukturen	2
1.1.2 Dendrimere	3
1.1.3 Hyperverzweigte Polymer	4
1.1.4 Polymakroinimer und "Aborescent graft"- und statistisch verzweigte Polymere	8
1.2 Theorie der Reaktionskinetik, der Molekulargewichtsverteilung und des Verzweigungsgrads für selbstkondensierende Polymerisationen	9
1.2.1 Vorbemerkung.....	9
1.2.2 Selbstkondensation eines AB_2 -Monomeren.....	9
1.2.2.1 Kinetik und Molekulargewichtsverteilung	9
1.2.2.2 Verzweigungsgrad	10
1.2.3 Selbstkondensierende Vinylpolymerisation mit identischen Geschwindigkeitskonstanten	10
1.2.3.1 Kinetik und Molekulargewichtsverteilung	10
1.2.3.2 Verzweigungsgrad	12
1.2.4 Selbstkondensierende Vinylpolymerisation bei nicht identischen Geschwindigkeitskonstanten	14
1.2.4.1 Kinetik und Molekulargewichtsverteilung	14
1.2.4.2 Verzweigungsgrad	15
1.2.5 Selbstkondensierende Vinylpolymerisation in Gegenwart von Initiator-molekülen	17
1.2.5.1 Kinetik und Molekulargewichtsverteilung	17
1.2.5.2 Verzweigungsgrad	18
1.2.6 Selbstkondensierende Vinyl-Copolymerisation bei gleichen Geschwindigkeitskonstanten (SCVCP).....	19
1.2.6.1 Kinetik	19
1.2.6.2 Verzweigungsgrad	22
1.2.7 Selbstkondensierende Vinyl-Copolymerisation bei nicht identischen Geschwindigkeitskonstanten	23
1.2.7.1 Kinetik und Molekulargewichtsverteilung	23
1.2.7.2 Verzweigungsgrad	25
1.2.8 Makroinimere	26
1.2.8.1 Kinetik und Molekulargewichtsverteilung	27
1.2.8.2 Verzweigungsgrad	28
1.3 Gruppenübertragungspolymerisation (GTP)	29
1.3.1 Grundlagen	29
1.3.2 Mechanismus der nucleophil katalysierten GTP	30
1.3.3 Abbruchreaktionen.....	34
1.4 Kinetik der lebenden Polymerisation	35
1.4.1 Definition der lebenden Polymerisation.....	35
1.4.2 Einfluss der Abbruchreaktionen auf die Kinetik	35

1.4.3	Kinetik der GTP.....	36
1.5	Eigenschaften von Polymeren in Lösung.....	39
1.5.1	Radien und Viskositäten.....	39
1.5.2	Molekulargewichtsabhängigkeit des Trägheitsradius und der intrinsischer Viskosität.....	40
1.6	Mechanisch–dynamische Eigenschaften von Polymeren in Schmelze.....	42
1.6.1	Speicher– und Verlustmodul.....	42
1.6.2	Die Rouse–Theorie zur Beschreibung amorpher Polymere.....	43
1.7	Eigenschaften von Polyelektrolyten.....	44
1.7.1	Theoretische Beschreibung von Polyelektrolyten.....	44
1.7.2	Donnan-Effekt.....	46
1.7.3	Charakterisierung von Polyelektrolyten durch Viskosität und Lichtstreuung.....	46
2	Problemstellung.....	47
3	Experimenteller Teil.....	48
3.1	Verwendete Reagenzien.....	48
3.1.1	Gase, Lösungsmittel und Ausgangsprodukte für weitere Synthesen.....	48
3.1.2	Initiatoren, Monomere und Abbruchmittel.....	49
3.1.2.1	2-[(2-Methyl-1-triethylsiloxy-1-propenyl)oxy]ethyl-methacrylat, MTSHEMA.....	49
3.1.2.2	2-[(2-Methyl-1-trimethylsiloxy-1-propenyl)oxy]ethyl-isobutyrat, MTSHIB.....	50
3.1.2.3	1,2-bis(2-Methyl-1-[dimethylethyl]siloxy-1-propenyl)oxy-ethan, DIMTS.....	51
3.1.3	GTP–Katalysatoren.....	51
3.1.3.1	Tetrabutylammonium-bi(3-chlorbenzoat) TBAB3CIB.....	51
3.1.3.2	Tris(dimethylamino)sulfoniumbifluorid.....	52
3.1.4	Vergleichverbindungen.....	52
3.1.4.1	Niedermolekulare Vergleichsverbindungen.....	52
3.1.4.2	Vergleichspolymere.....	52
3.2	Apparaturen.....	53
3.2.1	Glove–Box.....	53
3.2.2	Vollglas-Apparatur.....	53
3.3	Charakterisierung der Reaktionsprodukte.....	54
3.3.1	Bestimmung des Umsatzes durch Gaschromatographie.....	54
3.3.2	Präparative Gelpermeationschromatographie.....	55
3.3.3	Wässrige GPC.....	55
3.3.4	Infrarotspektroskopische Untersuchungen.....	55
3.3.5	NMR-spektroskopische Untersuchungen.....	55
3.4	Polymercharakterisierung durch Gelpermeationschromatographie.....	56
3.4.1	Einleitung und Beschreibung der verwendeten Multidetektor–Anlage.....	56
3.4.2	Messung der Konzentration.....	58
3.4.2.1	Differentialrefraktometrische Messung.....	58
3.4.2.2	Interferometrische Bestimmung.....	59

3.4.3	Bestimmung der Molekulargewichtverteilung durch Messung der Viskosität (VISK)	60
	60
3.4.3.1	Aufbau des Differentialviskosimeters	60
3.4.3.2	Bestimmung der Molekulargewichtsmittelwerte durch universelle Kalibrierung (UNICAL)	61
3.4.4	Bestimmung der Molekulargewichtverteilung durch Lichtstreuung (MALLS)	62
3.4.4.1	Aufbau des Vielwinkel-Lichtstreuophotometers	62
3.4.4.2	Bestimmung der Molekulargewichtsmittelwerte durch GPC-Lichtstreuungskopplung	63
3.5	Viskoelastische Spektroskopie	64
4	Ergebnisse und Diskussion	65
4.1	Homopolymerisation von MTSHEMA	65
4.1.1	Einleitung	65
4.1.2	Variation der Konzentration des Katalysators TBAB3ClB	66
4.1.3	Variation der Temperatur für verschiedene Katalysatoren	67
4.1.4	Abhängigkeit des Polymerisationsgrads von der Reaktionszeit	68
	4.1.4.1 Experimentelle Ergebnisse	68
	4.1.4.2 Diskussion	70
4.1.5	Nebenreaktionen	71
4.2	Copolymerisation mit Methylmethacrylat	74
4.2.1	Variation der Konzentration an Katalysator (TBABB)	74
4.2.2	Abhängigkeit von der absoluten Konzentration an Comonomeren	75
4.2.3	Temperaturabhängigkeit	76
4.2.4	Variation des Katalysators	77
4.2.5	Molekulargewichte	78
4.2.6	Diskussion	78
4.3	Bestimmung des Verzweigungsgrads	79
4.3.1	Bestimmung des Verzweigungsgrads von PMTSHEMA durch ¹³ C-NMR-Spektroskopie	79
	4.3.1.1 Spektren der Modellverbindungen	79
	4.3.1.2 Ergebnisse der ¹³ C-INGATED-NMR-Untersuchungen	82
4.3.2	Bestimmung des Verzweigungsgrads der Copolymere mit MMA durch ¹³ C-NMR-Spektroskopie	84
	4.3.2.1 Modellverbindungen	84
	4.3.2.2 Theorie	85
	4.3.2.3 Ergebnisse der NMR-Untersuchungen	85
4.3.3	Bestimmung des Verzweigungsgrads der Copolymere mit MMA-d ₈ durch ¹ H-NMR-Spektroskopie	87
	4.3.3.1 Theorie	87
	4.3.3.2 Modellverbindungen	87
4.3.4	Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen	91
4.3.5	Abschätzung des Verzweigungsgrads durch GPC-Messungen	91
	4.3.5.1 Theorie	91

4.3.5.2	Chromatographische Messung	93
4.3.5.3	Schlussfolgerung	95
4.4	Variation der Molekulargewichtsverteilung und der Topologie im Falle der Homopolymerisation	96
4.4.1	Semi-Batch (langsames Zutropfen)	96
4.4.2	Verwendung als Precursor	98
4.4.3	Zusammenfassung	99
4.5	Variation der Molekulargewichtsverteilung und der Topologie im Falle der Copolymerisation mit Methylmethacrylat	100
4.5.1	Variation des Comonomerenverhältnis	100
4.5.1.1	Ergebnisse	100
4.5.1.2	Polymerisation mit deuteriertem MMA	104
4.5.1.3	Diskussion	106
4.5.2	Variation der Polydispersität durch Polymerisation unter Semibatch-Bedingungen in Abwesenheit von Initiator	108
4.5.3	Variation der Polydispersität durch Polymerisation unter Semibatch-Bedingungen in Anwesenheit von Initiator	111
4.5.4	Veränderung der Topologie	115
4.5.4.1	Lolly-Topologie	115
4.5.4.2	Hantel	116
4.5.5	Zusammenfassung der Ergebnisse der Copolymerisation	118
4.6	Vergleich der Viskosität in Lösung mit der Viskosität in der Schmelze von verzweigtem PMMA	118
4.6.1	GPC-Trennung	119
4.6.2	Eigenschaften in Lösung	120
4.6.3	Eigenschaften in der Schmelze	121
4.7	Copolymerisation mit tert-Butylmethacrylat und Reaktion zu hyperverzweigter Methacrylsäure	123
4.7.1	Vorbemerkung	123
4.7.2	Selbstkondensierende Vinyl-Copolymerisation von MTSHEMA mit tBMA	124
4.7.3	Charakterisierung der unverseiften Polymere	126
4.7.4	Verseifung	127
4.7.5	Charakterisierung durch wässrige GPC	127
4.7.6	Zusammenfassung	129
5	Ausblick	130
6	Literatur	131
7	Danksagung	139

Zusammenfassung

Die selbstkondensierende Gruppenübertragungspolymerisation von 2-[(2-Methyl-1-triethylsiloxy-1-propenyl)oxy]ethyl-methacrylat (MTSHEMA) und die Copolymerisation mit Methylmethacrylat (MMA) und *tert*-Butylmethacrylat (*t*BMA) wurde untersucht. Da MTSHEMA eine polymerisierbare Methacryloyl-Einheit und eine zur Initiierung einer Gruppenübertragungspolymerisation befähigte Silylketenacetal-Einheit besitzt führt die Selbstkondensierende Vinylpolymerisation (SCVP) dieser Verbindung zu hyperverzweigten bzw. die Selbstkondensierende Vinyl-Copolymerisation (SCVCP) zu hochverzweigten Polymeren.

Bei der Homopolymerisation von MTSHEMA bei Raumtemperatur unter Katalyse von Tetrabutylammonium-Bibenzoat konnten nur niedrige Molekulargewichte erreicht werden. Mit Hilfe quantitativer ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde dies auf einen nucleophilen Angriff der aktiven Kettenenden auf Carbonylgruppen des Polymeren zurückgeführt (Backbiting-Reaktion). Weiterhin konnte anhand kinetischer Daten auf die Reaktion eines Kettenendes mit der einzigen, in der Kern-Einheit des Polymermoleküls verbliebenen Doppelbindung geschlossen werden. Die Nebenreaktionen können durch Veränderung der Reaktionstemperatur und den Einsatz von Initiatoren der zurückgedrängt werden.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Homopolymerisation erfolgt die Copolymerisation mit Methylmethacrylat bei Raumtemperatur ohne Nebenreaktionen. Durch die Variation des molaren Verhältnisses von MTSHEMA zu dem der Comonomeren war es möglich, Molekulargewicht, Verzweigungsgrad und dadurch die Viskosität in Lösung zu kontrollieren.

Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung sämtlicher Polymere erfolgte durch Kopplung der Gelpermeationschromatographie (GPC) mit einem Viskositätsdetektor und einem Viel-Winkel Lichtstreu-Photometer. Diese Multidetektor-GPC-Messungen ermöglichen nicht nur die Detektion der absoluten Molekulargewichte, sondern auch die Bestimmung der Mark-Houwink Parameter und des Lichtstreuexponenten. Für alle verzweigten Polymere wurde ein deutlich niedrigerer Mark-Houwink Exponent als für die entsprechenden linearen Vergleichspolymere gefunden, gleichbedeutend mit einer kompakteren Struktur in Lösung. Die aus dem Vergleich der Viskositäten und Trägheitsradien ermittelten Schrumpfungparameter lassen weiterhin Schlüsse auf den Verzweigungsgrad zu.

Die Ergebnisse der Homo- und Copolymerisation folgen in erster Näherung den entsprechenden theoretischen Modellen, die begleitend zu dieser Arbeit entwickelt wurden. Eine exakte Anpassung der Theorie an die experimentellen Befunde scheiterte aufgrund der hohen Komplexität des theoretischen Modells.

Nach den Ergebnissen der viskoelastischen Spektroskopie folgt das Verhalten der verzweigten Polymere in der Schmelze der Rouse-Theorie und deutet damit auf die Abwesenheit von Verschlaufungen hin.

Durch die Copolymerisation mit *tert*-Butylmethacrylat (*t*BMA) und MTSHEMA konnte hochverzweigtes Poly(*tert*-butylmethacrylat) synthetisiert werden. Die Verseifung dieser Polymere ergab verzweigte Polymethacrylsäure, deren Synthese bisher nicht möglich war.

1 Einleitung

1.1 Verzweigte Moleküle

1.1.1 Einteilung verzweigter Strukturen

Seit den Anfängen der Polymerchemie üben verzweigte Makromoleküle einen besonderen Reiz auf die Forscher aus. War früher die Synthese linearer Riesenmoleküle eine besondere Herausforderung, können heute durch den Einsatz kontrollierter Polymerisationstechniken gezielt Verzweigungen in ein Makromolekül eingebaut und damit die unterschiedlichsten Topologien realisiert werden.

Je nach Molekülarchitektur kann man vier Klassen verzweigter Polymere unterscheiden²⁻⁴: zentral oder dezentral verzweigte Moleküle mit oder ohne Folgeverzweigungen. Stern-Moleküle⁵⁻¹⁹ sind zentral verzweigte Moleküle ohne Folgeverzweigung; Dendrimere dagegen zentral folgeverzweigte. Kämmen²⁰⁻²² sind dezentral ohne Folgeverzweigungen aufgebaut, statistisch verzweigte und hyperverzweigte sowie baumartige Kammpolymer (arborescent graft polymers)²³⁻²⁹ dezentral mit Folgeverzweigung. Bei Sternen ist idealiter nur ein Verzweigungspunkt D pro Molekül enthalten, und die Moleküle unterscheiden sich nur in der Länge und der Anzahl der linearen Arme. Dendrimere³⁰⁻³⁹ sind völlig regelmäßig aufgebaut, wobei die Anzahl an Verzweigungspunkten dem Polymerisationsgrad entspricht; sie heben sich bei durch die der Funktionalität der Verzweigungspunkte und der Zahl der Generationen voneinander ab.

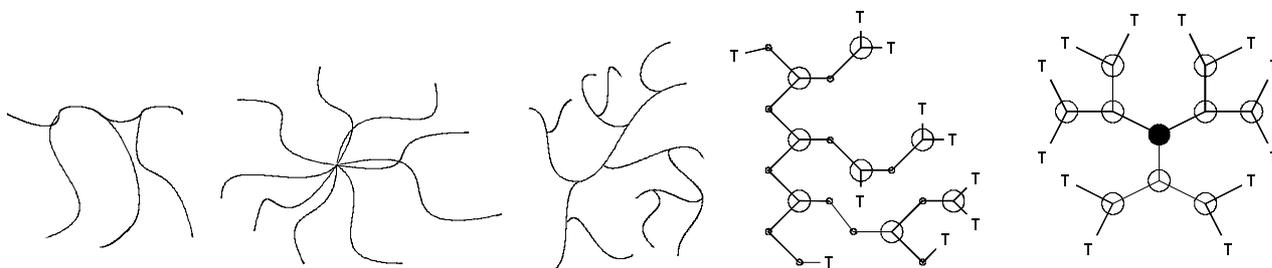


Fig. 1.1-1: Verschiedene verzweigte Strukturen. Von links nach rechts: Kamm-, Stern-, statistisch verzweigtes-, hyperverzweigtes Polymer und Dendrimer. Beim Dendrimer und dem hyperverzweigtes Polymer sind Endgruppen mit T ("terminal unit"); Verzweigungspunkte (D "dendritic") mit \circ , lineare Einheiten L mit \circ und der Kern des Dendrimers mit \bullet skizziert.

Hochverzweigte Strukturen treten auch in der Natur auf. So konnten Erlander und French⁴⁰ sowie Burchard et al.⁴¹⁻⁴³ experimentell zeigen, dass das Amylopektin aus einer statistischen Abfolge von 1,4- und 1,4,6-verknüpften α -D-Glucopyranosemolekülen in einem Verhältnis von etwa 20:1 besteht.

Die theoretische Behandlung verzweigter Polymere stellte schon immer ein attraktives Forschungsgebiet dar. So gehen die ersten theoretischen Ansätze zur Beschreibung der Molekulargewichtsverteilung (MGV) und des Verhaltens in Lösung auf G. V. Schulz⁴⁴, Flory⁴⁵, Stockmayer und Zimm⁴⁶ zurück, wobei eine Vielzahl dieser Theorien erst in den letzten Jahren durch Fortschritte in der Synthese und Polymeranalytik experimentell bestätigt werden konnten. Die statistische Behandlung

verzweigter Systeme durch Gordon et al.^{47,48} und anderer^{49,50} stützte sich auf die Graphentheorie, die eine Beschreibung der Abfolge von Verzweigungen baumartiger Strukturen wiedergibt. Auf dendritische Modelle wurde die Kaskadentheorie⁵¹ angewendet, die auch eine statistische Deutung netzwerkbildender Vorgänge erlaubt.

Als Kaskadenpolymere³⁸ werden Dendrimere, hyperverzweigte "arborescent graft" und langkettenverzweigte Polymere zusammengefasst (vgl. Fig. 1.1-1). Diese Gruppe besitzt eine mit dem Polymerisationsgrad ansteigende Anzahl von Endgruppen T , die durch L lineare Einheiten verbunden sind können, wobei im Grenzfall einer dendritischen Struktur eine exponentielle Beziehung zwischen Polymerisationsgrad und Zahl der Endgruppen besteht. Je nach dem Einbauverhältnis von linearen und verzweigten Einheiten unterscheidet man zwischen Dendrimeren, hyperverzweigten und statistisch verzweigten Polymeren, vgl. Fig. 1.1-1.

1.1.2 Dendrimere

Ein Dendrimer besteht aus einem zentralen Kern (Core), Ästen mit definierter Länge, welche die symmetrisch verteilten Verzweigungspunkte miteinander verbinden und den endständigen reaktiven Gruppen T . Dendrimere zeichnen sich durch eine perfekt verzweigte Struktur mit radialer Symmetrie aus, die sich in einer annähernd monodispersen Molekulargewichtsverteilung niederschlägt.⁵² Der regelmäßige Aufbau dieser Moleküle kann durch das Zusammenfügen einzelner vorgefertigter Teile des Zielmoleküls (konvergente Synthesestrategie, nach Fréchet^{32,33}) oder durch generationenweisen Aufbau (divergente Synthesestrategie nach Vögtle⁵³) erreicht werden.³⁶ Trotz des mit der Anzahl der Generationen anwachsenden Syntheseaufwandes, sind Dendrimere ein aktuelles Forschungsgebiet,⁵⁴ da ein reversibler Einschluss von Gast-Molekülen möglich ist und damit Anwendungen im medizinisch-technischen Bereich denkbar sind.⁵⁵⁻⁵⁹ Eine genauere Behandlung dieser Thematik würde den Rahmen sprengen, es sei daher auf die reichhaltige Literatur über dieses Thema verwiesen.^{30-39,60}

Als wichtigster Parameter zur Beschreibung der Topologie hochverzweigter Strukturen hat sich der Verzweigungsgrad DB – vom englischen *degree of branching* – durchgesetzt, dessen Definition von Hawker et al.⁶¹ und Kim⁶² vorgeschlagenen und von Hölter et al.⁶³ und Yan et al.⁶⁴ modifiziert worden ist. Für ein Molekül gilt

$$DB = \frac{D + T - 1}{D + T + L - 1} \quad (1.1-1)$$

Ein Dendrimer besitzt wegen $D = T$ und $L = 0$ einen Verzweigungsgrad $DB = 1$, während für ein lineares Polymer ($D = 0$, $T = 1$) der Verzweigungsgrad Null ist. Da jede lineare Kette eine Initiator- und eine Endgruppe trägt (Initiatoreinheit wird in (1.1-1) nicht gezählt), führt die Anlagerung eines trifunktionellen Verzweigungspunktes zu einer Zunahme von T und D um jeweils eins. Mit der Beziehung $D = T - 1$ (nach Ref.⁶⁵) folgt

$$\overline{DB} = \frac{2D}{2D + L} \quad (1.1-2)$$

Hierbei sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Summe über aller im Polymer vorhandenen Einheiten ($D + T + L$) eine Kern- oder Initiatorgruppe nicht mit einschließt. Der Verzweigungsgrad \overline{DB} kann somit anschaulich als Bruchteil der verzweigten Einheiten eines verzweigten Polymers zu einem perfekten Dendrimer interpretiert werden. Hierbei darf nicht vergessen werden dass $\overline{DB} = 1$ ein notwendiges aber nicht hinreichendes Kriterium für eine Dendrimer darstellt, weil jede beliebige Polymerstruktur, die keine lineare Einheiten aufweist, nach Gleichung (1.1-2) einen Verzweigungsgrad von eins besitzt.⁶⁶

1.1.3 Hyperverzweigte Polymere

Hyperverzweigte Polymere besitzen eine statistisch verzweigte Struktur (vgl. Fig. 1.1-1) und weisen eine hohe Uneinheitlichkeit bezüglich der Struktur und der Molekulargewichtsverteilung auf. Da diese Makromoleküle durch eine einfache Synthese hergestellt werden können, bieten sich hyperverzweigte Polymere als leichter zugängliche (und preiswertere!) Alternative zu dendritischen Strukturen an.

Die meisten hyperverzweigten Polymere werden durch Polykondensation eines AB_r -Monomers dargestellt. Da die Chemie des Monomers nur Reaktionen zwischen A-Gruppe und B-Gruppe zulässt, wird ein lösliches unvernetztes Polymer erhalten. Obwohl Flory^{45,67} die theoretischen Grundlagen erstmals 1953 beschrieb, wurden hyperverzweigte Polymere wahrscheinlich schon 100 Jahre zuvor zufällig hergestellt. So beschreibt Märker⁶⁸ im Jahre 1865 bei der Reaktion von Benzylchlorid mit einer Zink-Natrium Legierung einen "harzigen, nicht unzersetzt destillierenden Körper" hergestellt zu haben. "Die Eigenschaften dieses Körpers laden ..." nach den Ergebnissen von Zincke¹ aus dem Jahre 1869, "... wenig zur genaueren Untersuchung ein. Er ist in kaltem und heissen Alkohol so gut wie unlöslich, in Aether schwer löslich, leichter in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; aus keinem der Lösungsmittel lässt er sich anders als amorph enthalten." Diese Eigenschaften und die von Zincke geäußerte Hypothese, dass "dieser Körper möglicherweise ein polymeres Stilben" sei, lassen mit heutigem Wissen den Schluss zu, dass die Synthese von "hyperverzweigten" Polymeren bereits im 19. Jahrhundert durch eine Friedel-Crafts⁶⁹ analoge elektrophile Substitution gelang.⁷⁰⁻⁷²

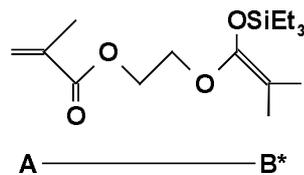
Zwar wurde die erste gezielte Synthese von "hyperverzweigten" aliphatischen Polyestern im Jahre 1972 von Baker und Walbridge⁷³ in einem Patent beschrieben, doch gewannen hochverzweigte Strukturen erst nach den Veröffentlichungen von Kim und Webster⁷⁴⁻⁷⁶ in der letzten Dekade des vergangenen Jahrhunderts die große Aufmerksamkeit, die ihnen heute zuteil wird.⁷⁷⁻⁸⁴

Eine weitere Strategie, die den Zugang zu hyperverzweigten Vinylpolymeren ermöglicht, stellt die Selbstkondensierende Vinylpolymerisation (SCVP) dar, die von Fréchet et al.⁸⁵⁻⁸⁷ 1995 entwickelt wurde. Auch diesem Ansatz gingen diverse "beinahe" Entdeckungen voraus: So fanden Kennedy und Frisch⁸⁸ bei dem Versuch, ω -Styrylpoly(isobutylen) unter Verwendung eines *m-p*- (Chlormethyl)styrols als Initiator und Aluminiumalkylen/Wasser als Cointiator herzustellen, deutlich weniger als die erwarteten 100 % Vinylgruppen im Produkt und schlossen auf eine Copolymerisation

der Vinylgruppe des "Initiators" mit Isobutylen als "schädliche" Nebenreaktion. In einem ähnlichen Experiment beobachtete Nuyken et al.⁸⁹ die Bildung löslicher Polymere mit hohem Molekulargewicht und breiter Verteilung und folgerte, dass die Polymerisation zu verzweigten Copolymeren stattgefunden hat. Diese Resultate lassen den Schluss zu, dass *p*-(Chlormethyl)styrol sowohl als kationische *Initiator* als auch als *Monomer* fungiert hat. Dieser SCVP-Mechanismus beinhaltet die Reaktion eines AB*-Monomers mit sich selbst, wobei eine B*-Gruppe die Polymerisation einer Doppelbindung A initiieren kann.

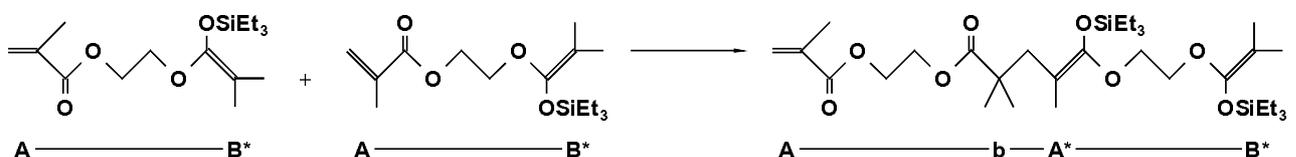
Die unterschiedlichen reaktiven Gruppen der SCVP können nach folgender Nomenklatur⁹⁰ übersichtlich bezeichnet werden. Großbuchstaben werden für aktive Zentren verwendet (A, A* und B*), wobei die Doppelbindung mit A bezeichnet wird. Gruppen, welche die Polymerisation einer Doppelbindung initiieren können mit einem Stern (A* und B*) gekennzeichnet; Kleinbuchstaben stehen für bereits reagierte, inaktive Zentren (a und b).

Ein Beispiel für ein AB*-Monomer, welches durch eine Gruppenübertragungspolymerisation (GTP) polymerisiert werden kann, stellt das in der Arbeit verwendete 2-[(2-Methyl-1-triethylsiloxy-1-propenyl)oxy]ethyl-methacrylat (MTSHEMA) dar.⁹¹⁻⁹⁶



Schema 1.1-1: Das verwendete AB*-Monomer 2-[(2-Methyl-1-triethylsiloxy-1-propenyl)oxy]ethyl-methacrylat (MTSHEMA)

Das Kettenwachstum erfolgt durch Anlagerung der durch nucleophile Katalysatoren aktivierten B*-Gruppe an die Methacryloyl-Gruppe (A) eines zweiten Moleküls⁹⁷⁻¹⁰² unter Bildung eines neuen propagierenden Zentrums A*. Das gebildete Dimer (vgl. Schema 1.1-2) besitzt damit zwei aktive Gruppen (A* und B*) und eine Doppelbindung A.

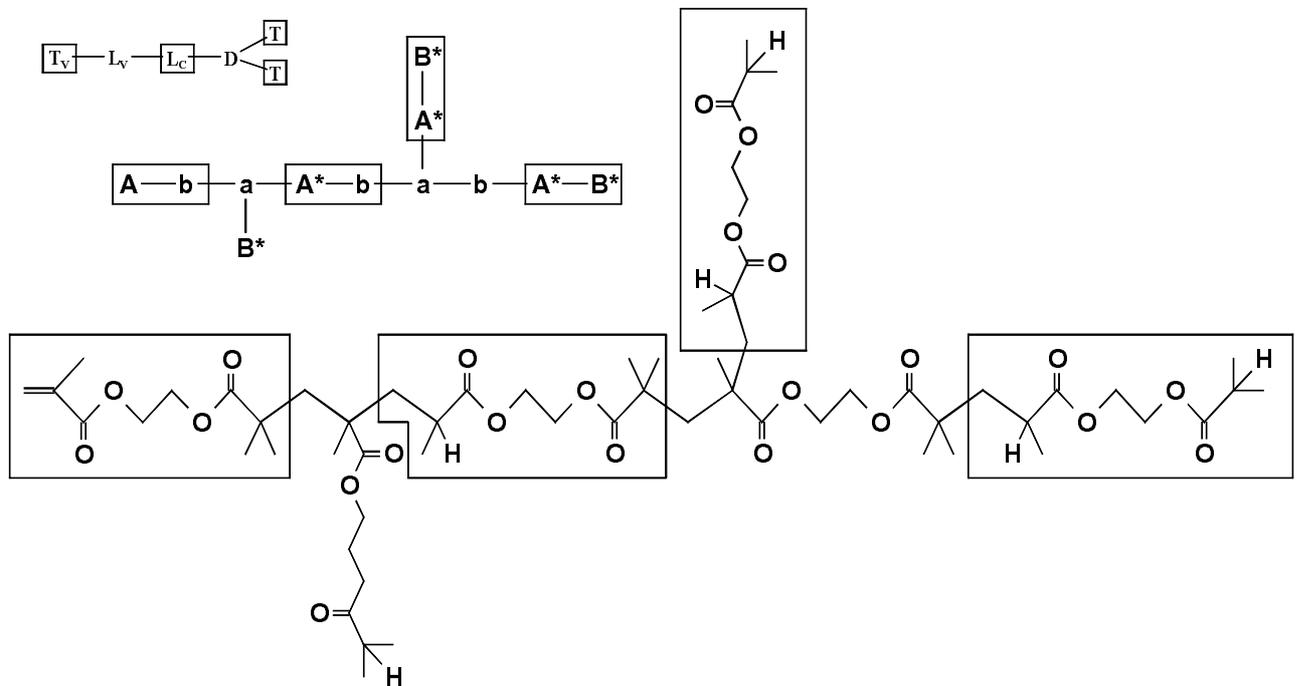


Schema 1.1-2: Dimerisierung von MTSHEMA

Sowohl das initiierende Zentrum B* als auch das propagierende Zentrum A* können in gleicher Weise mit einer anderen Vinylgruppe (Monomer oder Polymer) reagieren, wobei nach und nach eine hochverzweigte Struktur gebildet wird, vgl. Schema 1.1-3.

Neben der Kerneinheit mit Vinylgruppe ($T_v = A-b\sim\sim$) liegen im Polymer vier weitere strukturelle Einheiten, bestehend aus jeweils zwei aktiven Zentren vor: Endgruppen ($T = \sim\sim A^* - B^*$), verzweigte Einheiten ($D = \sim\sim a - b <$) und zwei unterschiedliche lineare Einheiten, wobei eine die Wiederholungseinheit eines Polykondensats ($L_C = \sim\sim A^* - b \sim\sim$) und die andere die

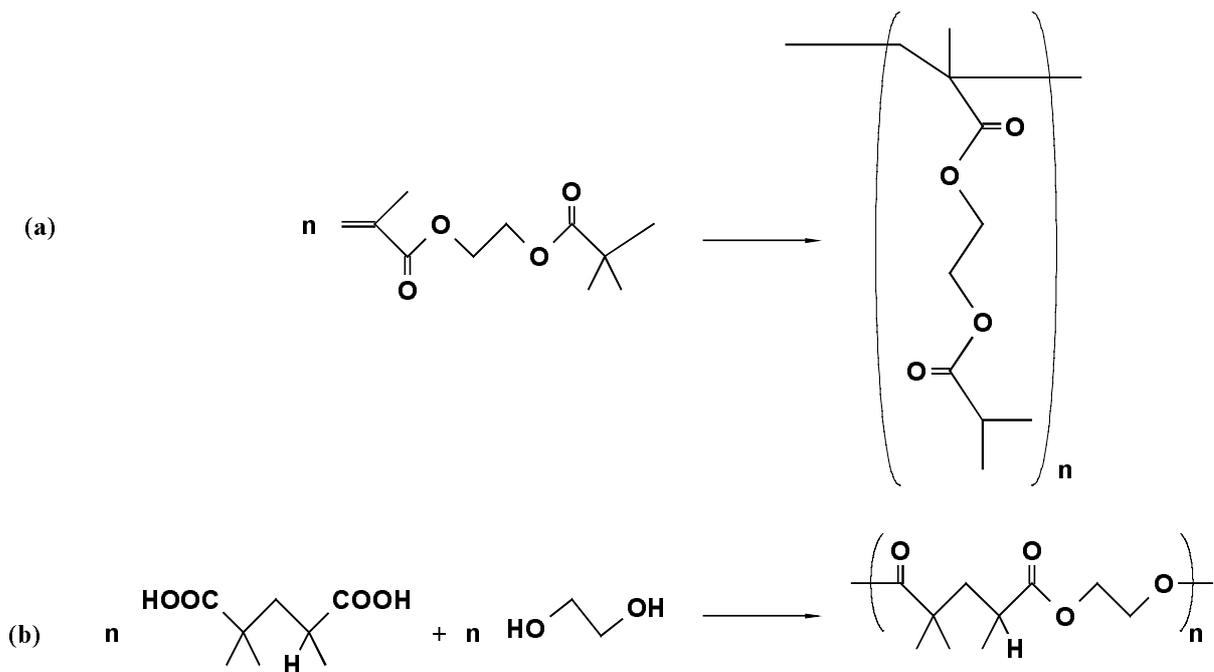
Wiederholungseinheit eines Vinylpolymers ($L_V = \sim a(B^*) \sim$) repräsentiert. In weiteren Polymerisationsschritten nimmt der Anteil an verzweigten Polymere stetig zu und es werden hyperverzweigte Polymere gebildet. Im Idealfall besitzen alle Moleküle genau eine Doppelbindung und die Anzahl an aktiven Zentren entspricht der dem Polymerisationsgrad. Die unterschiedlichen Einheiten sind am Beispiel eines MTSHEMA–Hexamers in Schema 1.1-3 dargestellt.



Schema 1.1-3: Beispiel des verzweigten Hexamers von MTSHEMA nach Abbruch mit Protonen

Beim Vergleich mit Schema 1.1-1 und Schema 1.1-2 fällt auf, dass sämtliche Silylketenacetalgruppen durch Wasserstoffatome ersetzt wurden. Zum einen geschah dies aus Gründen der Übersichtlichkeit, zum andern werden nach Ende des Experiments die aktiven Zentren mit Protonen deaktiviert; Schema 1.1-3 zeigt daher genau das Makromolekül, welches man nach Abbruch der Polymerisation erhält.

Die Existenz von zwei unterschiedlichen linearen Einheiten führt – im Gegensatz zur Kondensation eines AB_2 -Monomers – zu zwei unterschiedlichen linearen Verknüpfungen, die beide in Schema 1.1-4 dargestellt sind. Liegen ausschließlich L_C -Einheiten im Makromolekül vor, so entspricht die Struktur dem Polykondensat aus 2,2,4-Trimethylglutarsäure und Ethylenglycol, während das Vinylpolymer (L_V) aus der Homopolymerisation von 2-(Isobutyryl)ethylmethacrylat (IBHEMA) erhalten werden kann.



Schema 1.1-4: Lineare Vergleichspolymer des MTSHEMA. (a): Vinylpolymer PIBHEMA; (b): Polymer aus der Polykondensation von 2,2,4-Trimethylglutarsäure und Ethylenglykol

Neben der schon beschriebenen GTP, konnte das Prinzip der SCVP bereits erfolgreich auf kationische^{85,86}, kontrolliert radikalische¹⁰³⁻¹¹⁰ und anionisch ringöffnende Polymerisationssysteme¹¹¹⁻¹¹⁴ übertragen werden.

Die Copolykondensation von AB_2 - oder die Copolymerisation von AB^* -Monomeren mit konventionellen Monomeren (AB, bzw. M) besitzt gegenüber einer Homopolymerisation eine Reihe von Vorteilen. Konventionelle Monomere sind meist leichter zugänglich und daher preiswerter als die entsprechenden AB_2 oder AB^* -Verbindungen. Weiterhin können durch das Comonomere weitere funktionelle Gruppen in das Polymer eingebracht und die Polydispersität gegenüber der Homopolymerisation gesenkt werden. Schließlich eröffnet der Einbau von Copolymeren die Möglichkeit, den Verzweigungsgrad \overline{DB} zu kontrollieren, der – bedingt durch den Einbau von weiteren linearen Gruppen – etwas geringer als in der Homopolymerisation sein wird. Da der Effekt des Verzweigungsgrads auf makroskopische Eigenschaften, wie die intrinsische Viskosität oder den Trägheitsradius gering ist¹¹⁵, stellt die Copolymerisation einen ökonomischen Ansatz zur Synthese hochverzweigter Strukturen dar.

Erstaunlicherweise wird die Theorie der Copolymerisation in der Literatur nur wenig behandelt^{116,117}, obwohl ein erster theoretischer Ansatz bereits von Flory⁴⁵ angedeutet wurde. Auch experimentell existieren nur wenige Arbeiten über diesen Aspekt. Neben den bereits erwähnten zufälligen Ergebnissen von Kennedy und Frisch⁸⁸ und Nuyken et al.⁸⁹ wurde kürzlich über die erfolgreiche Durchführung einer kontrolliert radikalischen Copolymerisation von 4-(1-Chlorethyl)styrol mit 4-Methylstyrol¹¹⁸ und Styrol^{103,108}, der kationischen Polymerisation substituierter Styrole mit Isobutylen^{119,120}, der anionischen Ringöffnungspolymerisation von Glycidol mit Propylenoxid¹²¹ und der GTP von MTSHEMA mit Methylmethacrylat berichtet.¹¹⁷

1.1.4 Polymakroinimer und "Arborescent graft"- und statistisch verzweigte Polymere

Bei der Synthese eines *statistisch verzweigten* Polymers (Fig. 1.1-1) wird entweder an eine bestehende Primärkette eine weitere Ketten aufgepfropft oder eine Mischung aus monofunktionellen und höherfunktionellen Verbindungen zur Reaktion gebracht¹²². Während die der erste Fall häufiger in der Darstellung von linearen Polymeren als Nebenreaktion auftritt⁴⁴ oder sogar durch den Einsatz spezieller Katalysatoren bei der Olefinpolymerisation unterstützt wird¹²³⁻¹²⁵, kann nach der zweiten Methode die Konzentration an Verzweigungsreagenz nur bis zu einem Grenzwert gesteigert werden, da sich sonst ein unlösliches Netzwerk bildet.

Polymakroinimere und "Arborescent Graft"-Polymere sind topologisch zwischen hyperverzweigten und statistisch verzweigten Polymere einzuordnen und weisen folglich eine strukturelle Ähnlichkeit zu den über SCVCP hergestellten Polymeren auf.

*Polymakroinimere*¹²⁶⁻¹²⁸ werden durch Polymerisation von Makroinimeren hergestellt. Letztere sind heterotelechelische Makromoleküle, die an einem Ende eine polymerisierbare Doppelbindung A und an anderen Ende durch γ lineare Einheiten getrennt eine initiierende Gruppe B* besitzen. Eine Polymerisation dieser Verbindungen erfolgt nach den Prinzipien der SCVP – allerdings muss hierbei beachtet werden, dass die reaktiven Gruppen durch mehrere lineare Einheiten getrennt sind und so der Verzweigungsgrad des Polymakroinimers gesenkt wird.

So führt eine durch 2-Hydroxyethyl- α -bromisobutyrat initiierte radikalische Atom Transfer Polymerisation (ATRP) von *tert*-Butylacrylat zu einem Poly(*tert*-butylacrylat) (PtBA) mit einer Hydroxylgruppe an einem und einer Bromgruppe am anderen Ende der Kette. Die Veresterung der Hydroxylgruppe mit Acrylylchlorid ergibt ein Makroinimer mit einer Doppelbindung und einer Bromgruppe an den Enden, wobei letztere als Initiator in der ATRP agieren kann. Die Selbstkondensierende ATRP dieses Makroinimers führt schließlich zu einem hochverzweigten PtBA, wobei der Verzweigungsgrad über den Polymerisationsgrad des Makroinimers beeinflusst werden kann.^{129,130}

In der Synthese von "Arborescent Graft"-Polymeren^{23-26,131} werden reaktive Gruppen statistisch an den Zinken eines Kammpolymers erzeugt und anschließend mit lebenden Polymerketten gepfropft. Wie die Bildung von Polymakromonomeren hat diese Synthesestrategie den Vorteil, dass durch die Verwendung kontrollierter Polymerisationstechniken eine enge Molekulargewichtsverteilung der Präpolymere erreicht werden kann und niedermolekularen Bestandteile im erhaltenen Polymer umgangen werden können. Allerdings erfordert die Synthese von "Arborescent Graft" Polymeren bedingt durch das wiederholte Ausführen der Pfropfreaktionen einen wesentlich größeren apparativen Aufwand als die Synthese von Polymakroinimeren, die in einer Ein-Topf-Reaktion hergestellt werden können.

1.2 Theorie der Reaktionskinetik, der Molekulargewichtsverteilung und des Verzweigungsgrads für selbstkondensierende Polymerisationen

1.2.1 Vorbemerkung

Wie in Kapitel 1.1.3 bereits dargelegt, können hyperverzweigte Polymer sowohl über Kondensationsreaktionen eines AB_2 -Monomers als auch über die SCVP eines AB^* -Monomers hergestellt werden. Im folgenden Kapitel soll die diesen Reaktionen zugrunde liegende Kinetik kurz angerissen werden, wobei dieser kurze Überblick sich auf die SCVP beschränken wird. Um allerdings die Unterschiede zu der Kondensation eines AB_2 -Moleküls herauszuarbeiten, soll als erstes dieser Ansatz besprochen werden. Hierbei wird folgende Nomenklatur verwendet:

Funktionelle Gruppen, werden mit Buchstaben abgekürzt. Großbuchstaben (A, A^* und B^* in der SCVP, vgl. S. 4 ff., und A und B im Falle eines AB_2 -Monomers) werden für aktive Gruppen des Monomers und des Polymers verwendet, Kleinbuchstaben (a und b) für in das Polymer eingebaute, abreagierte Gruppen. Im Falle der Copolymerisation wird das Comonomer mit M abgekürzt, folglich trägt eine aktive Monomereinheit im Polymer die Bezeichnung M^* , während eine abreagierte Gruppe als m bezeichnet wird.

Strukturelle Einheiten der SCVP (vgl. Fig. 1.1-1) bestehen aus zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen, bei der Copolymerisation stellt das "lineare" Monomer M sowohl eine reaktive Gruppe als auch eine strukturelle Einheit dar.

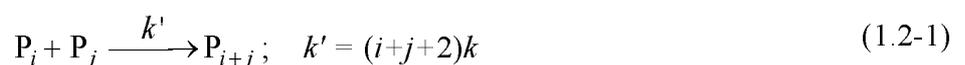
Im Folgenden werden statt der Konzentrationen die Anteile der verschiedenen Spezies diskutiert werden. Anteile errechnen sich aus dem Verhältnis der Konzentration an einem beliebigen Zeitpunkt zur Anfangskonzentration und werden durch den kursiv gesetzten Platzhalter der strukturellen Einheiten, bzw. funktionellen Gruppen gekennzeichnet.

Die Berechnung der Verzweigungsgrads und der Kinetik erfolgen unter Ausschluss von Nebenreaktionen und unter der Annahme, dass die Reaktivität keine Funktion des Polymerisationsgrads darstellt. Die Folgen dieser Nebenreaktionen auf den Reaktionsverlauf wird in den Kapiteln 4.1.5 genauer diskutiert werden.

1.2.2 Selbstkondensation eines AB_2 -Monomeren

1.2.2.1 Kinetik und Molekulargewichtsverteilung

Die Molekulargewichtsmittelwerte einer AB_2 -Polykondensation unter der Annahme gleicher Reaktivität der aktiven Zentren wurden bereits von Flory^{45,67} im Jahre 1953 mit statistischen Methoden berechnet, die von Müller et al.⁹⁰ und Beginn et al.¹³² durch einen kinetischen Ansatz bestätigt werden konnten. Ausgehend von dem allgemeinen Reaktionsschema



berechnen sich die Mittelwerte des Polymerisationsgrads bzw. der Polydispersitätsindex zu

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1-2\alpha} = \frac{1}{1-x}, \quad \bar{P}_w = \frac{1-2\alpha^2}{(1-2\alpha)^2} = \frac{1-x^2/2}{(1-x)^2} \quad (1.2-2)$$

und

$$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = \frac{1-2\alpha^2}{1-2\alpha} = \frac{1-x^2/2}{1-x} = \frac{\bar{P}_n^2 + 2\bar{P}_n - 1}{2\bar{P}_n} \approx \bar{P}_n / 2 \quad (\text{für } \bar{P}_n \gg 1). \quad (1.2-3)$$

In diesen Gleichungen repräsentiert x den Umsatz an A-Gruppen, während Flory's "extent of reaction" α dem Umsatz an B-Gruppen entspricht. Die Annäherung an einen Umsatz $x \rightarrow 1$ stellt einen in der Realität nicht beobachtbaren Grenzfall dar, bei dem \bar{P}_n , \bar{P}_w und der Polydispersitätsindex divergieren. Nach der Theorie sollte bei vollständigem Umsatz $x = 1$ genau ein monodisperses Riesenmolekül vorliegen; es ist jedoch fraglich, ob dies jemals experimentell verwirklicht werden kann. Die entsprechende Auftragung des Polymerisationsgrads als Funktion von x findet sich bei der Diskussion der SCVP in Fig. 1.2-1 auf S. 11.

1.2.2.2 Verzweigungsgrad

Tab. 1.2-1: Anteile an strukturellen Einheiten der Selbstkondensation eines AB_2 -Monomers

Struktur	Bezeichnung	Anteil
$AB_2 = I$	Monomer	$(1-x)(1-x/2)^2$
AbB	"Kern", teilweise reagiert	$x(1-x)(1-x/2)$
Ab_2	Kern, vollständig reagiert	$(1-x)x^2/4$
$T = aB_2$	Endgruppe	$x(1-x/2)^2$
$L = abB$	Linear	$x^2(1-x/2)$
$B = ab_2$	Verzweigt	$x^3/4$

Der Verzweigungsgrad wird aus den Anteilen der unterschiedlichen reaktiven Gruppen bestimmt, deren Abhängigkeit vom Umsatz x unabhängig von Yan et al.⁶⁴ und Hölter et al.⁶³ berechnet wurde (Tab. 1.2-1). Mit diesen Ergebnissen ergibt sich der Verzweigungsgrad als Funktion des Umsatzes x zu

$$\overline{DB} = \frac{2ab_2}{1-IM-2A'} = \frac{x^3/2}{1-(1-x)(1+x-x^2/4)} \quad (1.2-4)$$

Im Falle des vollständigen Umsatzes an Monomer wird ein Verzweigungsgrad $\overline{DB}_\infty = 0,5$ erreicht. Die Auftragung der durch Gleichungen (1.2-4) beschriebenen Abhängigkeit von \overline{DB} vom Umsatz x findet sich in Fig. 1.2-2.

1.2.3 Selbstkondensierende Vinylpolymerisation mit identischen Geschwindigkeitskonstanten

1.2.3.1 Kinetik und Molekulargewichtsverteilung

Im Vergleich zur Selbstkondensierenden Polymerisation eines AB_2 -Monomers existieren in der SCVP drei verschiedene reaktive Gruppen. Es handelt sich hierbei um die Vinylgruppe der Kerneinheit A, das initiiierende Zentrum B^* und das sich erst im Laufe der Reaktion bildende propagierende Zentrum A^* . Daher lautet das Reaktionsschema nach Müller et al.⁹⁰



und unterscheidet sich etwas von dem einer AB_2 -Polykondensation (vgl. (1.2-1). Die Mittelwerte des Polymerisationsgrads ergeben sich aus der Lösung des aus (1.2-5) aufgestellten Systems aus Differentialgleichungen zu

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1-x} = -\ln(1-x) = e^\tau \quad \bar{P}_w = \frac{1}{(1-x)^2} = -2\ln(1-x) = e^{2\tau} \quad (1.2-6)$$

und

$$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = \frac{1}{1-x} = e^\tau = \bar{P}_n \quad (1.2-7)$$

wobei der Umsatz an *Vinylgruppen* (nicht *Monomeren!*) x nach einem Zeitgesetz erster Ordnung von der reduzierten Zeit τ abhängt.

$$-\ln(1-x) = kM_0t = \tau \quad \text{mit} \quad \tau = kM_0t \quad (1.2-8)$$

Nach Gleichung (1.2-7) entspricht in der SCVP der Polydispersitätsindex dem Zahlenmittel des Polymerisationsgrads und steigt exponentiell mit der Reaktionszeit an. Der Verlauf der Mittelwerte des Polymerisationsgrads der Selbstkondensierenden AB_2 -Polykondensation und der SCVP in Abhängigkeit des Umsatzes sind in Fig. 1.2-1 dargestellt.

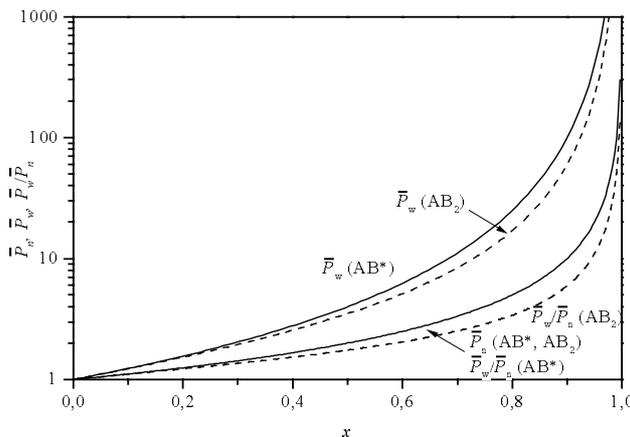


Fig. 1.2-1: Auftragung der Mittelwerte des Molekulargewichts und des Polydispersitätsindex in Abhängigkeit vom Umsatz x an Doppelbindungen für SCVP (—) und AB_2 -Kondensation (---)

Die Breite der Molekulargewichtsverteilung kann anschaulich so gedeutet werden, dass die Gesamtgeschwindigkeit der Addition zur Anzahl der aktiven Zentren und damit dem Polymerisationsgrad proportional ist. Das Wachstum verläuft somit nach einem "kapitalistischen" Motto: Große Polymere wachsen auf Kosten der Kleineren. Für eine engere Molekulargewichtsverteilung muss die Gesamtgeschwindigkeit des Wachstums aller Makromoleküle möglichst identisch sein; dies kann zum Beispiel durch die Verwendung von Initiator-molekülen (vgl. Kap. 1.2.5) realisiert werden.

In beiden Systemen können hohe Polymerisationsgrade nur bei sehr hohen Umsätzen erreicht werden. Hierbei ist die Molekulargewichtsverteilung einer AB_2 -Polykondensation bei gegebenem Umsatz nur halb so breit ist, wie in einer SCVP. Im Grenzfall $x \rightarrow 1$ kann keine Unterscheidung zwischen beiden Systemen getroffen werden, da in beiden Fällen der Polymerisationsgrad als auch der Polydispersitätsindex divergieren.

1.2.3.2 Verzweigungsgrad

Auch im Falle der SCVP erfolgt die Berechnung des Verzweigungsgrads aus den Anteilen an verschiedenen Zentren, deren Abhängigkeit vom Umsatz an Vinylgruppen von Yan et al.⁶⁴ berechnet wurde und in Tab. 1.2-2 aufgeführt ist.

Tab. 1.2-2: Strukturelle Einheiten, funktionelle Gruppen und deren Anteile in der Selbstkondensierenden Vinyl-Polymerisation (nach Yan et al.⁶⁴)

Einheit	Typ	Anteil	Anteil bei $x = 1$
$I = (AB^*)$	AB*-Monomer	$(1-x)e^{-x} = A \cdot B^*$	0
A	Vinylgruppe	$1-x$	0
$A' = A - M$	Vinylgruppe im Polymer	$(1-x)(1-e^{-x}) = (1-x)(1-B^*)$	0
a	reagierte A* Gruppe	$x-1+e^{-x} = x-b = x-A^*$	$e^{-1} = 0,368$
A^*	propagierende Gruppe	$1-e^{-x} = 1-B^* = b$	$1-e^{-1} = 0,632$
b	reagierte B* Gruppe	$1-e^{-x} = 1-B^* = A^*$	$1-e^{-1} = 0,632$
B^*	initiiierende Gruppe	$e^{-x} = 1-b$	$e^{-1} = 0,368$
$(B^*)' = B^* - I$	initiiierende Gruppe im Polymer	$x e^{-x} = x B^*$	$e^{-1} = 0,368$
$L_c = (A^*b)$	linear ("Polyester"-Typ)	$(1-e^{-x})^2 = A^* \cdot b$	$(1-e^{-1})^2 = 0,400$
$L_v = (aB^*)$	linear ("Vinyl"-Typ)	$e^{-x}(x-1+e^{-x}) = a \cdot B^*$	$e^{-2} = 0,135$
$T = (A^*B^*)$	Endgruppe	$e^{-x}(1-e^{-x}) = A^* \cdot B^*$	$e^{-1}(1-e^{-1}) = 0,233$
$D = (ab)$	Verzweigungspunkt	$(x-1+e^{-x})(1-e^{-x}) = a \cdot b$	$e^{-1}(1-e^{-1}) = 0,233$

Einsetzen der Ergebnisse aus Tab. 1.2-2 die Definition des Verzweigungsgrads (vgl. (1.1-2)) ergibt

$$\overline{DB} = \frac{2(1-e^{-x})(x-1+e^{-x})}{1-(1-x)(2-e^{-x})} \quad (1.2-9)$$

bzw. für den Grenzfall des vollständigen Umsatzes an Doppelbindungen ($x = 1$)

$$\overline{DB}_\infty = 2e^{-1}(1-e^{-1}) \approx 0,465 \quad (1.2-10)$$

In Fig. 1.2-2 ist der Verzweigungsgrad \overline{DB} in Abhängigkeit des Umsatzes an Vinylgruppen x dargestellt und mit dem im vorangehenden Kapitel beschriebenen Ergebnissen einer AB_2 -Polykondensation verglichen (vgl. (1.2-4)). Für Umsätze $x < 0,9$ findet man bei der SCVP einen höheren Verzweigungsgrad als in einer AB_2 -Polykondensation; bei vollständigem Umsatz sind die Verhältnisse umgekehrt. Dieses unerwartete Verhalten erklärt sich daraus, dass im Falle der SCVP der Anteil an Endgruppen T ein Maximum bei $x \approx 0,6$ durchläuft, was im Folgenden noch genauer diskutiert werden wird.

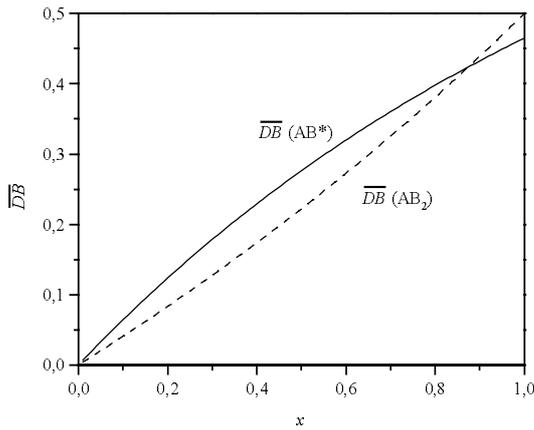


Fig. 1.2-2: Abhängigkeit des Verzweigungsgrads \overline{DB} vom Umsatz für Kondensation eines AB_2 -Monomers und die SCVP (AB^*)

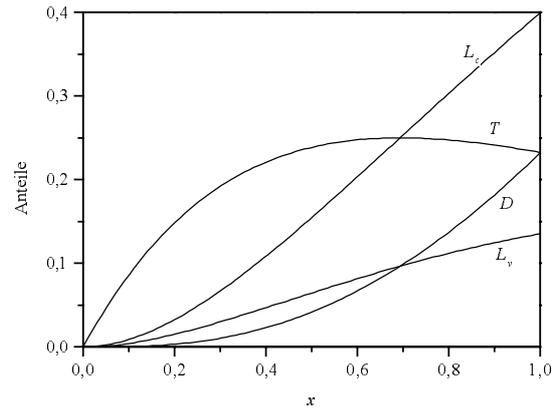
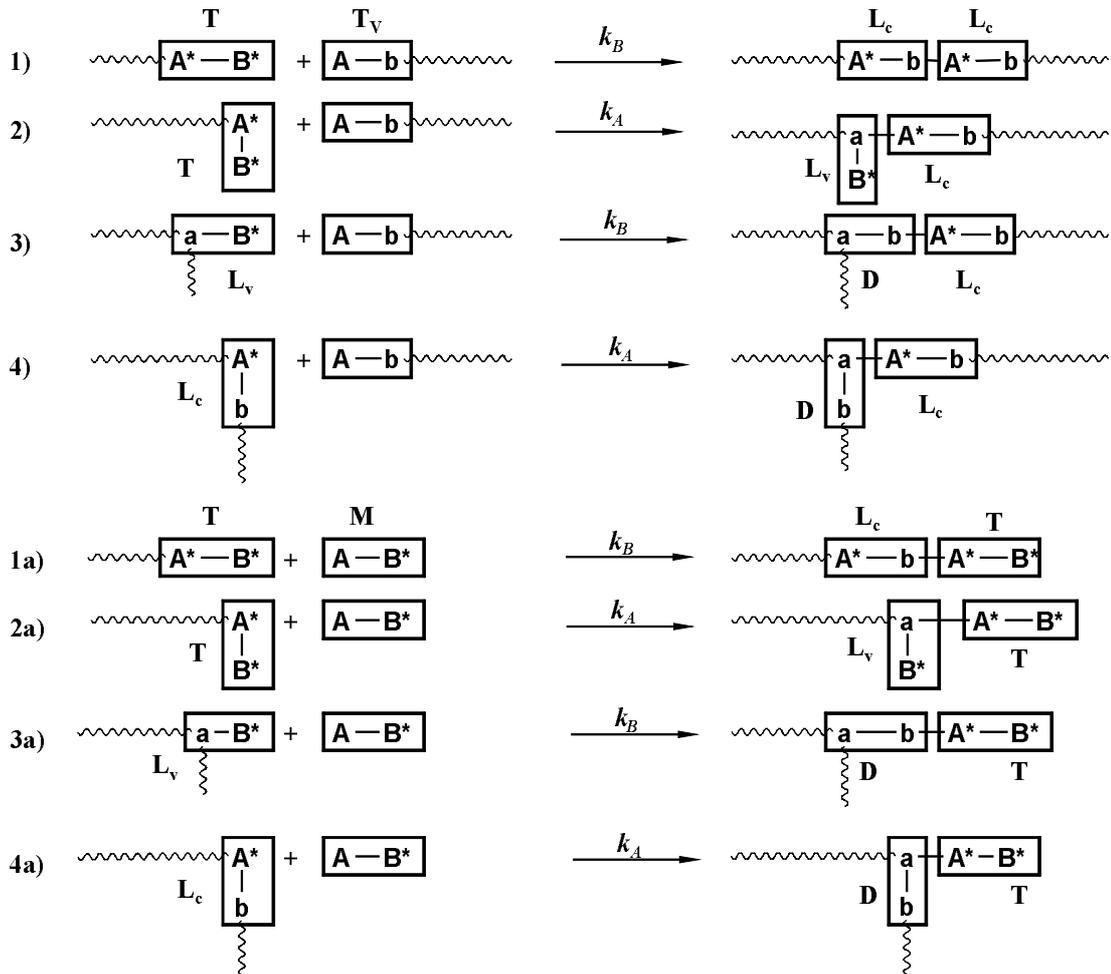


Fig. 1.2-3: Anteile struktureller Einheiten als Funktion des Umsatzes an Vinylgruppen in SCVP (vgl. Tab. 1.2-2)

In Fig. 1.2-3 sind die Anteile der in Schema 1.2-1 dargestellten strukturellen Einheiten als Funktion des Umsatzes an Vinylgruppen aufgetragen. Zu Beginn wächst der Anteil an Endgruppen T am stärksten an, da die Konzentration an AB^* -Molekülen hoch ist und durch Anlagerung an andere Moleküle neue Endgruppen erzeugt werden. Für höhere Umsätze verliert die Reaktion an Bedeutung und bei vollständigem Umsatz liegt der Anteil an Endgruppen mit $T_\infty = 23\%$ an zweiter Stelle.



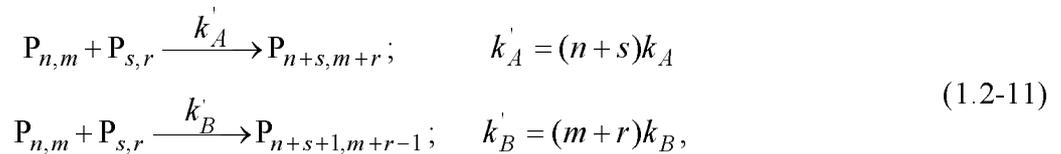
Schema 1.2-1: Mögliche Reaktionen bei der SCVP. Reaktionen 1 und 2 führen zu linearen, Reaktionen 3 und 4 zu verzweigten strukturellen Einheiten

Den ersten Platz unter den strukturellen Einheiten bei vollständigem Umsatz belegt der Anteil an linearen Polykondensat-Einheiten mit $L_{c,\infty} = 40\%$, da diese statistisch am häufigsten gebildet werden. Demgegenüber findet man die linearen Vinyl-Einheiten am seltensten; der Anteil der ausschließlich durch Angriff der Doppelbindung auf ein A*-Gruppe entstehenden Einheit beträgt $L_{v,\infty} = 13\%$. Da Verzweigungspunkte nur aus bereits vorgefertigten linearen Einheiten entstehen können; kann D erst für höhere Umsätze an Bedeutung gewinnen, wobei für $x = 1$ $D_\infty = T_\infty = 23\%$ gilt.

1.2.4 Selbstkondensierende Vinylpolymerisation bei nicht identischen Geschwindigkeitskonstanten

1.2.4.1 Kinetik und Molekulargewichtsverteilung

Im Gegensatz zu den Problemen des vorangehenden Kapitels kann für den allgemeinen Fall $r = k_A/k_B \neq 1$ die Molekulargewichtsverteilung nicht mehr analytisch gelöst werden. Es ergibt sich aus der Lösung des kinetischen Schemas nach Müller et al.⁹⁰



die in Fig. 1.2-4 dargestellte Auftragung des Umsatzes in Abhängigkeit der reduzierten Zeit τ'

$$\tau' = k_B I_0 t = \int_0^x \frac{du}{r(1-u) + (1-r)e^{-u}}. \quad (1.2-12)$$

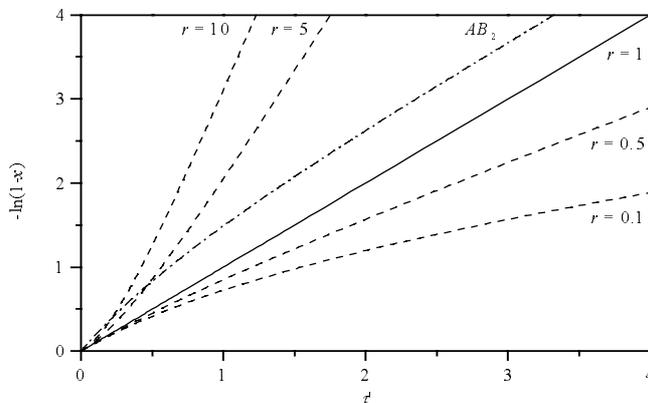


Fig. 1.2-4: Auftragung des Umsatzes an Vinyl-Gruppen x in Abhängigkeit der reduzierten Zeit $\tau' = k_B I_0 t$ für verschieden Reaktivitätsverhältnisse $r = k_A/k_B$ (- - -).

Zum Vergleich SCVP mit $r = 1$ (—) und Polykondensation eines AB_2 -Monomeren (- · -)

Wie in Fig. 1.2-4 zu erkennen, zeigen für $r > 1$ (d. h. $k_A > k_B$) die Auftragungen ein Aufwärtskrümmung. Hier erfolgt das Kettenwachstum im wesentlichen durch propagierende A*-Zentren, welche erst im Laufe der Reaktion aus B*-Gruppen gebildet werden. Dieser Fall weist Ähnlichkeiten zu einer lebenden Polymerisation mit Induktionsperiode auf, das erhaltene Polymer besteht hauptsächlich aus Vinyl-analogen Einheiten.

Für den umgehrten Fall $r < 1$ (d. h. $k_A < k_B$) zeigt Fig. 1.2-4 eine Abwärtskrümmung bei höheren Reaktionszeiten. Die Konzentration an initiiierenden B*-Zentren sinkt stetig, da diese Zentren durch das Kettenwachstum aufgebraucht werden, jedoch durch keine Reaktion nachgebildet werden können. Im Grenzfall $r = 0$ wird das lineare Polykondensat-Analogon erzeugt, bei dem keine L_V -Einheiten in der Kette vorliegen. Dieser Grenzfall unterscheidet sich von dem Fall $r \gg 1$; hier kann

die Konzentration an A*-Einheiten in der Ketten niemals Null werden, da z. B. die Reaktion zweier Dimere unweigerlich zu einer neu gebildeten A*-Einheit führt (vgl. Schema 1.1-2).

Das Zahlenmittel des Polymerisationsgrads hängt nicht von dem Reaktivitätsverhältnis r ab. Allerdings ist die zeitliche Entwicklung des Polymerisationsgrads eine Funktion des Reaktivitätsverhältnisses r (vgl. Fig. 1.2-5); der Einfluss von r auf die Polydispersität wird in Fig. 1.2-6 skizziert.

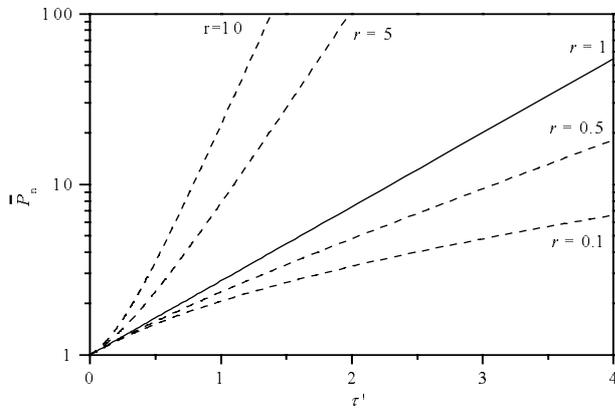


Fig. 1.2-5: Halblogarithmische Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads \bar{P}_n in Abhängigkeit der reduzierten Zeit τ' für unterschiedliche $r = k_A/k_B$ (- - -); zum Vergleich SCVP mit $r = 1$ (—)

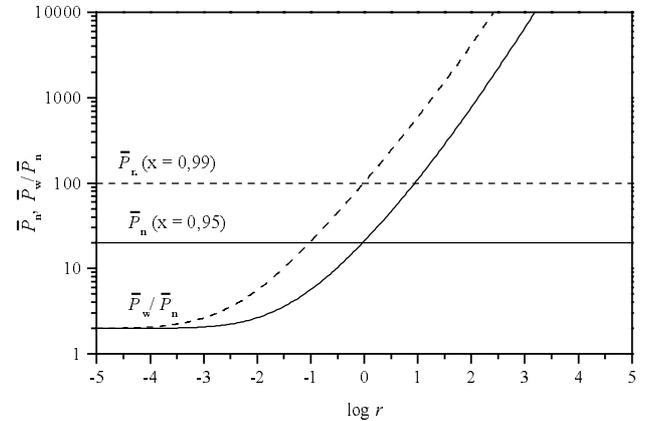


Fig. 1.2-6: Abhängigkeit des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads \bar{P}_n und dem Polydispersitätsindex \bar{P}_w/\bar{P}_n von $r = k_A/k_B$ bei gegebenem Umsatz $x = 0,95$ (—) und $x = 0,99$ (- - -)

Bei gegebenem Umsatz und \bar{P}_n wächst der Polydispersitätsindex mit steigendem r stark an. Für den Grenzfall $r > 1$ ergeben sich hohe Werte für den Polydispersitätsindex, die zum Teil sogar das Zahlenmittel \bar{P}_n übertreffen können. Für den anderen Grenzfall $r = 0$ liegt eine klassische, durch die Schulz-Flory-Verteilung beschreibbare Stufenreaktion vor und es gilt $\bar{P}_w/\bar{P}_n = 2$.

1.2.4.2 Verzweigungsgrad

Da die Berechnung der Anteile der verschiedenen funktionellen Gruppen und strukturellen Einheiten im Fall nicht identischer Geschwindigkeitskonstanten nicht mehr analytisch erfolgen kann, sei auf eine Erörterung des Lösungswegs verzichtet und direkt zur Diskussion der von Yan et al.⁶⁴ berechneten Ergebnisse übergegangen, die in Tab. 1.2-3 dargestellt sind.

Tab. 1.2-3: Strukturelle Einheiten und funktionelle Gruppen und deren Anteile in der Selbstkondensierenden Vinyl-Polymerisation (nach Yan et al. ⁶⁴)

Einheit	Typ	Anteil	Anteil bei $x = 1$
$I = (AB^*)$	AB*-Monomer	$(1-x)e^{-x} = A \cdot B^*$	0
$L_c = (A^*b)$	linear („Polyester“-Typ)	$(1-e^{-x})^2 = A^* \cdot b$	$(1-e^{-1})^2 = 0,400$
$L_v = (aB^*)$	linear (Vinyl Typ)	$e^{-x}(x-1+e^{-x}) = a \cdot B^*$	$e^{-2} = 0,135$
$T = (A^*B^*)$	Endgruppe	$e^{-x}(1-e^{-x}) = A^* \cdot B^*$	$e^{-1}(1-e^{-1}) = 0,233$
$D = (ab)$	Verzweigungspunkt	$(x-1+e^{-x})(1-e^{-x}) = a \cdot b$	$e^{-1}(1-e^{-1}) = 0,233$

Der Verzweigungsgrad als Funktion des Umsatzes und des Reaktivitätsverhältnisses zeigt Fig. 1.2-7.

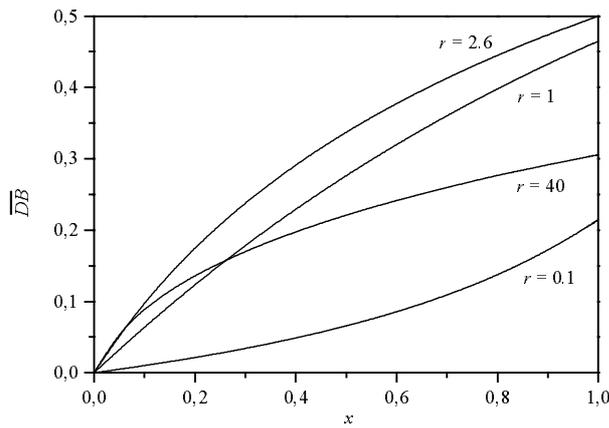


Fig. 1.2-7: Abhängigkeit des Verzweigungsgrads \overline{DB} vom Umsatz x bei verschiedenen Reaktivitätsverhältnissen r

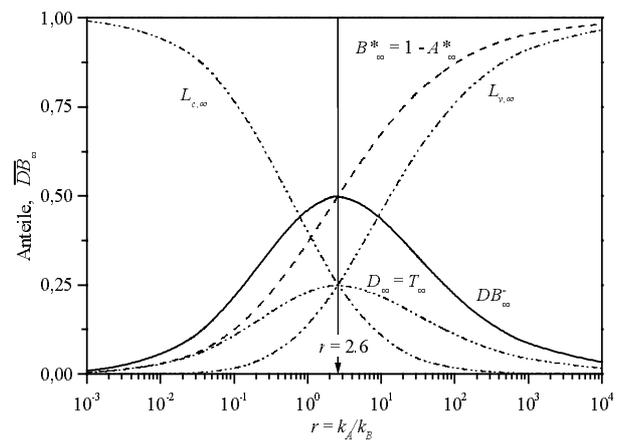


Fig. 1.2-8: Auftragung der Anteile an strukturellen Einheiten und des Verzweigungsgrads \overline{DB} als Funktion des Reaktivitätsverhältnisses r bei vollständigem Umsatz an Vinylgruppen

Der Verzweigungsgrad \overline{DB} steigt für sämtliche Reaktivitätsverhältnisse r monoton mit dem Umsatz an Vinylgruppen x an (vgl. Fig. 1.2-7). Unterschiede in der Reaktivität der aktiven Zentren schlagen sich allerdings im Verlauf der Kurve und auf den bei vollständigem Umsatz erreichbaren Verzweigungsgrad \overline{DB}_∞ nieder. Der maximal Verzweigungsgrad $\overline{DB}_\infty = 0,5$ findet sich nicht – wie man intuitiv annehmen möchte – bei $r = 1$ sondern wird für ein Reaktivitätsverhältnis $r \approx 2,6$ erreicht. Dieses Verhalten unterscheidet sich deutlich von dem einer AB_2 -Polykondensation, da im Falle einer sehr viel größeren Reaktivität der linearen Einheiten gegenüber den terminalen Einheiten bei vollständigem Umsatz ein Verzweigungsgrad von $\overline{DB} = 1$ erreicht werden kann.¹³³

Die Abhängigkeit der Anteile der unterschiedlichen strukturellen Einheiten als Funktion des Reaktivitätsverhältnisse r bei vollständigem Umsatz an Vinylgruppen ist in Fig. 1.2-8 dargestellt. Bei vollständigem Umsatz nimmt der Anteil linearen Einheiten $L_{c,\infty}$ mit zunehmenden r stetig ab, während der Anteil an L_V -Einheiten ansteigt. Der Anteil an Endgruppen T und Verzweigungspunkten D_∞ erreicht bei $r \approx 2,6$ ein Maximum ($D_\infty = T_\infty = 0,5$); hier ist der Anteil beider linearen Einheiten gleich groß ($L_{c,\infty} = L_{V,\infty} = 0,25$) und es wird der maximal mögliche Verzweigungsgrad $\overline{DB}_\infty = 0,5$ erreicht.

Für Reaktivitätsverhältnisse r , die sich von $r \approx 2,6$ stark unterscheiden, werden lineare Einheiten auf Kosten der Verzweigungspunkte und Endgruppen gebildet. Die Bedingung für den maximalen Verzweigungsgrad ($L_V = L_C$) kann nicht bei $r = 1$ erfüllt werden, da hier L_V -Einheiten durch Reaktion mit den Endgruppen T ständig in L_C -Einheiten umgewandelt werden und damit $L_C = 3L_V$ gilt. Bei einem Verhältnis $r \approx 2,6$ korrigiert das System diese "ungünstige" Statistik von selbst, es gilt $L_C = L_V$ und der maximal mögliche Verzweigungsgrad $\overline{DB}_\infty = 0,5$ wird erreicht.

Im Grenzfall $r = 0$ entsteht ein lineares Polymer ($\overline{DB}_\infty = 0$), mit der Struktur eines Polykondensats. Für $r \rightarrow \infty$ bildet sich jedoch nicht das analoge Vinylpolymer, da die Anzahl der eingebauten A^* -Gruppen nie null werden kann: Reagiert ein A^* -Gruppe eines Dimers mit einer Vinylgruppe eines zweiten Dimers, so entsteht aus der Doppelbindung eine neue propagierende A^* -Gruppe, die nur durch Anlagerung einer weiteren Vinylgruppe zu einem Verzweigungspunkt D werden kann. Der

Verzweigungsgrad DB nimmt folglich für $r \gg 1$ langsamer ab als für $r \ll 1$ (vgl. Fig. 1.2-8); nur für den nicht idealen Fall, dass die Vinylgruppen des Monomers schneller reagieren als die Vinylgruppen des Polymers gilt dies nicht mehr.

Das Reaktivitätsverhältnis r kann mit Hilfe von Tab. 1.2-3 und Gleichung (1.2-13) in Abhängigkeit der Anteile an reaktiven Gruppen A^* oder B^* ausgedrückt werden.

$$r = \frac{1 - x - B^*}{1 + \ln B^* - B^*}, \quad \text{bzw. für } x = 1 \quad r_\infty = \frac{B^*_\infty}{B^*_\infty - \ln B^*_\infty - 1} \quad (1.2-13)$$

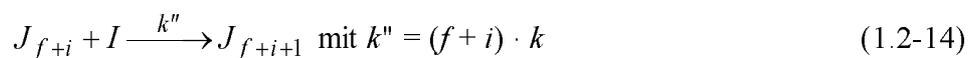
Kann der Anteil an A^* oder B^* -Gruppen ermittelt werden, so ermöglicht Gleichung (1.2-13) die Berechnung von r für ein ideales System; dies erlaubt unter Verwendung von Fig. 1.2-8 Rückschlüsse auf den Verzweigungsgrad \overline{DB} .

1.2.5 Selbstkondensierende Vinylpolymerisation in Gegenwart von Initiator-molekülen

1.2.5.1 Kinetik und Molekulargewichtsverteilung

Wie bereits gezeigt, zeichnet sich die SCVP durch eine breite Verteilung aus. Die hohe Uneinheitlichkeit ist für Applikationen störend, in denen ein hyperverzweigtes Polymer als einfach zugänglicher Ersatz eines Dendrimers verwendet wird. Die Breite der Verteilung wird durch Kopplung Makromoleküle unterschiedlicher Polymerisationsgrade verursacht; die Unterdrückung dieser Reaktion sollte den Polydispersitätsindex senken. Dies kann erreicht werden, indem ein f -funktionales Kern-Molekül J_f , ohne Doppelbindung vorgelegt und zu diesem ein AB^* -Monomer so zugegeben wird, dass seine Konzentration in der Reaktionslösung verschwindend gering bleibt. Mit diesem Semibatch-Verfahren wird eine Kopplung von Makromolekülen ausgeschlossen, da das AB^* -Monomer nur mit Makromolekülen reagieren kann, die vom dem Initiator J_f gestartet wurden.

Nach Radke et al.¹³⁴ führt dies im Fall gleicher Reaktivität der aktiven Zentren zu folgendem kinetischem Schema



mit dem auch das langsame Zutropfen eines AB_2 -Monomers zu einem vorgelegten Initiator beschrieben werden kann.¹³³ Als Lösung des aus (1.2-14) erstellten Gleichungssystem von Differentialgleichungen ergibt sich in Abhängigkeit der reduzierten Zeit τ

$$\begin{aligned} \overline{P}_n &= f(e^\tau - 1) & \overline{P}_n &\approx f e^\tau \\ \overline{P}_w &= 1 + (f+1)(e^\tau - 1) & \text{oder für große } \tau, \text{ bzw. } \overline{P}_n & \quad \overline{P}_w = (f+1)e^\tau \\ \frac{\overline{P}_w}{\overline{P}_n} &= \frac{1}{\overline{P}_n} + \frac{f+1}{f} & \frac{\overline{P}_w}{\overline{P}_n} &= 1 + \frac{1}{f} \end{aligned} \quad (1.2-15)$$

Analoge Ergebnisse erhielten Hanselmann et al.¹³⁵ durch Monte-Carlo Simulation. Der Zusammenhang zwischen Polydispersitätsindex und der Funktionalität des Kerns bei gegebenem Polymerisationsgrad ist in Fig. 1.2-9 wiedergegeben und entspricht für große τ der im Jahre 1939 von Schulz¹³⁶ für die Kopplung polydisperser Makromoleküle hergeleiteten Gleichung.

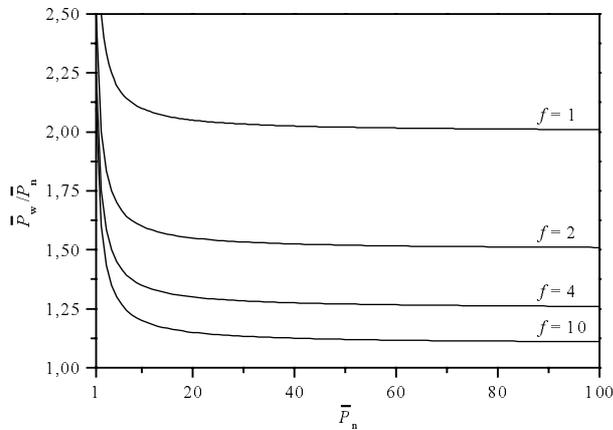


Fig. 1.2-9: Abhängigkeit des Polydispersitätsindex vom Zahlenmittel des Polymerisationsgrad für unterschiedliche Initiatorfunktionalitäten f im Semi-Batch-Verfahren (langsameres Zutropfen)

Selbst bei der Verwendung eines monofunktionalen Initiators ($f=1$) wird der Polydispersitätsindex gegenüber einer Polymerisation im Batch ($\bar{P}_w/\bar{P}_n = \bar{P}_n$) deutlich gemindert. Der Einfluss eines höherfunktionellen Initiators zeigt sich in der Zunahme der Anzahl an aktiven Zentren zu Beginn der Reaktion, die hier geringer ausfällt als in der SCVP. Da die Reaktivität eines Makromoleküls der Anzahl an aktiven Zentren entspricht, werden für große f die Reaktivitätsunterschiede zu Beginn der Reaktion ausgeglichen und somit der Polydispersitätsindex gesenkt.

Wird beispielsweise die Reaktivität des Initiators bei einem Polymerisationsgrad $i=1$ und der Verwendung eines monofunktionalen Initiators ($f=1$) durch die Anlagerung eines AB^* -Monomers verdoppelt (vgl. $A^* + A-B^* \rightarrow a-A^*-B^*$; das Dimer besitzt zwei aktive Zentren, der Initiator eins), so wird die Reaktivität für $f=4$ nur um den Faktor $5/4$, bzw. für $f=10$ um $11/10$ gesteigert.

1.2.5.2 Verzweigungsgrad

Durch die Funktionalität des Initiators wird die Zahl an Endgruppen um f erhöht, was eine Modifikation des Verzweigungsgrad nötig macht.

$$DB = \frac{\text{Anzahl der Verzweigungspunkte} + \text{Anzahl der Endgruppen} - f}{\text{Anzahl aller Einheiten} - f} \quad (1.2-16)$$

Die durch Induktion berechneten Anteile an strukturellen Einheiten betragen bei gegebenem Polymerisationsgrad i nach Radke et al.¹³⁴ und Hölter und Frey¹³³

$$T = \frac{1}{3} \left\{ i + f - \frac{f^3}{(i+f)^2} \right\} \approx \frac{i+f}{3}$$

$$L = \frac{1}{3} \left\{ i + f + \frac{2f^3}{(i+f)^2} - \frac{3f^2}{i+f} \right\} \approx \frac{i+f}{3} \quad (1.2-17)$$

und

$$D = T - f \approx \frac{i-2f}{3}$$

Einsetzen in (1.2-16) ergibt

$$\overline{DB} = \frac{D + T - f}{i - f} = \frac{2D}{2D + L} = \frac{2(i - 2f)}{3(i - f)} \quad (1.2-18)$$

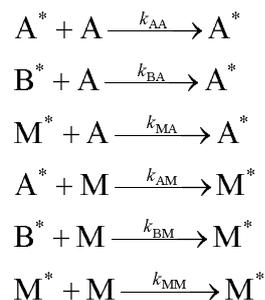
Im Grenzfall hoher Polymerisationsgrade $i \gg 1$ liegt der erreichbare Verzweigungsgrad mit $\overline{DB} \approx 2/3$ über dem der Homopolymerisation von AB_2 bzw. AB^* -Monomeren. Die Gleichungen (1.2-17) zeigen, dass die verschiedenen strukturellen Einheiten in nahezu gleichen Anteilen auftreten. Aus der von Radke et al.¹³⁴ berechneten radialen Verteilung der strukturellen Einheiten kann geschlossen werden, dass in der Nähe des Initiators vorzugsweise verzweigte und lineare Einheiten auftreten, während terminale Einheiten häufiger in der Peripherie des Moleküls zu finden sind. Die Struktur eines im Semibatch in Gegenwart eines Initiators hergestellten hyperverzweigten Polymers, ähnelt somit der Struktur eines Dendrimers wesentlich stärker als der eines „normalen“ hyperverzweigten Polymers.

1.2.6 Selbstkondensierende Vinyl-Copolymerisation bei gleichen Geschwindigkeitskonstanten (SCVCP)

Bedingt durch das lineare Comonomer M existieren in der SCVCP vier unterschiedliche aktive Gruppen (A, A*, B* und M*). Im Vergleich zur SCVP nimmt die Anzahl an strukturellen Einheiten um zwei zu, wobei die neuen Einheiten $L_M \equiv m$ und $T_M \equiv M^*$ im Gegensatz zu den bisher diskutierten nur aus einer Gruppe aufgebaut sind.

1.2.6.1 Kinetik

Die vier unterschiedlichen aktiven Zentren können auf sechsfach verschiedene Weise miteinander reagieren



Schema 1.2-2: Reaktionen in der Selbstkondensierenden Vinyl-Copolymerisation (SCVCP)

wobei der Einfachheit halber alle in diesem Schema auftretenden Geschwindigkeitskonstanten identisch sein sollen

$$k_{AA} = k_{BA} = k_{MA} = k_{AM} = k_{BM} = k_{MM} = k \quad (1.2-19)$$

Die Lösung der kinetischen Differentialgleichungen ergibt folgende Zusammenhänge zwischen dem Umsatz und der Zeit nach Litvinenko et al.¹¹⁷

$$\text{Monomer M:} \quad x_M = \frac{M_0 - M}{M_0} = 1 - \exp(-kI_0t) \quad (1.2-20)$$

$$\text{AB*–Monomer:} \quad x_I = 1 - (1 - x_M)e^{-(\gamma+1)x_M} \quad (1.2-21)$$

$$\text{Vinylgruppen A:} \quad x = \frac{I_0 - A}{I_0} = x_M \quad (1.2-22)$$

Hierbei entspricht der in Gleichung (1.2-21) eingeführte dimensionslose Parameter $\gamma = M_0 / I_0$ dem theoretischen Polymerisationsgrad einer von AB*–Molekülen initiierten Homopolymerisation des Monomers M.

Wie man leicht aus Gleichung (1.2-20) und (1.2-22) erkennen kann, folgt der Umsatz an Monomer und an Doppelbindungen – analog einer lebenden Polymerisation – einem Zeitgesetz erster Ordnung und hängt nicht von γ ab. Der Zusammenhang zwischen dem Umsatz an AB*–Monomer und der Zeit ist komplizierter und durch γ beeinflussbar. So wird für kleine γ ein vollständiger Umsatz rasch erreicht – ähnlich der Initiierung einer lebenden Polymerisation – während für große γ das Verhalten einem langsamen Start ähnelt.

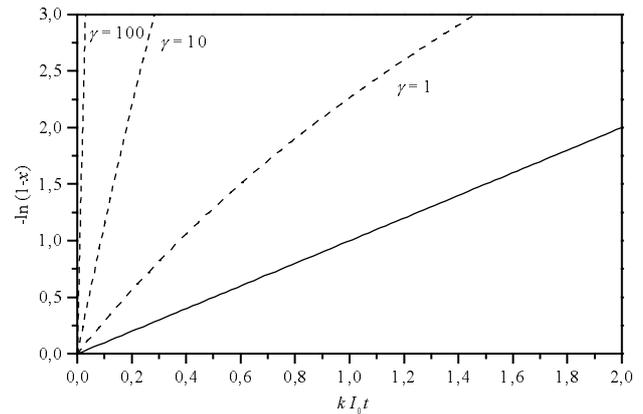


Fig. 1.2-10: Auftragung erster Ordnung der Abhängigkeit des Umsatzes an Vinylgruppen x_A bzw. Comonomer x_M (—) und des Umsatzes an AB*–Monomer x_I (---) von der Reaktionszeit t für verschiedene γ

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts kann einfach berechnet werden. Gemäß der Definition wird \bar{M}_n als Verhältnis der Masse aller Polymermoleküle $m_M M_0 x_M + m_I I_0 x_I$ zu deren Anzahl N gedeutet (m_M und m_I : Molekulargewicht des linearen Comonomers, bzw. AB*–Monomers); somit gilt:

$$\bar{M}_n = \frac{m_M \gamma x_M + m_I x_I}{I_0 (x_I - x_M)} = \frac{m_M \gamma x_M + m_I (1 - (1 - x_M) e^{-(\gamma+1)x_M})}{(1 - x_M) (1 - e^{-(\gamma+1)x_M})}, \quad (1.2-23)$$

$$\text{bzw. für } \gamma \gg 1 \quad \bar{P}_n = \frac{\bar{M}_n}{m_M} = \frac{\gamma x_M}{(1 - x_M)} = \bar{P}_{n,M} \bar{P}_{n,I}. \quad (1.2-24)$$

Die Berechnung der Massenmittel und des Polydispersitätsindex ist nicht einfach; nach längerer Rechnung ergibt sich

$$\bar{M}_w = \frac{m_M^2 \gamma x_M \left((1 - x_M)^2 + \gamma x_M \right) + 2 m_M m_I \gamma x_M + m_I^2 \left(1 - (1 - x_M)^3 e^{-(\gamma+1)x_M} \right)}{(1 - x_M)^2 (m_M \gamma x_M + m_I x_I)}, \quad (1.2-25)$$

wobei der Wert dieses Bruchs bei hohen Umsätzen durch den Nenner bestimmt wird. Für einen großen Überschuss an Comonomer M ($\gamma \gg 1$), kann der Beitrag der AB*–Moleküle zum Molekulargewicht vernachlässigt werden und Gleichung (1.2-25) wird zu

$$\bar{M}_w = m_M \left(1 + \frac{\gamma x_M}{(1 - x_M)^2} \right), \quad \text{bzw.} \quad \bar{P}_w = \frac{\bar{M}_w}{m_M} = 1 + \frac{\gamma x_M}{(1 - x_M)^2} \quad (1.2-26)$$

vereinfacht. Mit Gleichung (1.2-24) erhält man für den Polydispersitätsindex im Grenzfall $x_M \approx 1$ und $\gamma \gg 1$

$$\overline{M}_w/\overline{M}_n = \frac{m_M}{\overline{M}_n} + \frac{1}{1-x_M} \quad \text{bzw.} \quad \overline{P}_w/\overline{P}_n = \frac{1}{\overline{P}_n} + \frac{1}{1-x_M} \approx \frac{1}{1-x_M} = \frac{\overline{P}_n}{\gamma x_M} \quad (1.2-27)$$

Die Auftragung des Polydispersitätsindex als Funktion des Umsatzes an Comonomer x_M ist in Fig. 1.2-11 dargestellt. Man erkennt, dass für hohe Umsätze ($x_M \approx 1$), bzw. hohen \overline{P}_n der Polydispersitätsindex wie in der SCVP nicht von γ abhängt (vgl. (1.2-27)). Da andererseits \overline{P}_n durch γ direkt beeinflusst wird (vgl. Gleichung (1.2-24)), findet man in der SCVCP einen anderen Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsgrad und dem Polydispersitätsindex als in der SCVP (vgl. auch Fig. 1.2-12).

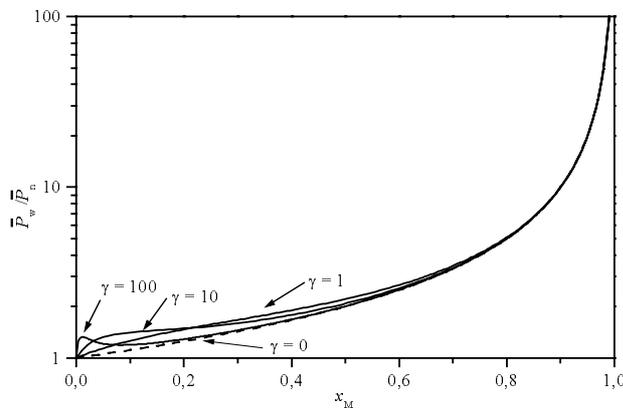


Fig. 1.2-11: Abhängigkeit des Polydispersitätsindex vom Umsatz am Monomer x_M für verschiedene Comonomerenverhältnisse γ

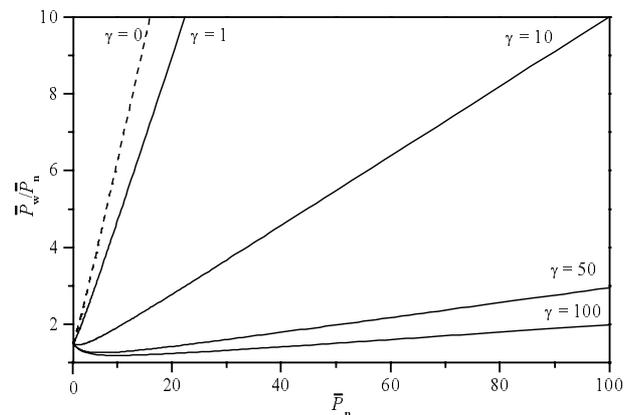


Fig. 1.2-12: Abhängigkeit des Polydispersitätsindex vom Zahlenmittel des Molekulargewichts für verschiedene Comonomerenverhältnisse γ

So sinkt bei gegebenem \overline{P}_n der Polydispersitätsindex mit γ (Fig. 1.2-12) womit die Möglichkeit besteht, die Breite der Molekulargewichtsverteilung experimentell zu beeinflussen. Im Grenzfall $\gamma \gg 1$ und $x \rightarrow 1$ kann Gleichung (1.2-27) zu

$$\frac{\overline{P}_w}{\overline{P}_n} = \frac{\overline{P}_n}{\gamma} \quad (1.2-28)$$

vereinfacht werden. Diese Gleichung legt eine *formale* Unterteilung der SCVCP in zwei Schritte nahe. Im ersten Schritt erfolgt die durch AB^* -Monomere initiierte Polymerisation von M , wobei lineare "Makroinimere" (vgl. Kap. 1.2.8) entstehen. Da zu diesem Zeitpunkt $M > I$ gilt, ist eine Selbstkondensation von AB^* -Monomeren unwahrscheinlich. Dieser Prozess kann mit einer kontrollierten Polymerisation verglichen werden, deren Polydispersitätsindex durch eine Poisson-Verteilung $\overline{P}_w/\overline{P}_n = 1 + 1/\gamma$ gegeben ist. Im zweiten Schritt erfolgt das Wachstum des verzweigten Polymers durch Kondensation der Makroinimere; dieser Prozess kann als eine SCVP gedeutet werden, die zu einer breiten Verteilung $\overline{P}_w/\overline{P}_n = (1 - x_M)^{-1}$ führt. Zum Abschluss sei nochmals darauf hingewiesen, dass dieser Erklärungsansatz eine rein formale Interpretation der SCVCP darstellt, da in der Realität beide Vorgänge nebeneinander ablaufen.

1.2.6.2 Verzweigungsgrad

Tab. 1.2-4: Anteile der verschiedenen strukturellen Einheiten für unterschiedliche Comonomerenverhältnisse γ

Einheit	Anteil
T	$\frac{e^{-(\gamma+1)x_M}}{(\gamma+1)^2} (1 - e^{-(\gamma+1)x_M})$
T _M	$\frac{\gamma}{(\gamma+1)^2} (1 - e^{-(\gamma+1)x_M})$
L _C	$\left(\frac{1 - e^{-(\gamma+1)x_M}}{\gamma+1} \right)^2$
L _V	$\frac{e^{-(\gamma+1)x_M}}{\gamma+1} \left(x_M - \frac{1 - e^{-(\gamma+1)x_M}}{\gamma+1} \right)$
L _M	$\frac{\gamma(\gamma+1)x_M - \gamma(1 - e^{-(\gamma+1)x_M})}{(\gamma+1)^2}$
D	$\frac{(1 - e^{-(\gamma+1)x_M})}{\gamma+1} \left(x_M - \frac{1 - e^{-(\gamma+1)x_M}}{\gamma+1} \right)$

Die Auftragung des Verzweigungsgrades \overline{DB} in Abhängigkeit von x_M für verschiedene Comonomerenverhältnisse γ ist in Fig. 1.2-13 dargestellt. Für kleine γ wird ein höherer Verzweigungsgrad erreicht als in einer SCVP. Dieser unerwartete Effekt kann dadurch erklärt werden, dass in der SCVP ($\gamma=0$) bei vollständigem Umsatz ein hoher Anteil an aktiven A*-Zentren übrigbleibt (vgl. Tab. 1.2-3; $A^*_\infty = 0,632$), die potentielle Verzweigungspunkte darstellen. Anlagerung von Monomer M an diese Zentren führt in der SCVCP bei kleinem γ zu kurzen verzweigten Einheiten, während sich bei großem γ das Monomer hauptsächlich an die M*-Einheiten anlagert und so den Verzweigungsgrad senkt. Für kleine γ wächst \overline{DB} monoton mit x_M , während für den Fall $\gamma \gg 1$ rasch ein stationärer Wert \overline{DB}_∞ erreicht wird

$$\overline{DB}_\infty \approx \frac{2}{\gamma+1} \approx \frac{4\overline{DB}_{I,\infty}}{\gamma+1}, \quad (1.2-31)$$

wobei $\overline{DB}_{I,\infty} = 0,456$ den Verzweigungsgrad einer idealen SCVP für vollen Umsatz angibt.

Der Verzweigungsgrad einer SCVCP ergibt sich direkt nach Litvinenko et al.¹¹⁷ aus der Definition (vgl. (1.1-2)) und der Anzahl aller im Polymer eingebauten Einheiten $M_0x_M + I_0x_I$ zu

$$\overline{DB} = \frac{2D}{M_0x_M + I_0x_I - 2N}, \quad (1.2-29)$$

Zur Auswertung von Gleichung (1.2-29) reicht es aus, den Anteil an Verzweigungspunkten D explizit zu kennen, der Vollständigkeit halber sind in Tab. 1.2-4 die Anteile aller strukturellen Einheiten aufgeführt. Einsetzen der in Tab. 1.2-4 berechneten Anteile in Gleichung (1.2-29) ergibt für den Verzweigungsgrad als Funktion von x_M und γ

$$\overline{DB} = \frac{2(1 - e^{-(\gamma+1)x_M}) \left(x_M - \frac{1 - e^{-(\gamma+1)x_M}}{\gamma+1} \right)}{\gamma x_M + 1 - (1 - x_M)(2 - e^{-(\gamma+1)x_M})} \quad (1.2-30)$$

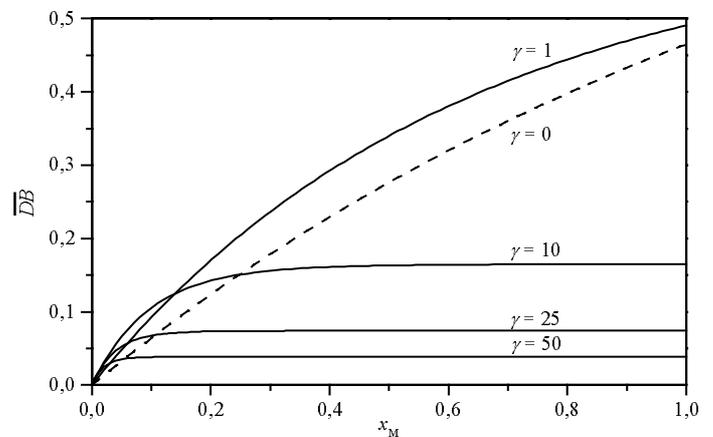


Fig. 1.2-13: Abhängigkeit des Verzweigungsgrads \overline{DB} von x_M für unterschiedliche Comonomerenverhältnisse γ ; (---): SCVP

Bei vollständigem Umsatz an M vereinfacht sich Gleichung (1.2-30) zu

$$\overline{DB}_\infty = \frac{2(1 - e^{-(\gamma+1)}) (\gamma + e^{-(\gamma+1)})}{(\gamma + 1)^2}; \quad (1.2-32)$$

der maximale Verzweigungsgrad einer SCVCP beträgt hiernach $\overline{DB}_{\infty, \max} = 0,5$ und wird bei einem Comonomerenverhältnis $\gamma = 0,6$ erreicht.

1.2.7 Selbstkondensierende Vinyl-Copolymerisation bei nicht identischen Geschwindigkeitskonstanten

1.2.7.1 Kinetik und Molekulargewichtsverteilung

Der Einfachheit halber sei im Folgenden von einer identischen Reaktivität der A*- und B*-Zentren ausgegangen. Zwar widerspricht diese Annahme den experimentellen Ergebnissen einiger SCVP-Systeme^{6,13,14}, doch wird aus chemischen Gründen davon ausgegangen, dass die Reaktivitätsunterschiede zwischen A* und B* kleiner sind als die zwischen den aktiven Zentren des AB*-Monomers und M*. Mit

$$\begin{aligned} k_{AA} &= k_{BA} \equiv k_{IA} \\ k_{AM} &= k_{BM} \equiv k_{IM} \end{aligned}$$

können die in Kapitel 1.2.6.1 zur Beschreibung des SCVCP nötigen sechs Geschwindigkeitskonstanten auf vier reduziert werden. Hierbei verweist der Index I auf das AB*-Monomer.

Unter Einführung der Reaktivitätsverhältnisse des AB*-Monomers bzw. des Monomers

$$r_I = \frac{k_{IA}}{k_{IM}} \quad \text{bzw.} \quad r_M = \frac{k_{MM}}{k_{MA}} \quad (1.2-33)$$

und dem analog definierten Reaktivitätsverhältnis beider aktiven Gruppen bezüglich Vinylgruppe A und Monomer M

$$q_A = \frac{k_{IA}}{k_{MA}} \quad \text{und} \quad q_M = \frac{k_{MM}}{k_{IM}} \quad (1.2-34)$$

können unter Annahme einer idealen Copolymerisation ($r_I r_M = 1$ und $q_I q_M = 1$) folgende Fälle unterschieden werden.¹³⁷

a) Bildung von Makroinimere

Im Fall $r_I \ll 1$ und $r_M \gg 1$ ($k_{IM} \gg k_{IA}$ and $k_{MM} \gg k_{MA}$) wird das verzweigte Polymer durch Kondensation von Makroinimeren gebildet. Zuerst agiert das AB*-Monomer als gewöhnlicher Initiator, der so lange Monomer M anlagert bis dieses aufgebraucht ist. Das gebildete Makroinimer des Polymerisationsgrads $\overline{P}_n = M_0 x_M / I_0 = \gamma x_M$ besitzt eine Vinylgruppe A und ein aktives Zentrum M*. Gilt weiterhin $q_M \leq 1$ ($k_{IM} \geq k_{MM}$, schnelle Initiierung), sind die Makroinimere poissonverteilt; im Fall $q_M > 1$ ($k_{IM} < k_{MM}$) liegt ein langsamer Start vor, der zu einer Gold-Verteilung¹³⁸ führt. Nach diesen Überlegungen kann der Parameter q_M anschaulich als Ausdruck für eine rasche Initiierung interpretiert werden. Für $x_M \rightarrow 1$ findet eine SCVP der gebildeten Makroinimere statt, wobei dieser Spezialfall in Kapitel 1.2.8 diskutiert werden wird.

b) Bildung von "Hyperstern"-Molekülen^{3,16}

Im Fall $r_I \gg 1$ and $r_M \ll 1$ ($k_{IM} \ll k_{IA}$ and $k_{MM} \ll k_{MA}$) erfolgt zuerst eine Selbstkondensation der AB^* -Monomere zu einem hyperverzweigten Polymer. Dieses lagert erst bei sehr hohen Umsätzen Doppelbindungen ($x_A \rightarrow 1$) des Monomers M an, und es bildet sich eine sternförmige Topologie mit hyperverzweigtem Kern. Hierbei wird schon früh ein hoher Polymerisationsgrad und eine breite Molekulargewichtsverteilung erreicht; da aber speziell bei hohen Umsätzen die Vinylgruppen des Polymers schwerer zugänglich sind als die des Monomers, tritt dieser Fall nur auf, wenn die Reaktivität der Vinylgruppe des AB^* -Monomers wesentlich größer ist als die des Monomers M.

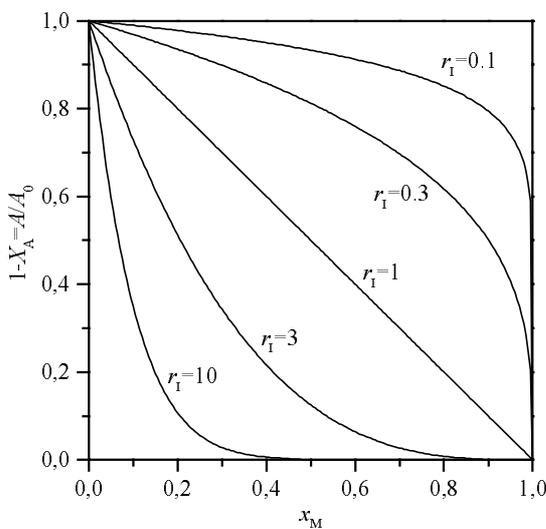


Fig. 1.2-14: Abhängigkeit des Umsatzes an Vinylgruppen des A vom Umsatz an Monomer x_M für SCVCP und verschiedene Reaktivitätsverhältnisse

Der Verbrauch an Vinylgruppen A in Abhängigkeit des Umsatz an Monomer x_M ist in Fig. 1.2-14 dargestellt. Während für identische Geschwindigkeitskonstanten der Umsatz an Vinylgruppen dem an Monomer entspricht (vgl. (1.2-22)), werden für den Fall $r_I < 1$ (oder $r_M > 1$) die Vinylgruppen langsamer aufgebraucht. Bei sehr kleinem r_I ist der Umsatz an A-Gruppen selbst bei $x_M \approx 1$ gering, was zeigt, dass hier zuerst Makroinimere gebildet werden, die nur bei sehr hohen Umsätzen an Monomer miteinander reagieren. Im anderen Grenzfall ($r_I > 1$) weist der hohe Umsatz der Vinylgruppen bei kleinem x_M auf die Selbstkondensation zum Kern des "Hyperstars" hin, dessen lineare Arme erst bei sehr hohen Umsätzen herauswachsen.

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts

$$\bar{M}_n = \frac{m_M \gamma x_M + m_I x_I}{x_I - x_A} \quad (1.2-35)$$

kann analog zu Gleichung (1.2-23) berechnet werden, wobei die Abhängigkeit von \bar{P}_n vom Umsatz unter Annahme eines identischen Molekulargewichts beider Comonomere für unterschiedliche r_i und $\gamma = 10$ in Fig. 1.2-15 wiedergegeben ist. Man erkennt, dass für ein gegebenes Comonomerenverhältnis \bar{P}_n mit r_I zunimmt. Für kleine Reaktivitätsverhältnisse ($r_I \ll 1$) steigt \bar{P}_n nahezu linear mit dem Umsatz (bis zu $x_M < 0,95$), ein Hinweis auf die Bildung von Makroinimeren, während für große r_I ($r_I \gg 1$) ein starker Anstieg des Polymerisationsgrads bereits bei kleinen Umsätzen (Selbstkondensation von AB^* -Monomer zu Hyperstars) gefunden werden kann.

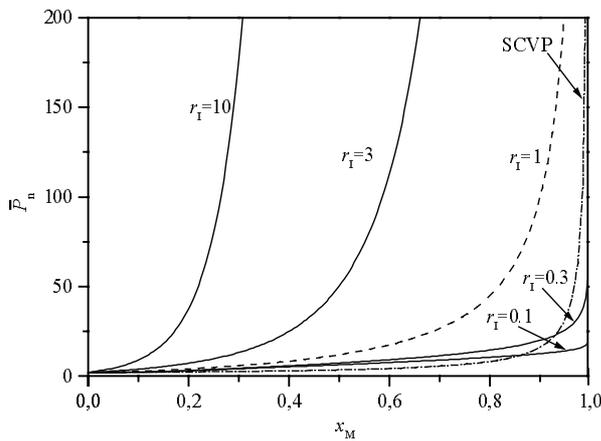


Fig. 1.2-15: Abhängigkeit des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads vom x_M für verschiedene Reaktivitätsverhältnisse r bei $\gamma = 10$. (- - -): SCVP

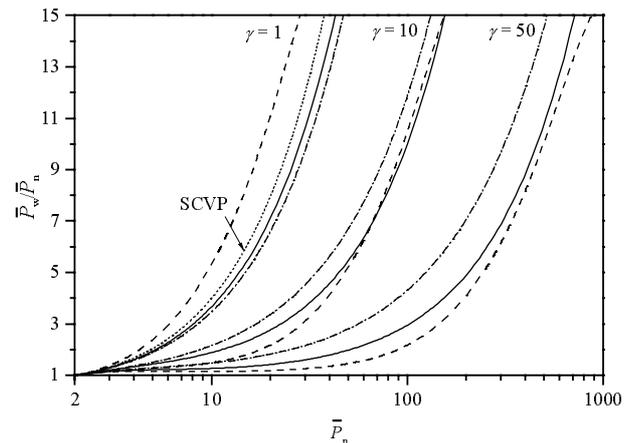


Fig. 1.2-16: Auftragung des Polydispersitätsindex als Funktion des Zahlenmittels für unterschiedliche Reaktivitätsverhältnisse. (- - -): $r_I = 0,3$; (—): $r_I = 1$; (- · - · -): $r_I = 3$.

Die Berechnung des Massenmittels kann für ungleiche Geschwindigkeitskonstanten nur numerisch erfolgen. Analog zu Kapitel 1.2.6.1 ist die in Fig. 1.2-16 wiedergegebene Auftragung des Polydispersitätsindex in Abhängigkeit von \bar{P}_n aussagekräftiger als die Darstellung $\bar{P}_w / \bar{P}_n = f(x_M)$. Der Polydispersitätsindex nimmt stetig mit dem Molekulargewicht zu, wobei die Steigung dieser Funktion bei zunehmenden Comonomerenverhältnis abnimmt. Der Effekt des Reaktivitätsverhältnisses r_I auf den Polydispersitätsindex ist komplizierter, da hier weiterhin der Einfluss von γ und \bar{P}_n berücksichtigt werden muss. Beispielsweise durchläuft bei gegebenem \bar{P}_n der Zusammenhang zwischen dem Polydispersitätsindex und r_I bei hinreichend kleinem r_I ein Minimum (z. B. für $\bar{P}_n = 100$ liegt das Minimum für $\gamma = 10$ bei $r_I \approx 0,5$ und für $\gamma = 50$ bei $r_I \approx 0,1$) um dann wieder zuzunehmen.

1.2.7.2 Verzweigungsgrad

Ein weiterer Parameter, der einen starken Einfluss auf den Verzweigungsgrad ausübt (der Einfluss auf die Kinetik und die Molekulargewichtsverteilung ist gering und daher in den bisherigen Diskussion vernachlässigt), ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Homopolymerisation

$$\alpha = \frac{k_{IA}}{k_{MM}} = \frac{q_A}{r_M} = \frac{r_I}{q_M} \quad (1.2-36)$$

Da aus der Bedingung $r_I r_M = 1$ direkt $\alpha = r_I q_A = 1/r_M q_M$ folgt, kann α als das Reaktivitätsverhältnis der aktiven Zentren des AB^* -Monomers im Polymer (A^* und B^*) zu den aktiven Zentren des Monomers M^* interpretiert werden.¹³⁷

Wird der Verzweigungsgrad bei vollständigem Umsatz \overline{DB}_∞ als Funktion des Comonomerenverhältnisses für verschiedene r_I und α aufgetragen, wird – analog zu dem Verhalten bei identischen Geschwindigkeitskonstanten – ein Maximum bei kleinen $\gamma < 1$ durchlaufen. Hierbei nimmt der Wert von \overline{DB}_∞ mit steigendem α (bei gegebenem r_I) oder abnehmendem r_I (bei gegebenem α) zu (vgl. Fig. 1.2-17)). Im Fall $r_I \gg 1$ und $\gamma \gg 1$ werden Sternpolymere gebildet, für die ein Verzweigungs-

grad nicht definiert ist. Im Bereich $r_I \gg 1$ und $2 \geq \gamma > 0$ entsteht ein hyperververzweigtes Polymer, dessen kurze Seitenketten an fast alle vorhandenen L_C und L_V Einheiten angelagert werden und so einen hohen Verzweigungsgrad hervorrufen.

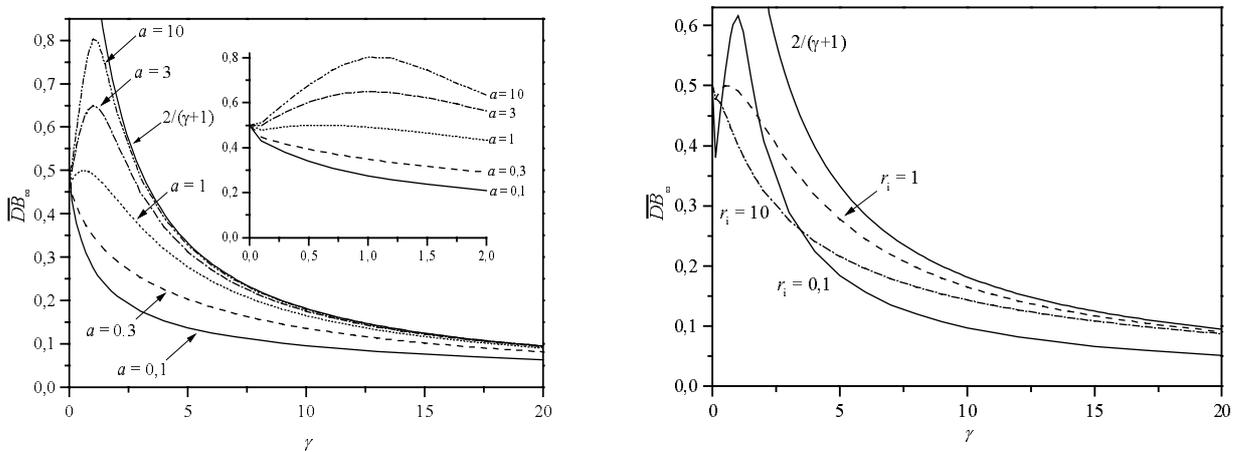
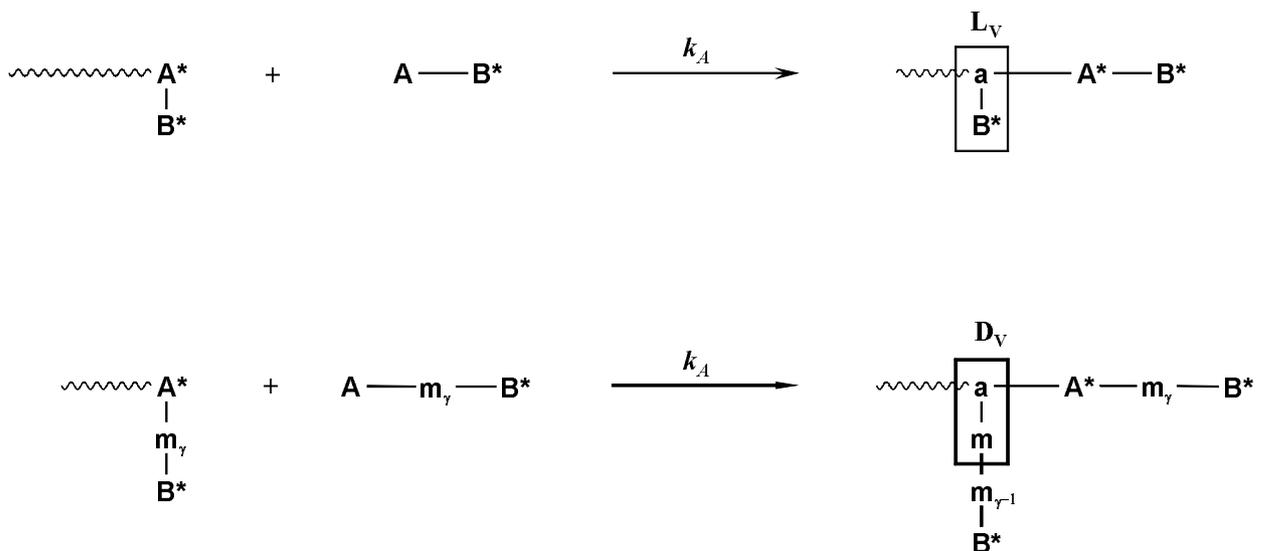


Fig. 1.2-17: Abhängigkeit des Verzweigungsgrads bei vollständigem Umsatz von γ bei unterschiedlichem r_I und $a = 1$ (links) und unterschiedlichem a und $r_I = 1$ (rechts). (—): Verlauf für SCVCP bei identischer Reaktivität der aktiven Zentren, $\overline{DB}_\infty = 2/(\gamma+1)$

1.2.8 Makroinimere

Wie schon im vorangehenden Kapitel 1.2.7.1 beschrieben, stellt ein Makroinimer ein heterotelechelisches Makromolekül dar, bei dem die initiierende Gruppe von der polymerisierbaren Einheit durch eine aus γ linearen Monomereinheiten bestehende Kette getrennt ist. Schematisch kann ein solches Molekül nach Simon und Müller¹³⁰ mit der Kurzschreibweise $A-m_\gamma-B^*$ repräsentiert werden, wobei der Parameter γ hier den Polymerisationsgrad des Makroinimers angibt, (vgl. Schema 1.2-3).



Schema 1.2-3: Vergleich der SCVP mit den Reaktionen eine Makroinimers

Wie der Vergleich der strukturellen Einheiten (Tab. 1.2-5) zeigt, existieren bei einem Makroinimer die gleichen reaktiven Zentren wie in der SCVP, die strukturellen Einheiten sind allerdings unterschiedlich: So führt die vinyl-analoge Anlagerung einer Makroinimer-Einheit zu einem Verzwei-

gungspunkt $D_V = \text{>a-m}_\gamma\text{-B}^*$, weiterhin besitzen die terminalen Einheiten die Struktur $T = \text{A}^*\text{-m}_\gamma\text{-B}^*$, bzw. $T_V = \text{A-m}_\gamma\text{-b}$, und es existieren keine T_M Einheiten (vgl. Schema 1.2-3).

Die Kinetik und die Molekulargewichtsverteilung kann für ein Polymakroinimer (PMI) direkt aus den Ergebnissen der SCVP (Kap. 1.2.3.1) hergeleitet werden, während zur Berechnung des Verzweigungsgrads Modifikationen nötig sind.

Tab. 1.2-5: Strukturelle Einheiten der SCVP von AB^* -Monomeren, und $A\text{-m}_\gamma\text{-B}^*$ Makroinimere (PMI) und SCVP

Type	SCVP Struktur	Abk.	SCVCP Struktur	Abk.	PMI Struktur	Abk.
Linear		L_C		L_C		L_C
		L_V		L_V		L_M
				L_M		
Verzweigt		D		D		D
						D_V
Terminal		T_V		T_V		T_V
		T		T		T
				T_M		

1.2.8.1 Kinetik und Molekulargewichtsverteilung

Für dem idealisierten Fall, dass die Makroinimere monodispers vorliegen, folgen die Mittelwerte des Polymerisationsgrads direkt aus den Ergebnissen der SCVP (Kap. 1.2.3)

$$\begin{aligned} \bar{P}_{n,PMI} &= (\gamma + 1)\bar{P}_{n,SCVP} = (\gamma + 1)/(1 - x) \\ \bar{P}_{w,PMI} &= (\gamma + 1)\bar{P}_{w,SCVP} = (\gamma + 1)/(1 - x)^2 \end{aligned} \quad (1.2-37)$$

Die Auftragung des Polymerisationsgrads eines Polymakroinimers \bar{P}_n als Funktion des Umsatzes an Doppelbindungen x ist in Fig. 1.2-18 dargestellt. Zum Vergleich finden sich darin die Ergebnisse der SCVP und der SCVCP, wobei für letzteren Fall Gleichung (1.2-23) unter der Annahme $m_I = m_M = 1$ und $x_M = x$ verwendet wurde. In beiden Fällen steigt für kleine Umsätze \bar{P}_n linear mit x an, während bei höheren Umsätzen die Kondensationsreaktion den Polymerisationsgrad nichtlinear anwachsen lässt. Im Unterschied zur SCVCP findet sich in dieser Auftragung beim Makroinimer ein Achsenabschnitt, durch den beide Kurven erst im Grenzfall $\gamma \gg 1$ und $x \rightarrow 1$ zusammenfallen.

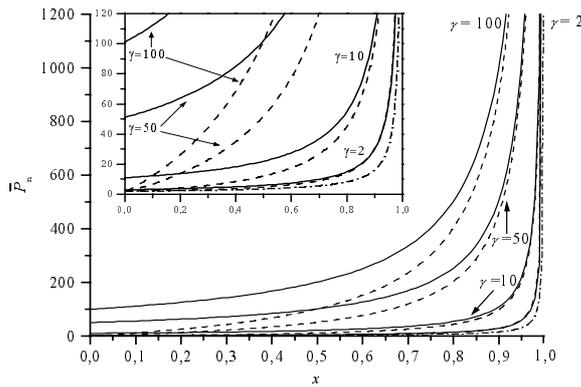


Fig. 1.2-18: Abhängigkeit des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads vom Umsatz für die SCVP, ein PMI (—), für die SCVCP (---), und für die SCVP (- · -)

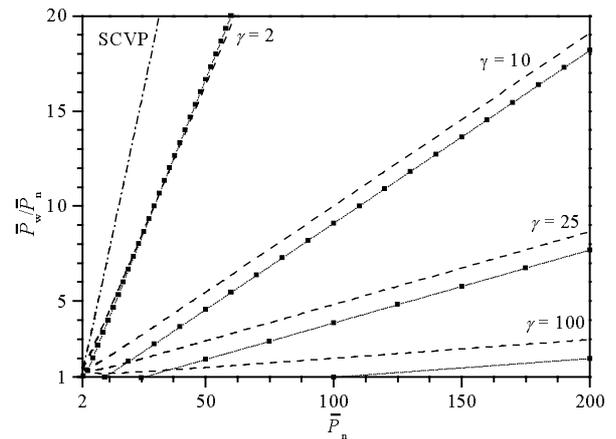


Fig. 1.2-19: Abhängigkeit des Polydispersitätsindex \bar{P}_w/\bar{P}_n von \bar{P}_n , für ein PMI (···■···) und für die SCVCP (---). Die schwarzen Quadrate geben die ganzzahligen Werte des reduzierten Polymerisationsgrads $\bar{P}_n/(\gamma + 1)$ des PMI an. (- · -): SCVP.

Für den Polydispersitätsindex eines PMI erhält man

$$\left(\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}\right)_{PMI} = \frac{\bar{P}_{w,SCVP}}{\bar{P}_{n,SCVP}} = \frac{1}{(1-x)} = \frac{\bar{P}_n}{\gamma + 1} = \bar{P}_{n,red} \quad \text{für } \gamma \gg 1 \quad \left(\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}\right)_{PMI} = \frac{\bar{P}_n}{\gamma} \quad (1.2-38)$$

womit der Polydispersitätsindex eines Polymakroinimers bei gegebenem \bar{P}_n um den Faktor $(\gamma + 1)$ gegenüber einer SCVP gemindert wird. Im Grenzfall $\gamma \gg 1$ und $x \rightarrow 1$ treten somit keine Unterschiede im Polydispersitätsindex einer SCVCP (vgl. (1.2-28)) und der Bildung eines PMI (vgl.(1.2-38)) auf.

Wie Fig. 1.2-19 zeigt, finden sich bei der SCVCP für geringe Umsätze höhere Polydispersitäten als bei einem Polymakroinimer, da im Letzteren Fall die Auftragungen bei $\bar{P}_n = \gamma + 1$ und $\bar{P}_w/\bar{P}_n = 1$ beginnen, die Steigung aber der einer SCVCP bei großem γ entspricht. Dieser Effekt hat eine einfache Erklärung: Das PMI stellt zu Beginn der Reaktion ein Makromolekül dar und somit startet die Auftragung bei entsprechenden Polymerisationsgrad $\bar{P}_n = \gamma + 1$ auf der Abszisse. Da für $\gamma \gg 1$ die Steigung für die SCVCP und das PMI identisch sind, wird bei gegebenem \bar{P}_n in der SCVCP größerer Polydispersitätsindex gefunden.

1.2.8.2 Verzweigungsgrad

Der Verzweigungsgrad \overline{DB}_{PMI} lässt sich aus den Ergebnissen der SCVP Gleichung (1.2-9) herleiten. Hierbei ist zu beachten, dass zwei unterschiedliche Arten von Verzweigungspunkten vorliegen (D und D_v , vgl. Tab. 1.2-5 und Schema 1.2-3), jedes PMI aus γ linearen Einheiten besteht und nichtreagiertes Makroinimer berücksichtigt werden muss. Für den Verzweigungsgrad folgt nach Simon und Müller¹³⁰

$$\overline{DB}_{PMI} = \frac{2(D + D_v)}{(\gamma + 1) - 2T_V} = \frac{2a}{(\gamma + 1) - 2T_V} \quad (1.2-39)$$

Der Verzweigungsgrad bei vollständigem Umsatz $\overline{DB}_{\infty,PMI}$

$$\overline{DB}_{\infty,PMI} = \frac{2e^{-1}}{\gamma+1} \approx \frac{0,74}{\gamma+1} \quad \text{für } \gamma \gg 1 \quad \overline{DB}_{\infty,PMI} \approx \frac{0,74}{\gamma} = 1,68 \frac{\overline{DB}_{\infty,SCVP}}{\gamma}. \quad (1.2-40)$$

ist wegen der linearen Einheiten deutlich kleiner als der entsprechende Verzweigungsgrad der SCVP (vgl.(1.2-10)). Werden allerdings die linearen Einheiten L_M des PMI nicht gezählt (man setze $\gamma = 1$), übersteigt $\overline{DB}_{\infty,PMI}$ den $\overline{DB}_{\infty,SCVP}$ um etwa 68 %, da die Existenz zweier unterschiedlicher Verzweigungspunkte den Zähler des Bruchs vergrößert. Für kleine Umsätze an Doppelbindungen gilt $\overline{DB}_{PMI} < \overline{DB}_{SCVP}/(\gamma+1)$, während für $x \approx 1$ der umgekehrte Zusammenhang $\overline{DB}_{PMI} > \overline{DB}_{SCVP}/(\gamma+1)$ gefunden wird, weil nur bei hohen Umsätzen der Anteil an D_V -Einheiten einen Effekt auf den Verzweigungsgrad hat. Die Auftragung der verschiedenen Verzweigungsgrade als Funktion des Umsatzes zeigt Fig. 1.2-20 für die unterschiedlichen Systeme. Hiernach gilt für kurze, lineare Ketten (d. h. kleines γ) $\overline{DB}_{SCVP} > \overline{DB}_{PMI}$. Dieser Effekt kann auf eine Anlagerung des überschüssigen Monomers an die L_C -Einheiten erklärt werden, was – wie schon beim Vergleich der SCVCP mit der SCVP diskutiert – zu neuen Verzweigungspunkten führt.

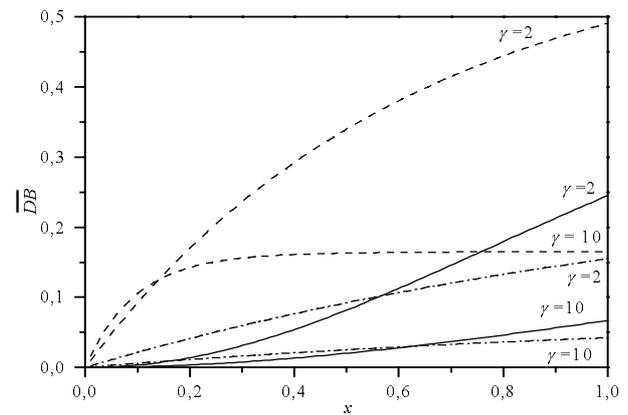


Fig. 1.2-20: Abhängigkeit des Verzweigungsgrads vom Umsatz für ein PMI (—) und für SCVCP (---). Zum Vergleich $\overline{DB}_{SCVP}/(\gamma+1)$ (- · -).

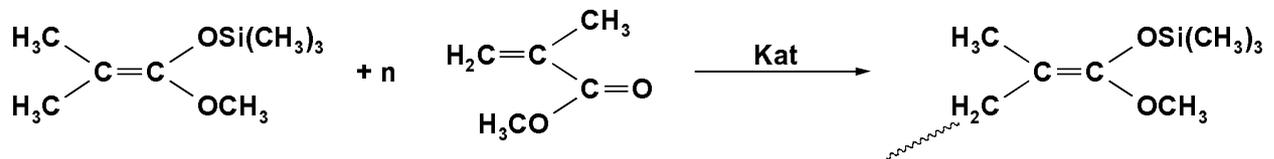
1.3 Gruppenübertragungspolymerisation (GTP)

1.3.1 Grundlagen

Eine Polymerisation wird in drei unterschiedliche Schritte unterteilt: Initiierung (Start), Propagation (Wachstum) und Terminierung (Abbruch), wobei als Nebenreaktionen der Transfer (Übertragung) des aktiven Endes auf eine Polymerkette, ein Monomer- oder Lösungsmittelmolekül auftreten kann. Als „lebende Polymerisation“ werden per definitionem¹³⁹ solche Kettenwachstumsreaktionen bezeichnet, bei denen sowohl Kettenübertragung als auch Kettenabbruch nicht vorkommen. Experimentell wurde die „lebende Polymerisation“ erstmals 1956 von M. Szwarc beschrieben.^{140,141} Neben dem Vorteil der Kontrolle des Molekulargewichts und engen Molekulargewichtsverteilungen zeichnet sich diese Technik durch die Möglichkeit aus, die Topologie (Sterne, Ringe, Netzwerke) des resultierenden Polymers zu variieren. In Abhängigkeit von der Struktur des aktiven Zentrums sind "lebende" anionische, kationische, radikalische, und koordinative Polymerisation bekannt.¹⁰¹

Bei der Gruppenübertragungspolymerisation (GTP) – die im Jahre 1983 von der Firma Du Pont entdeckt und patentiert wurde^{102,142-145} – handelt sich um eine Abart der anionischen Polymerisation, bei der die negative Ladung des Carbanions bzw. Enolats durch eine Silylgruppe ausgeglichen wird und die über einem breiten Temperaturbereich (von ca. -100 °C bis $+80\text{ °C}$) durch-

geführt werden kann. Als Initiatoren dienen Silylverbindungen, insbesondere Silylketenacetale, die alternativ als Silyl-Esterenolate beschrieben werden können (z. B. das 1-Methoxy-1-(trimethylsilyloxy)-2-methyl-1-propen, MTS, vgl. Schema 1.3-1).¹⁴⁶⁻¹⁴⁸ Nach nucleophiler oder elektrophiler Katalyse erfolgt die Kettenwachstumsreaktion durch Übertragungen der Trialkylsilylgruppen; daher die Bezeichnung Gruppenübertragungspolymerisation (englisch: Group Transfer Polymerization, GTP; vgl. Schema 1.3-1).



Schema 1.3-1: Reaktionsschema für die GTP von MMA

Mechanistisch wird die GTP als eine schrittweise Abfolge von Michael-Additionen gedeutet.^{149,150} Enolisierbare Verbindungen, die zur Michael-Addition fähig sind, wie α,β -ungesättigte Ester^{151,152}, Ketone¹⁴², Nitrile^{153,154} und Amide¹⁵⁵, können als Monomere verwendet werden; allerdings ist die Polymerisation von unpolaren Monomeren wie Styrol nicht möglich.

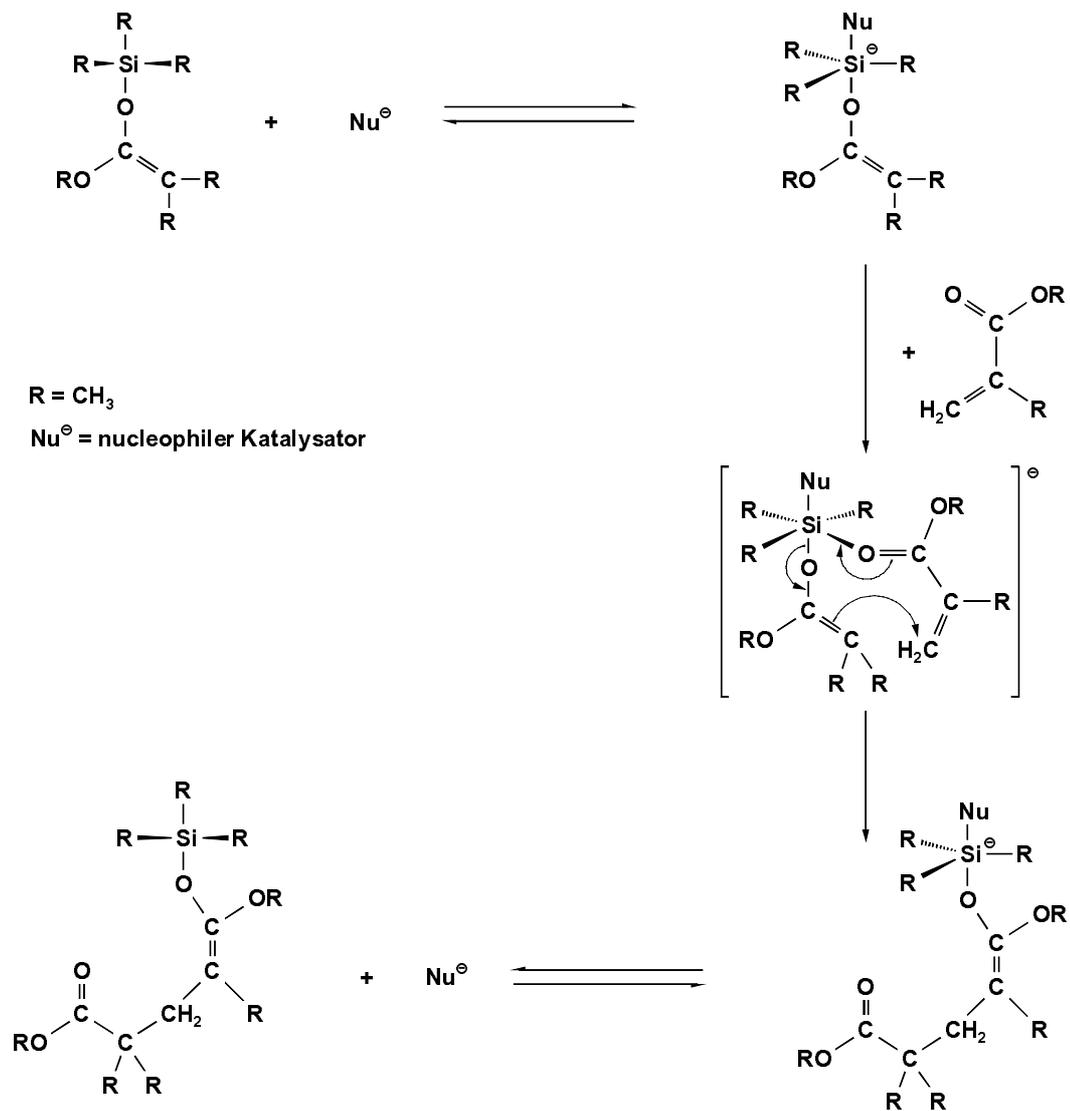
Als nucleophile Katalysatoren wurden anfangs Azid-, Cyanid-, Fluorid- und Bifluoridionen¹⁵⁶⁻¹⁵⁸ verwendet, wobei kinetische Untersuchungen meist unter Verwendung des Bifluorid-Katalysators (Kation: Tetraalkylammonium oder Tris(dialkylamino)sulfonium) durchgeführt wurden. Da die Feuchtigkeitsempfindlichkeit und die hohe Reaktionsgeschwindigkeit die Verwendung erschwert, wurde 1986 eine zweite Generation von nucleophilen Katalysatoren von Du Pont¹⁵⁹ vorgestellt und als Oxyanionen bezeichnet. Bei dieser Verbindungsklasse handelt es sich um Salze von Carbon- bzw. Dicarbonsäuren, Phenolen, Bisphenolen, Nitro- oder Cyansäuren. Hierbei kommt den Bibenzoaten wegen der einfachen Synthese und Handhabung eine überagende Rolle zu.

1.3.2 Mechanismus der nucleophil katalysierten GTP

Der Mechanismus der GTP wird seit der Entdeckung dieser Technik kontrovers diskutiert. Über die chemische Struktur des aktiven Zentrums herrscht allgemein Übereinstimmung. So beweisen ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen an lebenden Oligomeren¹⁶⁰ und die Möglichkeit das Kettenende mit Benzaldehyd zu einem β -Hydroxy-Ester oder mit Phenylisocyanat zu einem Amid zu derivatisieren¹⁶⁰ die Existenz der Silylketenacetal-Gruppe als Kettenende.

Demgegenüber ist der Mechanismus des Kettenwachstums unklar. In der nucleophil katalysierten GTP werden ein assoziativer und ein dissoziativer Mechanismen diskutiert.^{160,161}

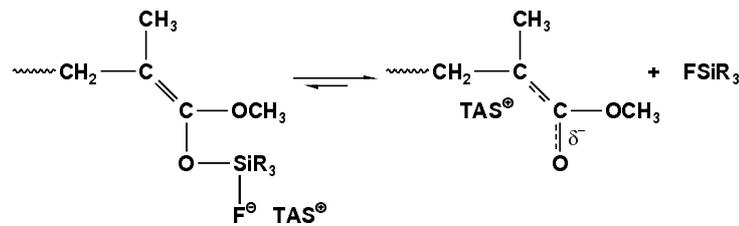
Der *assoziative* Mechanismus wurde von Sogah und Webster^{97,160,161} vorgeschlagen und ist in Schema 1.3-2 skizziert.



Schema 1.3-2: Assoziativer Mechanismus der nucleophil katalysierten GTP von Methylmethacrylat (MMA)

Im ersten Schritt lagert sich bei diesem Mechanismus der nucleophile Katalysator an das Siliziumatom des Initiators an. Das dabei gebildete Zwischenprodukt mit pentakoordiniertem Silicium kann sich durch die Addition von Monomer in eine hypervalente hexakoordinierte Silicium-Spezies umwandeln, wobei unter Bruch der ursprünglichen Si-O- und gleichzeitiger Bildung einer neuen Si-O- und einer C-C-Bindung die Silylgruppe vom Initiator auf die Carbonylgruppe des Monomers übertragen wird. Die um eine Monomereinheit verlängerte aktivierte Kette steht im Gleichgewicht mit einer schlafenden Polymerkette, bei welcher der nucleophile Katalysator sich von dem Silylketenacetal getrennt hat. Hinweise auf die Existenz hypervalente Siliciumverbindungen als Übergangszustand konnten sowohl in Untersuchungen an Modellverbindungen^{162,163} als auch in ab-initio-MO-Berechnungen^{164,165} gefunden werden.

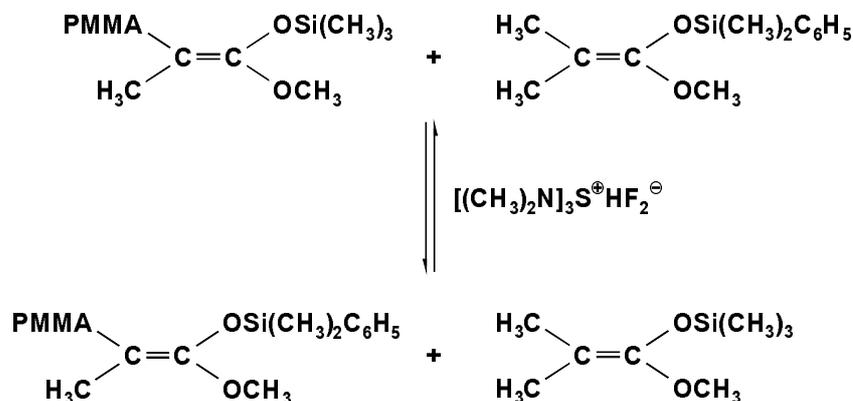
Der assoziative Mechanismus wird weiterhin durch Silylgruppenaustausch-Experimente von Sogah und Farnham¹⁶⁰ gestützt (Schema 1.3-3), nach denen die Kettenwachstumsreaktion deutlich schneller als der intermolekulare Silylgruppenaustausch abläuft.



Schema 1.3-5: Bildung eines TAS-Enolat aus Silylenolaten

Hiernach kann die Trimethylsilylgruppe – wie in der organischen und metallorganischen Chemie – als „dickes Proton“ betrachtet werden, wobei das Silylketenacetal die Rolle eines schlafenden Esterenolat-Anion mit kondensiertem „quasi“-Gegenion spielt. Dieses Gegenion dissoziiert bei der Bildung des aktiven Esterenolats als Silikonat-Ion ab und bildet das aktive Zentrum. Der Austausch der Aktivität zwischen den Polymerketten erfolgt durch eine entartete Übertragung der Silylgruppe. Dieser Mechanismus wird durch eine Reihe von Experimenten unterstützt: So ist bei der GTP eine Kettenübertragung zu Carbonsäuren¹⁷³ möglich, die ähnlich der Silylierungsreaktion von Aldehyden und Ketonen unter Beteiligung eines Esterenolat-Anion als Zwischenprodukt verläuft.¹⁷⁴ Weiterhin entsprechen die Geschwindigkeitskonstante und Aktivierungsparameter der GTP denen der anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat,¹⁷⁵ und nicht zuletzt kann gezeigt werden, dass kleine Mengen an Esterenolat-Anionen die GTP katalysieren können.¹⁷⁰

Auch der dissoziative Mechanismus kann durch Austauschexperimente (Schema 1.3-6) belegt werden: So konnte Quirk¹⁷⁶ zeigen, dass bei der GTP lebender MMA-Oligomere in THF unter TASHF₂-Katalyse^a in Gegenwart eines Phenyldimethylsilylketenacetal-Initiators innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur ein 80 %iger Austausch der Silylgruppen stattfindet.



Schema 1.3-6: Silylgruppenaustausch-Experiment zwischen Initiator und lebendem Oligomer

Ob die GTP in Realität nach einem assoziativen oder dissoziativen Mechanismus abläuft, kann abschließend nicht geklärt werden. Der Mechanismus scheint von einer Vielzahl von Parametern beeinflusst zu werden, wie zum Beispiel Druck, Temperatur, Monomer und Nucleophilie des Katalysators.¹⁷⁷ So können die experimentellen Daten bei stärker nucleophilen Katalysatoren, wie TASHF₂, eher mit dem assoziativen Mechanismus in Einklang gebracht werden, während die Verwendung schwächerer nucleophiler Katalysatoren, wie Oxyanionen auf einen dissoziativen Mechanismus hindeutet.¹⁷⁸

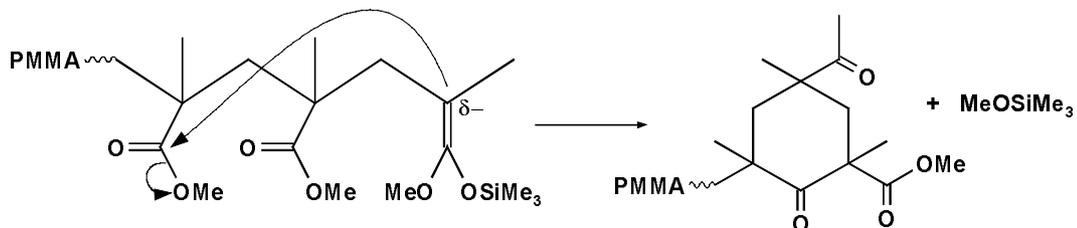
^a TASHF₂ = Tris(dimthylamino)sulfoniumbifluorid

1.3.3 Abbruchreaktionen

In allen kontrollierten Polymerisationssystemen existieren Nebenreaktionen, die eine Abweichung von dem "idealen" Verhalten verursachen. Im Falle der GTP müssen die folgenden Deaktivierungsprozesse beachtet werden.

Zum einen kann der Katalysator in einer stöchiometrischen Reaktion mit der Silylketenacetalfunktion des Initiators oder des aktiven Endes verbraucht werden. Da der Initiator in großem Überschuss zum Katalysator vorliegt, ergeben sich nur geringe Änderungen in der Konzentration an aktiven Enden und die Molekulargewichtsverteilung wird kaum beeinflusst. Da jedoch der Katalysator nötig ist, um das "schlafende" Silylketenacetal zu aktivieren, wird die Polymerisation in einem solchen Fall beendet. Falls dieser Abbruch vor dem vollständigen Monomerumsatz erfolgt, kann die Reaktion durch erneute Katalysatorzugabe wieder zu "neuem Leben zu erweckt" werden. So konnten Mai¹⁷⁵ und Doherty und Müller¹⁷⁹ bei einer Polymerisation, die bei einem Monomerumsatz von ca. 75 % beendete war, durch Zugabe einer zweiten Katalysatordosis einen Umsatz von 99 % erreichen, wobei keine Bimodalität wohl aber eine leichte Verbreiterung der Verteilung beobachtet wurde. Diese Art des Abbruchs wird speziell bei Verwendung von TASHF₂ als Katalysator beobachtet; für Oxyanionen spielt sie eine nur untergeordnete Rolle.

Zum zweiten ist es denkbar, dass Reaktionen auftreten, die zur Vernichtung von aktiven Kettenenden führen. So greift in der "Backbiting Reaktion"¹⁸⁰ (Fig. 1.2-13) das nucleophile Zentrum eine Estercarbonylgruppe an; es bildet sich ein Silanolat und ein β -Ketoester, der durch sein starke Absorption im UV-Spektrum bei einer Wellenlänge von $\lambda = 300$ nm identifiziert werden kann.



Schema 1.3-7: Backbiting-Reaktion am Beispiel der GTP von MMA.

Durch diese Vernichtung der aktiven Kettenenden wird das Verhältnis von aktiven zu schlafenden Ketten geändert, weil aber k_{app} nur durch die Konzentration des Katalysators beeinflusst wird, bleibt die Bruttogeschwindigkeit konstant. Für den Fall, dass keines der Abbruchprodukte als Überträger agieren kann, ändert sich die Gesamtzahl der Ketten im System nicht; dies hat zur Folge, dass die Auftragung des Umsatzes als Funktion der Zeit nach erster Ordnung linear bleibt und die Abbruchreaktion sich nur durch ein Ansteigen der Uneinheitlichkeit auf die Molekulargewichtsverteilung auswirkt.

1.4 Kinetik der lebenden Polymerisation

1.4.1 Definition der lebenden Polymerisation

Da eine lebende Polymerisation per definitionem ohne Transfer und Abbruch abläuft ($k_t = k_{tr} = 0$),¹³⁹ findet man im Fall einer spontanen Initiierung ($k_i \geq k_p$) eine konstante Konzentration an aktiven Zentren P^*

$$P^* = \sum_i P_i^* = const. \quad (1.4-1)$$

Es gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit R_p ein Zeitgesetz pseudo-erster Ordnung

$$R_p = -\frac{dM}{dt} = k_p \cdot P^* \cdot M = k_{app} \cdot M, \quad (1.4-2)$$

wobei k_p die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung und k_{app} die apparente Geschwindigkeitskonstante repräsentiert. Integration von (1.4-2) über die Reaktionszeit t führt zu

$$\ln \frac{M_0}{M_t} = -\ln(1 - x_M) = k_p \cdot P^* \cdot t = k_{app} \cdot t. \quad (1.4-3)$$

Für die Auftragung des Umsatzes x_M als Funktion der Zeit nach erster Ordnung, kann nach (1.4-3) eine Gerade erwartet werden. Ein langsamer Start (Zunahme von P^*) hat eine Linkskrümmung; Abbruch (Abnahme von P^*) eine Rechtskrümmung zur Folge.

Das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades P_n ist bei Abwesenheit von Nebenreaktionen eine lineare Funktion des Monomerumsatzes x_M

$$P_n = \frac{\text{Konzentration an polymerisierten Monomeren}}{\text{Konzentration an Polymerketten}} = \frac{x_M \cdot M_0}{P} \quad (1.4-4)$$

mit P als der Gesamtkonzentration aller Polymerketten (einschließlich der abgebrochenen!). Eine Abweichung von der nach (1.4-4) geforderten Linearität deutet auf eine langsame Initiierung oder auf Übertragung hin, da in beiden Fällen die Gesamtkonzentration der Ketten ansteigt.

Die Molekulargewichte einer lebenden Polymerisation sind nach Flory¹⁸¹ poissonverteilt. Für den Polydispersitätsindex gilt

$$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = \frac{\bar{P}_n - 1}{\bar{P}_n^2} + 1 \approx 1 + \frac{1}{\bar{P}_n} \quad \text{für } \bar{P}_n \gg 1. \quad (1.4-5)$$

1.4.2 Einfluss der Abbruchreaktionen auf die Kinetik

Im Falle einer unimolekularen Abbruchreaktion wird die Abnahme der Konzentration an "lebenden" Ketten P^* durch folgende Differentialgleichung beschrieben

$$-\frac{dP^*}{dt} = k_T P^*, \quad (1.4-6)$$

wobei k_T die Geschwindigkeitskonstante des Abbruchs erster Ordnung angibt. Integration über die Reaktionszeit t ergibt

$$\ln \frac{P_0^*}{P_t^*} = k_T t \quad (1.4-7)$$

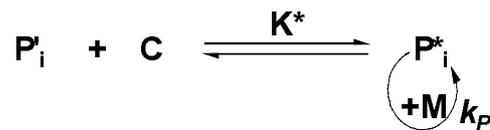
Einsetzen von Gleichung (1.4-7) in Gleichung (1.4-2) und Integration führt zu

$$\ln \frac{M_0}{M_t} = k_p P_0^* \frac{1}{k_t} \{1 - \exp(-k_t t)\} \quad (1.4-8)$$

Diese Gleichung beschreibt die Abhängigkeit des Umsatz an Monomer von der Zeit bei Vorliegen einer unimolekularen Abbruchreaktion. Man erkennt, dass aus der Maximalsteigung der Zeit-Umsatz-Kurve die apparente Geschwindigkeitskonstante $k_p \cdot P_0^* = k_{app}$ ermittelt werden kann; eine gleichzeitige Bestimmung von k_{app} und k_T ist durch nichtlineare Regression nach Gleichung (1.4-8) möglich.

1.4.3 Kinetik der GTP

Der von Mai und Müller¹⁶⁶⁻¹⁶⁸ vorgeschlagene assoziative Mechanismus der nucleophil katalysierten GTP (vgl. Schema 1.3-1) kann unter der Annahme gleicher Reaktivität des Initiators und des aktiven Polymers durch das folgende Schema vereinfacht dargestellt werden:



Schema 1.4-1: Vereinfachtes Schema für GTP; P_i' : schlafendes, P_i^* aktives Kettenende, C : Katalysator, K^* : Gleichgewichtskonstante

Die „schlafenden“ und „aktiven“ Kettenenden (P_i' und P_i^*) stehen in einem dynamisches Gleichgewicht miteinander (Aktivierungs- oder Katalysatorausgleichgewicht; Gleichgewichtskonstante K^*). Für den reinen Wachstumsschritt (rechte Seite in Schema 1.4-1) ergibt sich – analog der anionischen Polymerisation – eine Kinetik 1. Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration M und der Konzentration an aktiven Zentren P^* . Da in der GTP nur ein Teil der Ketten aktiv ist, kann die Konzentration aktiver Ketten P^* nicht der anfänglichen Initiatorkonzentration J_0 gleichgesetzt werden. Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergibt:

$$P^* = K^* \cdot P \cdot C = K^* \cdot (J_0 - P^*) \cdot (C_0 - P^*) \quad (1.4-9)$$

Hieraus folgt für die Konzentration an aktiven Polymerketten P^*

$$P^* = \frac{1}{2} \left(C_0 + J_0 + \frac{1}{K^*} - \sqrt{\left(C_0 + J_0 + \frac{1}{K^*} \right)^2 - 4C_0 J_0} \right) \quad (1.4-10)$$

Wegen $C_0 \ll J_0$, gilt $P^* \ll J_0$ und (1.4-10) kann zu

$$P^* = \frac{K^* \cdot J_0}{1 + K^* \cdot J_0} C_0 \quad (1.4-11)$$

vereinfacht werden. Wird die in (1.4-3) definierte apparente Geschwindigkeitskonstante k_{app} eingeführt

$$k_{app} = k_p \cdot P^* = k_p \cdot \frac{K^* \cdot J_0}{1 + K^* \cdot J_0} C_0, \quad (1.4-12)$$

zeigt sich, dass die Reaktion einer ersten Ordnung bezüglich der *Katalysator*konzentration gehorcht.

Für die Abhängigkeit von der *Initiator*konzentration können folgende Grenzfälle diskutiert werden: Gilt $K \cdot J_0 \gg 1$, dann liegt das Aktivierungsgleichgewicht auf der rechten Seite. Es ergibt sich

$$P^* = C_0 \text{ und } k_{app} = k_p \cdot C_0, \quad (1.4-13)$$

mit der Geschwindigkeitskonstanten

$$k_p = \frac{k_{app}}{C_0}. \quad (1.4-14)$$

Gilt $K^* \cdot J_0 \ll 1$, liegt das Aktivierungsgleichgewicht auf der linken Seite. Dies führt zu

$$P^* = K^* \cdot J_0 \cdot C_0 \text{ und } k_{app} = k_p \cdot K^* \cdot J_0 \cdot C_0. \quad (1.4-15)$$

Falls K^* nicht explizit bekannt ist, können hier nur die pseudo-Geschwindigkeitskonstanten k'_p und k''_p ermittelt werden

$$k'_p = \frac{k_{app}}{C_0} = k_p \cdot K^* \cdot J_0 \quad \text{bzw.} \quad k''_p = \frac{k_{app}}{C_0 \cdot J_0} = k_p \cdot K^*, \quad (1.4-16)$$

wobei k'_p wesentlich kleiner als die "wahre" Konstante ist.

Für die dazwischenliegenden Fälle kann (1.4-12) linearisiert werden; dies führt zu einer Auftragung analog der Lineweaver-Burk-Beziehung der Michaelis-Menten-Enzymkinetik

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_p \cdot C_0} + \frac{1}{k_p \cdot K^* \cdot C_0 \cdot J_0} \quad (1.4-17)$$

und ermöglicht für den Fall, dass das Produkt $K^* \cdot J_0$ bis zu zwei Größenordnungen von eins verschieden ist durch die Auftragung von $1/k_{app}$ in Abhängigkeit von $1/J_0$ die Größenordnungen der Gleichgewichtskonstante K^* und der Geschwindigkeitskonstante k_p abzuschätzen. Die Parallele der Kinetik der GTP zur Enzymkinetik wird dadurch offensichtlich; der Initiator übernimmt die Rolle des Substrates, während der Katalysator mit dem Enzym verglichen werden kann.

Gleichung (1.4-2) kann wie folgt umgeschrieben werden,

$$R_p = k_p \cdot P^* \cdot M = k_{app} \cdot M = \text{const} M^\alpha \cdot J_0^\beta \cdot C_0^\tau, \quad (1.4-18)$$

wobei α , β , und τ die Reaktionsordnungen bezüglich des Monomers, des Initiators und des Katalysators repräsentieren.

Aus dem "Zwei-Schritt"-Mechanismus folgt, dass die GTP eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration ($\alpha = 1$) sein sollte, was auch den experimentellen Ergebnissen entspricht.^{166,167,175,182} Die Reaktionsordnung bezüglich des Initiators β , wird durch die Lage des Gleichgewichts bestimmt und kann in Abhängigkeit von $K^* \cdot J_0$ zwischen 0 und 1 liegen.

So fanden Mai und Müller^{166,167,175} für die mit TASHF₂ katalysierte GTP von MMA (Initiator MTS) in THF ein Aktivierungsgleichgewicht, das auf die Seite der aktivierten Polymerketten verschoben ist (d.h. $K^* \cdot J_0 \gg 1$). Die Konzentration der aktiven Polymerketten entspricht der eingesetzten Katalysatorkonzentration und die Polymerisation ist eine Reaktion erster Ordnung bezüglich des Katalysators und nullter Ordnung bezüglich des Initiators ($\beta = 0$; $\tau = 1$).

Im Gegensatz dazu fand Gores¹⁸², dass bei der GTP von MMA mit MTS als Initiator und TAS-Benzoat (TASB)^a oder Tetrabutylammoniumbibenzoat (TBABB)^b als Katalysatoren ein auf die Seite der nicht aktivierten (schlafenden) Spezies verschobenes Aktivierungsgleichgewicht ($K^* \cdot J_0 \ll 1$) vorliegt. Die Reaktion verläuft in beiden Fällen nach erster Ordnung bezüglich des Initiators ($\beta = 1$). Die Ermittlung der Reaktionsordnung bezüglich des Katalysators ist bei Katalyse durch Oxyanionen etwas unklarer. So wird bei Verwendung von TASB eine Abhängigkeit erster Ordnung gefunden ($\tau = 1$), während bei der Katalyse mit TBABB in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration Reaktionsordnungen im Bereich $-0,5 \leq \tau \leq 1$ auftreten. Das komplexe Polymerisationsverhalten bei der Bibenzoatkatalyse kann auf gekoppelte Gleichgewichte mit Folgereaktionen zurückgeführt werden, wobei der entscheidende Reaktionsschritt die Dissoziation von Bibenzoat in Benzoat und freie Benzoesäure darstellt.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten setzt sich aus den aus den "wahren" Aktivierungsgrößen (Aktivierungsenergie E_a und Häufigkeitsparameter A) und der Enthalpie, bzw. Entropie des Katalysatorgleichgewichts (ΔH^* und ΔS^*) zusammen. Kombination von

$$\ln K^* = \frac{\Delta H^*}{RT} - \frac{\Delta S^*}{R} \quad (1.4-19)$$

und Gleichung (1.4-12) führt zu

$$\ln k_{app} = \ln A_{app} - \frac{E_{a,app}}{RT} = \ln A - \frac{E_a}{RT} + \frac{\Delta H^*}{RT} (1 - J_0) - \frac{\Delta S^*}{R} (1 - I_0) + \ln(J_0 C_0). \quad (1.4-20)$$

Hieraus folgt aus dem temperaturabhängigen Teil

$$E_{a,app} = E_a - \Delta H^* \cdot (1 - J_0), \quad (1.4-21)$$

bzw. aus dem temperaturunabhängigen Teil

$$\ln A_{app} = A - \frac{\Delta S^*}{R} (1 - J_0) + \ln(J_0 C_0) \quad (1.4-22)$$

wobei die Aktivierungsenergie E_a und der Häufigkeitsfaktor A aus vergleichbaren Polymerisationsreaktionen bekannt sein muss, um ΔH^* und ΔS^* zu bestimmen.

Sowohl Mai^{166,167,175} als auch Gores¹⁸² fanden Abweichungen von einem idealen Polymerisationsverhalten (Induktionsperioden und Abbruchreaktionen). Der Abbruch kann auf Nebenreaktion des Katalysators mit den Kettenenden zurückgeführt werden; die Ursache für die Induktionsperiode ist in einer langsamen Initiierung, die sich durch Anwendung eines dimeren Initiators unterdrücken lässt, zu begründen.

^a TAS = Tris(dimethylanimo)sulfonium $((\text{NMe}_2)_3\text{S}^+$, B = Benzoat $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$
^b TBA = Tetrabutylammonium Bu_4N^+ , BB = Bibenzoat $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{H}]^-$

Abschließend ist zu sagen, dass das aus dem assoziativen Mechanismus entwickelte kinetische Schema mit den experimentellen Ergebnissen gut übereinstimmt. Der Mechanismus der GTP wird allerdings durch die Reaktionsbedingungen stark beeinflusst; somit kann letztlich keine allgemeingültige Entscheidung getroffen werden, ob der dissoziative oder der assoziative Mechanismus der Realität am nächsten kommt.¹⁷⁸

1.5 Eigenschaften von Polymeren in Lösung

1.5.1 Radien und Viskositäten

Eine wichtige Größe zur Beschreibung der Größe eines Polymers in Lösung stellt der Trägheitsradius R_g dar, der für flexible Moleküle über das mittlere Quadrat des Abstands aller Streuzentren vom Massenschwerpunkt des Moleküls definiert ist

$$\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{1}{N} \sum_i (R_i - S)^2 \right)^{1/2}. \quad (1.5-1)$$

Für polydisperse Systeme ist das z -Mittel des Quadrat des Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle$ über statische Lichtstreuung experimentell zugänglich. Mit dieser Methode kann weiterhin das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w und der zweite Virialkoeffizient A_2 , der die Abweichungen vom thermodynamischen Idealverhalten angibt, ermittelt werden. Dieser zweite Virialkoeffizient beschreibt die Zwei-Teilchen-Wechselwirkungen, wie Polymer-Lösungsmittel und intramolekulare Polymer-Wechselwirkungen, wobei unter θ -Bedingungen $A_2 = 0$ gilt und das Polymer sich wie ein ideales Gauß-Knäuel verhält.

Der hydrodynamische Radius, R_h , eines Polymeren schließt – im Gegensatz zum rein geometrisch definierten Trägheitsradius – das vom Polymer mitgeschleppte Lösungsmittel mit ein (vgl. Fig. 1.5-1). Die Bestimmung von R_h erfolgt in der dynamischer Lichtstreuung durch Messung zeitlicher Fluktuationen der Streuintensität. Die durch die thermische Bewegung der Teilchen hervorgerufenen Fluktuationen werden bezüglich der Zeit korreliert. Für große Makromoleküle ergibt sich ein apparenter konzentrations- und winkelabhängiger Diffusionskoeffizient, woraus durch Extrapolation auf $c \rightarrow 0$ und $q \rightarrow 0$ der Diffusionskoeffizienten D bestimmt wird, der über die Stokes-Einstein Beziehung mit dem der hydrodynamische Radius verknüpft ist. Es gilt

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D_z}, \quad (1.5-2)$$

wobei für polydisperse Systeme R_h ein z -gemittelter Wert über alle Moleküle und ein Mittelwert über alle Konformationen darstellt.

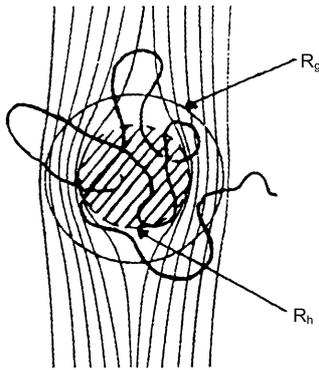


Fig. 1.5-1: Vergleich des hydrodynamischen Radius mit dem Trägheitsradius nach Burchard¹¹⁵. Der Trägheitsradius ist eine geometrisch definierte Größe, während der hydrodynamische Radius das vom Polymer mitgeschleppte Lösungsmittel beinhaltet

Die intrinsische Viskosität $[\eta]$, auch Staudinger-Index genannt, gibt die Größe des spezifischen hydrodynamischen Volumens an, welches von einem Polymeren bei gegebenem Lösungsmittel eingenommen wird. Die intrinsische Viskosität wird mit Hilfe von Viskosimetern bestimmt, wobei man aus der Viskosität der Polymerlösung, η , und der des reinen Lösungsmittels, η_0 die spezifische Viskosität erhält

$$\eta_{\text{spez}} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 \quad (1.5-3)$$

Aus η_{spez} wird die intrinsische Viskosität $[\eta]$ durch Extrapolation von η_{spez}/c auf verschwindende Konzentration und Scherrate ermittelt. Der Zusammenhang zwischen intrinsischer Viskosität und Trägheitsradius ist durch den von Flory und Fox¹⁸³ gefundenen Zusammenhang

$$[\eta] = \Phi \left(\frac{R_g^3}{M} \right) \quad (1.5-4)$$

gegeben, wobei in der von Einstein für kugelförmige Teilchen gefundenen Beziehung

$$[\eta] = 2,5 N_A \left(\frac{V}{M} \right) = \frac{10\pi}{3} N_A \left(\frac{R^3}{M} \right) \quad (1.5-5)$$

das Volumen V durch ein über den Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ angenähertes Kugelvolumen ersetzt worden ist. Die in Formel (1.5-5) verwendete Proportionalitätskonstante ϕ kann für lineare und ideal flexible Polymere mit $M_w > 10^4$ als konstant angesehen werden. Für verzweigte Strukturen ist ϕ nur konstant, wenn sich die Anzahl der Verzweigungen pro Volumeneinheit nicht ändert und die Polymere eine Selbstähnlichkeit aufweisen.

Wird in (1.5-5) der Radius R durch den hydrodynamischen Radius^a R_η ersetzt, folgt direkt $\phi \propto R_\eta^3 / R_g^3$ und der Flory–Fox Parameter kann anschaulich als Maß für die Durchspülung eines Polymers gedeutet werden.¹¹⁵ Für große ϕ ergibt sich bei großen hydrodynamischen Radien R_η eine geringe Durchspülung. Hierbei wird nur wenig Lösungsmittel aus dem Inneren des Knäuels mit dem umgebendem Lösungsmittel ausgetauscht und der Geschwindigkeitsgradient zwischen Lösungsmittel im Polymer und dem Polymer selbst ist gering. Bei durchspülten Knäueln findet ein Austausch der Lösungsmittelmoleküle statt und die Geschwindigkeit des Lösungsmittels innerhalb und außerhalb des Polymers ist annähernd gleich.

1.5.2 Molekulargewichtsabhängigkeit des Trägheitsradius und der intrinsischer Viskosität

Zur Untersuchung der Molekulargewichtsabhängigkeit des Trägheitsradius und der intrinsischen Viskosität stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Zum einen können Proben mit geringer Polydispersität^b und unterschiedlichem Molekulargewicht mittels statischer Lichtstreuung

^a R_η und R_h sind beides hydrodynamische Radien. R_η berücksichtigt noch, dass Polymere bei viskosimetrischen Untersuchungen einem Schergradienten ausgesetzt sind.

^b Um die erhaltenen Daten vergleichen zu können, müssen strenggenommen die Momente der Mittelwerte identisch sein. Dabei ist allerdings z. B. der aus der statischen Lichtstreuung bestimmte Trägheitsradius ein z-Mittel,

oder Kapillar- bzw. Rotationsviskosimetrie charakterisiert werden; zum anderen können die Polymere mittels einer mit Durchflussdetektoren gekoppelten GPC vermessen werden, womit auch die Charakterisierung breiter Proben durch die chromatographische Auftrennung in nahezu monodisperse Fraktionen möglich wird.

Da in der GPC die Trennung nach dem hydrodynamischen Volumen $V_h \propto [\eta] \cdot M$ (vgl. (1.5-4)) der Polymere erfolgt, kann das Molekulargewicht M nicht direkt ermittelt werden¹⁸⁴. Die Korrelation zwischen M und V_h kann durch den Vergleich der Elutionsvolumina von Polymeren mit bekannten Molekulargewicht (Kalibration) oder den Einsatz von Viskosimetern oder Lichtstreu-Photometern im Durchfluss erfolgen.

Den Zusammenhang zwischen der intrinsischen Viskosität $[\eta]$ und dem Molekulargewicht M liefert die empirische Mark-Houwink Gleichung, die auch als Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung oder modifizierte Staudinger-Gleichung bekannt ist

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (1.5-6)$$

Da die Molmassenabhängigkeit der intrinsischen Viskosität von der Polymerüberstruktur abhängt, setzt die Gültigkeit von Gleichung (1.5-6) das Vorliegen einer selbstähnlichen Struktur voraus. Im Falle linearer Polymere wird diese Voraussetzung ab einem Molekulargewicht $M > 10^4$ erfüllt, bei verzweigten Strukturen kann dieser Wert über- oder unterschritten werden.

Theoretische Überlegungen zeigen, dass neben der Molmassenabhängigkeit der intrinsischen Viskosität eine analoge Abhängigkeit des Trägheitsradius vom Molekulargewicht formuliert werden kann

$$\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = K_{LS} \cdot M^{\alpha_{LS}} \quad (1.5-7)$$

Beide Exponenten α und α_{LS} nehmen dabei für verschiedenen Polymerstrukturen charakteristische Werte an und stehen über die Flory-Fox-Beziehung (1.5-4) in einem direkten Zusammenhang.

Aus dem Exponentenvergleich von (1.5-6) mit (1.5-7) folgt unter der Annahme eines konstanten Flory-Fox-Parameters ϕ

$$\alpha + 1 = 3 \alpha_{LS} \quad (1.5-8)$$

Diese Gleichung stellt eine qualitative Abschätzung für Polymere in guten Lösungsmittel dar, die erst im Grenzfall für unendlich großer Molekulargewichte exakt gilt.

In den letzten Jahren wurde der Zusammenhang der Exponenten dieser Potenz-Gesetze mit der Selbstähnlichkeit einer Struktur diskutiert.^{115,185} Dabei ist der Exponent α_{LS} , der aus der Beziehung des Trägheitsradius mit dem Molekulargewicht erhalten wird, umgekehrt proportional zur fraktalen Dimension des Polymeren in Lösung.

$$\alpha_{LS} = 1/d_f \quad (1.5-9)$$

während das Molekulargewicht M_w ein Gewichtsmittel darstellt. Wenn die Proben nur eine geringe Polydispersität aufweisen, ist der Fehler der durch den Vergleich der verschiedenen Momente gemacht wird, vernachlässigbar klein.

In Tab. 1.5-1 sind die entsprechenden Exponenten sowie die fraktalen Dimensionen unterschiedlicher Polymerstrukturen einander gegenübergestellt. Die aus der Steigung der doppellogarithmischen Auftragung der intrinsischen Viskosität $[\eta]$ oder des Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ gegen das Molekulargewicht M ermittelten Mark-Holwink-Exponenten α bzw. Exponenten des Trägheitsradius α_{LS} können nach Tab. 1.5-1 einer bestimmten Struktur zugeordnet werden. Tritt eine Krümmung in der doppellogarithmischen Auftragung der intrinsischen Viskosität oder des Trägheitsradius in Abhängigkeit vom Molekulargewicht auf, so kann dies als ein Anzeichen für eine Änderung der Struktur gedeutet werden.

Tab. 1.5-1: Zusammenhang der Exponenten des Trägheitsradius α_{LS} und der Mark–Howink Exponenten α mit der fraktalen Dimension d_f für verschiedene Polymerstrukturen

Struktur des Polymers	α	α_{LS}	$d_f = 1/\alpha_{LS}$
harte Kugel	0,33	0	3
Ideales Knäuel	0,5	0,5	2
Reales Knäuel in guten Lösungsmittel ^a	0,6	0,8	1,7
Starres Stäbchen	1,0	2,0	1

1.6 Mechanisch–dynamische Eigenschaften von Polymeren in Schmelze

1.6.1 Speicher– und Verlustmodul

Unter Einwirkung einer äußeren Kraft wird die Gestalt eines Polymers geändert. Hierbei hängt das Maß der Deformierbarkeit von der inneren Struktur, der Deformationsgeschwindigkeit und der Temperatur ab. So verhält sich ein Makromolekül bei niedrigen Temperaturen oder hohen Dehnraten wie ein elastischer Festkörper, während bei hohen Temperaturen und niedrigen Dehnraten das Verhalten einer viskosen Flüssigkeit ähnelt. Zur quantitativen Beschreibung werden die viskoelastischen Eigenschaften eines Polymers in eine ideal elastischen und einen ideal viskosen Anteil zerlegt, welche im Modell als Kombination einer Feder und eines Dämpfungselements beschrieben werden können. Eine Serienschaltung dieser Elemente wird als Maxwell– eine Parallelschaltung als Voigt–Modell bezeichnet.

Zur quantitativen Beschreibung der viskoelastischen Eigenschaften von Materialien können konstitutive Gleichungen formuliert werden, die sich unter Annahme kleiner und gleichmäßiger Deformationen im Falle einer Scherdehnung Γ zu

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t')\Gamma(t')dt' \quad (1.6-1)$$

mit der Scherspannung $\sigma(t)$ und dem Relaxationsmodul $G(t)$ vereinfachen lassen. Oszilliert die Scherdehnung Γ mit einer Frequenz ω und der Amplitude Γ_0

$$\Gamma = \Gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1.6-2)$$

ergibt sich als Lösung des Integrals (1.6-1) unter Verwendung von (1.6-2))

$$\sigma = \Gamma_0 [G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)], \quad (1.6-3)$$

^a Für die beiden Grenzfälle undurchspültes und durchspültes Knäuel erhält man unterschiedliche Exponenten. Für undurchspülte Knäuel ist $0,5$ (θ -Lösungsmittel) $< \alpha < 0,8$ (gutes Lösungsmittel), für durchspülte gilt $1,0 < \alpha < 1,2$.

was nach dem Euler'schen Satz elegant im Komplexen formuliert werden kann.

$$\Gamma^* = \Gamma_0 e^{i\omega t} \quad (1.6-4)$$

So ergibt sich unter Einführung des komplexen Schermoduls

$$G^* = \frac{\sigma_0}{\Gamma_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\Gamma_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = G' + iG'' \quad (1.6-5)$$

wobei δ den Phasenwinkel angibt. Das Speichermodul G' befindet sich in Phase mit der Dehnung und kann anschaulich als elastische Antwort des Systems interpretiert werden. Das Verlustmodul G'' weist demgegenüber eine Phasenverschiebung von 90° auf und stellt ein Maß für die pro Schwingungsvorgang im System dissipierte Energie dar. Der Verlusttangens $\tan \delta$ wird schließlich aus dem Quotienten beider Moduln gebildet, während die Nullscherviskosität aus der Extrapolation des Quotienten aus Verlustmodul und Schwingungsfrequenz auf $\omega \rightarrow 0$ definiert ist

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad \eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad (1.6-6)$$

Zur Bestimmung der mechanisch–dynamischen Spektren werden bei verschiedenen Temperaturen frequenzabhängige Messungen durchgeführt. Durch Anwendung des Zeit–Temperatur–Superpositionsprinzips kann der zugängliche Temperaturbereich erweitert werden, wodurch eine vollständige Charakterisierung der viskoelastischen Eigenschaften erreicht wird.

1.6.2 Die Rouse–Theorie zur Beschreibung amorpher Polymere

Oberhalb der Glastemperatur besitzen Polymere keine festgelegte innere Struktur, sondern weisen eine mehr zufällige Konformation der Kette auf, welche sich durch Rotation um die Bindungen des Kettenrückrats kontinuierlich ändert. Die mittlere Kettenkonformation wird durch das relative Energieminimum der verschiedenen isomeren Konformationen und der thermodynamischen Wechselwirkungen der Ketten bestimmt. Der Grenzfall isolierter Ketten ohne Verschlaufungen wird hierbei durch das "bead–spring"-Modell nach Rouse^{186,187}, der Fall mit Verschlaufungen durch das "Repatationsmodell" nach de Gennes,¹⁸⁸ Doi und Edwards¹⁸⁹⁻¹⁹² beschrieben. Da für Kaskadenpolymere aufgrund der Verzweigungen keine Verlaufungen auftreten können, wird das erstgenannte Modell hier mit großen Erfolg angewendet.¹⁹³⁻¹⁹⁹

Nach dem "bead–spring"-Modell wird eine aus i Monomereinheiten aufgebaute Polymerkette in i_{R+1} Perlen, auf die Masse und die Reibungswechselwirkung mit der Umgebung konzentriert und die durch i_R Federn miteinander verbunden sind, unterteilt. Unter Vernachlässigung der Einzelheiten der Kettenbewegung für die Bewegung der Gesamtkette und in Abwesenheit hydrodynamischer Wechselwirkung zwischen den einzelnen Perlen, ist eine Konfigurationsänderung mit einer Bewegung einer Perle durch die Brownsche Bewegung verbunden. Mit Hilfe dieser Rouse–Theorie können die nach Gleichung (1.6-5) bestimmten Moduln durch Summation aller Relaxationsmoden ausgedrückt werden

$$G' = \left(\frac{\rho RT}{M} \right) \sum_{p=1}^i \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2}; \quad G'' = \left(\frac{\rho RT}{M} \right) \sum_{p=1}^i \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (1.6-7)$$

wobei die p -te Relaxationszeit der Rouse-Kette über die Nullscherviskosität η_0 , die Dichte ρ und das Molekulargewicht M des Polymers gegeben ist

$$\tau_p = \frac{6\eta_0 M}{\pi^2 p^2 \rho RT} \quad (1.6-8)$$

Nach der Rouse-Theorie sollte in einem dynamisch-mechanischen Spektrum oberhalb des Glaspunkts ein Frequenzbereich existieren, in dem Speicher- dem Verlustmodul identisch sind und proportional zu $\omega^{1/2}$ verlaufen

$$G' = G'' = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{\rho RT \eta_0}{M} \right)^{1/2} \omega^{1/2} \quad (1.6-9)$$

Bei kleiner Frequenzen in der Region des terminalen Fließens besitzt der Verlustmodul G'' die Steigung eins, während der Speichermodul G' einen doppelt so starken Anstieg aufweist.

1.7 Eigenschaften von Polyelektrolyten

Als Polyelektrolyte bezeichnet man Makromoleküle, in denen anionisch oder kationisch geladene Gruppen kovalent miteinander verbunden sind. Zum Elektroneutralitätsausgleich liegen neben den Makroionen niedermolekulare Gegenionen vor, welche die Coulomb-Wechselwirkungen der Makroionen teilweise abschirmen. Polyelektrolyte können anhand ihrer Ladung unterschieden werden; so gibt es anionische, kationische und amphotere Polyelektrolyte; in letzteren treten kationische und anionische Gruppen in derselben Kette auf. Eine weitere Möglichkeit der Unterteilung besteht im Dissoziationsverhaltens in wässriger Lösung. Hier unterscheidet man zwischen starken und schwachen Polyelektrolyten, wobei die schwachen, in Wasser nicht über den ganzen pH -Bereich dissoziiert vorliegen. Neben der Säure- bzw. Basestärke und der Ionenstärke im System ist für die schwachen Polyelektrolyte der pH -Wert von entscheidender Bedeutung, da dieser den Dissoziationsgrad und damit auch die Ladungsdichte beeinflusst. Die Ionenstärke bestimmt die Struktur der Polyelektrolyte in wässriger Lösung; ohne zugesetztes Fremdsalz und bei extremer Verdünnung liegen die Ketten als steife Stäbchen vor, mit genügend Salz verhalten sich die Makroionen wie neutrale Polymere (Gauss-Knäule) in Lösung. Neben den natürlich vorkommenden Polyelektrolyten, wie zum Beispiel Gelatine, werden häufig nichtionische Polymere wie Cellulose oder Stärke zu Polyelektrolyten modifiziert. Polymethacrylsäure (PMAA) lässt sich zum einen durch radikalische Polymerisation direkt aus der Methacrylsäure herstellen, aber auch durch kontrollierte Polymerisation von *tert*-Butylmethacrylat und anschließender sauer katalysierte Verseifung.

1.7.1 Theoretische Beschreibung von Polyelektrolyten

Bei der theoretische Beschreibung der geladenen Ketten müssen die langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Auch ein Vergleich mit niedermolekularen Elektrolyten kann nicht vorbehaltlos erfolgen, da ein Teil der Ladungen miteinander in Verbindung steht (bei niedermolekularen Elektrolyten sind alle Ionen in der Lösung frei verteilt), was zu einer stark inhomogenen Ladungsverteilung führt. Die theoretische Beschreibung des Verhaltens niedermolekularer Elektrolyte in Lösung basiert auf Linearisierung der Poisson-Boltzmann Gleichung, die im Jahre 1923 durch Debye und Hückel²⁰⁰ erfolgte. Hierbei wurde die Debye-Länge λ_D

$$\lambda_D = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon k T}{2e^2 I} \right)^{1/2} \quad (1.7-1)$$

eingeführt, die als neue Längenskala den Wechselwirkungsradius des Potentials einer Probeladung angibt, die durch entgegengesetzt geladene Punktladungen in der Umgebung geschwächt wird. So kann für kleine λ_D die Probeladung nur mit der unmittelbaren Umgebung in Wechselwirkung treten, da sie durch die Gegenionen effektiv abgeschirmt wird.

Die Annahme eines nur geringen und kugelsymmetrischen Potentials^a gestattet es nicht, die Debye-Hückel-Theorie direkt auf Polyelektrolyte zu übertragen. Weiterhin wird die Potentialfunktion, die durch Linearisierung der Poisson-Boltzmann Gleichung erhalten wird, im Falle von Polyelektrolyten durch die Topologie der Ketten in Lösung beeinflusst, die ihrerseits z. B. von der Salzkonzentration, dem Lösungsmittel und der Temperatur abhängt. Dennoch kann bei der Anwendung der Debye-Hückel-Theorie auf einfache Geometrien, wie z. B. unendlich lange gebogene Zylinder, eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment gefunden werden.²⁰¹

Nach Manning²⁰² können stäbchenförmige Polyelektrolyte als unendlich dünne Geraden, auf denen sich im Abstand d Ladungen befinden, beschrieben werden. Entweder halten sich die Gegenionen in Nähe dieser Geraden auf und schirmen deren Ladung ab, oder sie bewegen sich frei in der Lösung. Wird Abstand der Ladungen auf der Geraden verringert, so ergeben Berechnungen unter Verwendung der Debye-Hückel-Theorie ein abstoßendes Potential, solange ein Grenzwert λ_B nicht unterschritten wird. Wird der Abstand kleiner als λ_B , dann kondensieren Gegenionen auf der Geraden bis wieder der Abstand d' erreicht wird. Dieser Grenzwert λ_B heißt Bjerrum-Länge

$$\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon k T}, \quad (1.7-2)$$

und gibt den Abstand an, bei dem die elektrostatische Wechselwirkung zweier nicht abgeschirmten Ladungen der thermischen Energie entspricht.

Nach der Theorie von Skolnick, Fixman²⁰³ und Odjik²⁰⁴ werden Polyelektrolyte bei geringer Salzkonzentration als wurmartige Ketten (vgl. Kratky und Porod²⁰⁵) mit einer kontinuierlichen Ladungsverteilung beschrieben. Im Bereich niedrige Ionenstärke übertrifft die Debye-Länge den Abstand der Ladungen auf der Polymerkette um ein Vielfaches, daher kann die diskrete Ladungsverteilung durch eine kontinuierliche ersetzt werden. Die Persistenzlänge l_{PE} von Polyelektrolyten übersteigt die von ungeladenen Makromolekülen, da sie sich im ersten Fall aus der Länge l_0 der ungeladenen Kette und dem elektrostatischen Anteil l_e zusammensetzt. Mit Hilfe der Poisson-Boltzmann-Gleichung für gekrümmte Zylinder und unter Berücksichtigung der Kondensation von Gegenionen ergibt sich als elektrostatische Persistenzlänge bei höherer Ionenstärke:

$$l_e = \frac{\lambda_B \lambda_D^2}{4d^2} \quad \text{für } \lambda_D < d \quad \text{und} \quad l_e = \frac{\lambda_D^2}{4\lambda_B} \quad \text{für } \lambda_D > d \quad (1.7-3)$$

^a Das Feld in der Nähe des Polyelektrolyten kann selbst bei kleinen Konzentrationen relativ stark sein und nichtlineare Effekte hervorrufen.

wobei d den Abstand zweier Probeladungen angibt. Allerdings konnte die aus diesen Gleichungen folgende Abhängigkeit der elektrostatischen Persistenzlänge von der Ionenstärke $l_e = I^{-1}$ für flexible Polyelektrolyte nicht gefunden werden, da experimentelle Daten einen Zusammenhang der Art $l_e = I^{-1/2}$ nahe legen.²⁰⁶

1.7.2 Donnan-Effekt

Der Donnan-Effekt wird nur bei Polyelektrolytlösungen in Gegenwart von Fremdsalz beobachtet. Bei einer Osmose einer Polyelektrolyt/Salz-Lösung können die Gegenionen nicht durch die für sie normalerweise durchlässige Membran diffundieren, da sonst die Elektroneutralitätsbedingung verletzt werden würde. Daher leisten auch diese Gegenionen einen Beitrag zum osmotischen Druck, der in diesem Fall durch

$$\frac{\Pi}{c_p} = RT \left(\frac{1}{M} + \frac{Z^2}{4M^2 c_s} c_p + \dots \right) \quad (1.7-4)$$

gegeben ist. Hierbei repräsentieren c_p und c_s die Konzentration des Polymeren bzw. des Salzes und Z die effektive Ladung der Gegenionen. Aufgrund des Zusammenhangs des osmotischen Drucks mit dem zweiten Virialkoeffizienten A_2 muss dieser Effekt insbesondere bei der Lichtstreuung von Polyelektrolyten berücksichtigt werden.

1.7.3 Charakterisierung von Polyelektrolyten durch Viskosität und Lichtstreuung

Zur Charakterisierung der Polyelektrolyte werden die gleichen Methoden wie zur Bestimmung der Moleküleigenschaften von neutralen Polymeren angewendet. Hierbei ist zu beachten, dass Polyelektrolyte, denen kein Fremdsalz zugesetzt wurde, langreichweitigen Wechselwirkungen unterliegen, die bei neutralen Polymeren nicht auftreten. Die wechselseitige Abstoßung der Makromoleküle führt zu einer regelmäßigen Anordnung der Ketten in Lösung, die bei Streuexperimenten ein winkelabhängiges Maximum der Streuintensität und bei Viskositätsuntersuchungen in einem Maximum in der Auftragung der reduzierten Viskosität gegen die Polymerkonzentration verursacht²⁰⁷. Wird den Polyelektrolyten Fremdsalz in ausreichender Konzentration zugesetzt, so verhalten sich diese aufgrund der Abschirmung der Ladungen wie ungeladene Polymere; es kann daher ein linearer Zusammenhang zwischen reduzierter Viskosität und Konzentration erwartet werden. Die hieraus bestimmten Mark-Houwink Koeffizienten liegen im Bereich von ungeladenen Polymeren. So wurde für das Natriumsalz der Polyacrylsäure in Abhängigkeit von der Salzkonzentration und dem Neutralisationsgrad Exponenten im Bereich $0,55 \leq \alpha \leq 0,91$ ermittelt²⁰⁸, wobei die Zunahme von α mit dem Neutralisationsgrad und abnehmender Salzkonzentration zu den Übergang zu einer gestreckten Struktur widerspiegelt (vgl. Tab. 1.5-1).

Lichtstreuung kann zur Bestimmung von M_w und des Trägheitsradius, auch bei Polyelektrolyten angewendet werden, allerdings muss das zu vermessende Polymer der Messung gegen das entsprechende Lösungsmittel dialysiert werden. Wird stattdessen ein mit einer GPC gekoppeltes Lichtstreuophotometer zur Messung eingesetzt, ist dies unnötig, da sich das Donnan-Gleichgewicht zwischen Polymerlösung und Lösungsmittel bereits während der chromatographischen Trennung eingestellt hat.²⁰⁹

2 Problemstellung

Ziel dieser Arbeit ist es – aufbauend auf den Ergebnissen der 1996 fertiggestellten Diplomarbeit – durch Selbstkondensierende Vinyl (Co)Polymerisation von MTSHEMA unterschiedlich stark verzweigte Methacrylate mittels Gruppenübertragungspolymerisation herzustellen und diese durch Gelpermeationschromatographie (GPC) mit gekoppelten molmassensensitiven Detektoren zu charakterisieren.

Im Falle der *Synthese* der verzweigten Makromoleküle steht die Optimierung der Polymerisationsbedingungen im Vordergrund. Für eine praktische Anwendung wären Bedingungen ideal, unter denen bei Raumtemperatur innerhalb von 15 min ein vollständiger Umsatz an Monomer erreicht werden kann, ohne dass Nebenreaktionen auftreten. Parallel dazu muss zum Verständnis der kinetischen Daten eine Weiterentwicklung der Theorie vorangetrieben werden, da diese sich von einer kontrollierten Polymerisation unterscheidet.

Die Charakterisierung hochverzweigter Polymer stellt eine besondere Herausforderung dar, weil lineare Kalibrationskurven nicht verwendet werden können. Mit Hilfe von GPC–Lichtstreu– und GPC–Viskositätsmessungen kann dieses Problem überwunden werden, wobei durch die Korrelation der Viskositäts– mit den Lichtstreuendaten Aussagen über die Selbstähnlichkeit des Polymers in Lösung möglich sind, die allerdings einer unabhängigen Bestätigung durch NMR–Spektroskopie bedürfen.

Nach Abschluss der Optimierung kann das Polymerisationssystem zur Herstellung unterschiedlicher verzweigter Strukturen verwendet werden. Hierbei bezieht sich "unterschiedlich" auf den Verzweigungsgrad, die Architektur (hyperverzweigt, Stern mit hyperverzweigtem Kern, Hantel–Polymere) und im Fall der Copolymerisation auf andere Comonomere .

3 Experimenteller Teil

3.1 Verwendete Reagenzien

3.1.1 Gase, Lösungsmittel und Ausgangsprodukte für weitere Synthesen

Als Inertgas dient Stickstoff 5.0 (Messer–Griesheim), der nach Vorbehandlung mit Oxysorb durch zwei miteinander verbundene, mit Toluol, Benzophenon und mit Na/K-Legierung beschickte Gas–Waschflaschen über eine Glasrohrverbindung direkt in eine Vakuumlinie geleitet wird. Zum Betrieb des Gaschromatographen (vgl. 3.3.1) wird synthetische Luft und Wasserstoff 3.0 (beide Messer–Griesheim) verwendet, die beide ohne weitere Reinigung eingesetzt werden.

Tetrahydrofuran (BASF) wird über eine Silbermantelfüllkörperkolonne rektifiziert und über Kalium in einer Umlaufdestille getrocknet. In einem mit der Vakuumlinie direkt verbundenen Kolben wird das vorgetrocknete THF entgast und über Natrium-Kalium-Legierung gerührt, bis die charakteristische blaue Farbe erscheint, in einen zweiten mit Natrium-Kalium-Legierung gefüllten und abgeschmolzenen Kolben überkondensiert und darin bis zur Verwendung unter eigenem Dampfdruck aufbewahrt.

Acetonitril (Acros 99 +%) wird nach Rektifikation zur Trocknung über CaH_2 gerührt und unter eigenem Dampfdruck bis zur Verwendung aufbewahrt.

Diethylether (Aldrich, HPLC-Grade), Benzol (Aldrich 99 +%) und 1,4-Dioxan (Fluka 98 %) werden keiner weiteren Reinigung unterzogen.

Aluminiumoxid Aktivitätsstufe I (Al_2O_3 , ICN Alumina, ICN EcoChrom, ICN Biomedicals GmbH) wird zur Beseitigung von Feuchtigkeitsspuren 24 h bei 350 °C in Hochvakuum erhitzt.

Ohne weitere Reinigung wurden als Edukte für Synthesen eingesetzt: 2,2-Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN, Aldrich), *n*-Butyllithium-Lösung in Hexanfraktion ($c = 1,6 \text{ mol/l}$; Aldrich), 3-Chlorbenzoesäure (Fluka), Chlortrimethylsilan (Aldrich), Chlortris(triphenylphosphin)rhodium(I) (Wilkinson's Katalysator, Fluka), Diisopropylamin (Aldrich), Dimethylethylsilan (ABCR), Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA, stabilisiert mit 4-Hydroxyanisol, Röhm), Ethylacetat (Aldrich), Hydroxyethylmethacrylat (Röhm), Irganox[®] 1010 (Ciba-Geigy), Isobuttersäurechlorid (Aldrich), Tetrabutylammoniumhydroxyd-Lösung (Fluka, puriss. 40 %ige Lösung in Wasser), Triethylamin (Aldrich), Triethylsilan (Fluka) und Tris(dimethylamino)sulfoniumbifluortrimethylsilikat (ABCR/Gelest).

3.1.2 Initiatoren, Monomere und Abbruchmittel

Der Initiator das 1-Methoxy-1-(trimethylsiloxy)-2-methyl-1-propen (MTS) ist kommerziell von der Firma ABCR/Gelest in 99 %iger Reinheit erhältlich. Er wird bei reduziertem Druck über eine 60 cm lange Spaltrohrkolonne (Fa. Fischer) rektifiziert (Sdp.: 55 °C bei 35 Torr), die Hauptfraktion direkt in eine graduierte und mit einem Rotaflo-Ventil versehene Ampulle eindestilliert und unter eigenem Dampfdruck in der Glove-Box aufbewahrt.

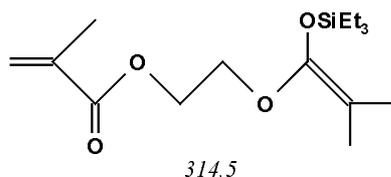
Methylmethacrylat (MMA) und tert-Butylmethacrylat (*t*BMA; beide BASF) werden mit Irganox[®] 1010 (Ciba-Geigy) stabilisiert, über eine Füllkörperkolonne fraktioniert, anschließend über Calciumhydrid gerührt, entgast und unter eigenem Dampfdruck bei -18 °C gelagert. Direkt vor Verwendung werden die Monomere in eine mit einem Rotaflo-Verschluß versehene Schliff-Ampulle überkondensiert.

Perdeutertes Methylmethacrylat (MMA-d₈, freundlicherweise vom MPI für Polymerforschung Mainz zur Verfügung gestellt) wird mit Irganox[®] 1010 (Ciba-Geigy) stabilisiert, über Calciumhydrid gerührt, entgast und unter eigenem Dampfdruck bei -18 °C gelagert. Zur Trennung vom Trocknungsmittel wird das Monomer unmittelbar vor Verwendung in der Glove-Box über eine 2 cm lange Al₂O₃-Säule gegeben.

Polymerisationen werden durch ein Gemisch aus Essigsäure und Methanol im Verhältnis 1/9 (v/v) abgebrochen.

Die Synthese der übrigen GTP-Initiatoren wird nachfolgend beschrieben.

3.1.2.1 2-[(2-Methyl-1-triethylsiloxy-1-propenyl)oxy]ethyl-methacrylat, MTSHEMA

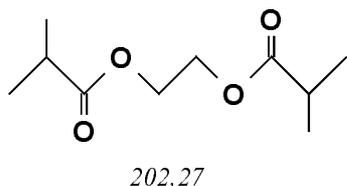


Zu einer entgasten Mischung aus 75,6 g (381 mmol) Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA) und 18,9 g (162 mmol) Triethylsilan werden im Stickstoffgegenstrom 14 mg (15,1 µmol) Chlortris(triphenylphosphin)rhodium(I) (Wilkinson's Katalysator) gegeben und 3 Stunden auf 60 °C erhitzt. Das Rohprodukt wird portionsweise im Hochvakuum destilliert. EGDMA wird bei 75 °C ($5,0 \cdot 10^{-2}$ mbar) vom Rohprodukt abgetrennt, das seinerseits bei einer Temperatur von 85 °C ($3,5 \cdot 10^{-2}$ mbar) übergeht.^{91,95,210}

Die Lagerung erfolgt bei -18 °C in einer dicht verschlossenen mit einem Rotaflo-Ventil verschlossenen Ampulle. MTSHEMA wird bei den Polymerisationsversuchen ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Das ¹H-NMR- und das ¹³C-NMR-Spektrum dieser Verbindung ist in Ref.⁹⁵ beschrieben.

3.1.2.2 2-[(2-Methyl-1-trimethylsiloxy-1-propenyl)oxy]ethyl-isobutyrat, MTSHIB

Vorstufe: Ethylenglycoldiisobutyrat

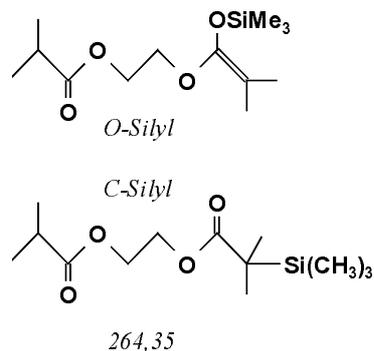


Unter Stickstoff wird zu einer Lösung aus 11,6 g (180 mmol) Ethylenglycol und 36,6 g (360 mmol) Triethylamin in 500 ml THF bei 0 °C innerhalb von drei Stunden 50,6 g (390 mmol) Isobuttersäurechlorid so zugetropft, dass die Reaktionstemperatur (Innenthermometer) 10 °C nicht übersteigt. Das Einsetzen der Reaktion geht mit dem Ausfallen eines weißen Feststoffes einher. Nach Beendigung der Zugabe des Säurechlorids wird zur Vervollständigung der Reaktion weitere drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, abfiltriert und mit etwa 200 ml THF gewaschen. Der nach Einengen des Filtrats erhaltene ölige Rückstand wird einer fraktionierten Destillation im Hochvakuum unterworfen. Sdp.: 48 °C ($5,5 \cdot 10^{-1}$ mbar).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): δ / ppm: 1,10 (12 H, d, $^3J = 6,8$ Hz, CH_3); 2,50 (2 H, septett, $^3J = 6,8$ Hz, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$); 4,21 (4 H, s, $(\text{CH}_2)_2$)

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1740$ (C=O)

Darstellung von 2-[(2-Methyl-1-trimethylsiloxy-1-propenyl)oxy]ethyl-isobutyrat, MTSHIB

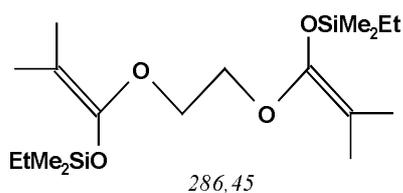


Zu 32 ml (51,2 mmol) einer Butyllithium-Lösung in Hexanfraktion verdünnt mit 20 ml olefinfreiem Hexan werden bei 0 °C 7 ml (5,1g; 50 mmol) Diisopropylamin langsam zugetropft. Die entstandene gelbliche Lösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und über Nacht bei -78 °C gelagert (LDA-Lösung). Zu einer Lösung von 10 g (49 mmol) Ethylenglycoldiisobutyrat in 20 ml olefinfreiem Hexan wird bei -78 °C die oben beschriebene LDA-Lösung portionsweise zugegeben. Innerhalb von 2 h tropft man eine Lösung von 32 ml Trimethylchlorsilan in 20 ml olefinfreiem Hexan bei -78 °C zu und lässt weitere 2 Stunden bei -78 °C nachreagieren. Die entstandene Lösung wird unter inerten Bedingungen filtriert, von Lösungsmittel befreit und im Hochvakuum destilliert. Sdp. 70 °C bei $2,0 \cdot 10^{-1}$ mbar.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Destillats zeigt eine Mischung aus C- und O-silylierten Produkten im Verhältnis 2/1 Da die O-silylierte Verbindung – die nach Mai²¹¹ und Sogah et al.²¹² im Gleichgewicht ihrem C-silylierten Isomeren steht – die Polymerisation nicht beeinträchtigt, wurden keine Versuche unternommen, das Reaktionsprodukt weiter aufzureinigen. Die Lagerung erfolgt in der Glove-Box bei Raumtemperatur.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): δ / ppm: 0,10 (9 H, s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ C-Silyl); 0,17 (2·9 H, s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ O-Silyl); 1,13 (6 H + 2·6 H, d, $^3J = 6,8$ Hz, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$, beide); 1,48 (6 H, s, $\text{RSi}(\text{CH}_3)_2$, C-Silyl); 1,55 und 1,56 (je 2·3 H, je s, $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, O-Silyl); 2,55 (1 H + 2·1 H, septett, $^3J = 6,8$ Hz, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$, beide); 3,81 (4 H, s, CH_2CH_2 ; C-Silyl); 3,85 (2·2 H m, CH_2CH_2 ; O-Silyl); 4,18 (2·2 H, m, CH_2CH_2 ; O-Silyl)

3.1.2.3 1,2-bis(2-Methyl-1-[dimethylethyl]siloxy-1-propenyl)oxy-ethan, DIMTS



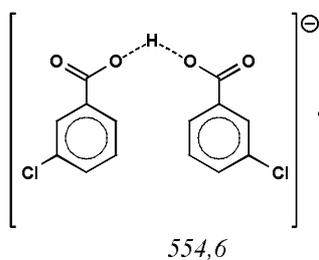
Zu einer entgasten Mischung aus 10,1 g (51 mmol) EGDMA und 4,25g (162 mmol) Dimethylethylsilan wird im Stickstoffgegenstrom eine Lösung von 14 mg (15,1 μmol) Chlortris-(triphenylphosphin)rhodium(I) (Wilkinson's Katalysator) in 50 ml absolutem Toluol zugegeben 3 Stunden auf 60 °C erhitzt und anschließend im Hochvakuum destilliert.

Die gaschromatographische Analyse des Destillats zeigt eine Mischung aus mono- und disilylierter Verbindung in Verhältnis 10:1; aufgrund des hohen Siedpunkts wurden keine weiteren Versuch unternommen, das Gemisch in die Einzelverbindungen aufzutrennen. Die Verbindung wurde unter eigenem Dampfdruck bei -18 °C gelagert. Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren der disilylierten Verbindung sind in Ref.¹⁴⁶ beschrieben.

3.1.3 GTP-Katalysatoren

Tetrabutylammoniumbibenzoat²¹³ (TBABB) ist freundlicherweise von Helga Stein zur Verfügung gestellt worden. Zur Erstellung einer TBABB-Stammlösung wird der Katalysator 12 h im Hochvakuum getrocknet, in der Glove Box eingewogen und dort mit einer definierten Menge THF aufgenommen.

3.1.3.1 Tetrabutylammonium-bi(3-chlorbenzoat) TBAB3ClB

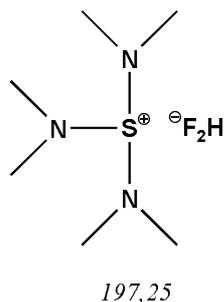


12,5 g (53,2 mmol) 3-Chlorbenzoesäure werden in 80 ml Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (Fluka, puriss. 40% in Wasser; entsprechend 123 mmol Bu_4NOH) aufgeschlämmt. Nach Schütteln bis zur vollständigen Lösung des Bezoesäurederivates wird mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden erneut mit 12,5 g (53,2 mmol) 3-Chlorbenzoesäure versetzt und durch Schütteln in Lösung gebracht. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der erhaltene Feststoff aus THF und Diethylether umkristallisiert.²¹³

Der Katalysator wird bei Raumtemperatur in der Glove-Box aufbewahrt.

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{N}$: C, 64,97; H, 8,18; N, 2,52. Gefunden: C, 64,92; H, 8,05; N, 2,49.

3.1.3.2 Tris(dimethylamino)sulfoniumbifluorid



Eine durch 2stündiges Rühren in der Glove-Box hergestellte Lösung von 2,1 g (7,61 mmol) Tris(dimethylamino)sulfoniumbifluoridtrimethylsilikat (TASSiF₂) in 2,5 ml Acetonitril wird im N₂-Gegenstrom mit 0,1 ml Wasser versetzt und weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der zurückgebliebene Feststoff in 10 ml THF über Nacht suspendiert. Die Suspension wird in der Glove-Box dekantiert und der Feststoff über Nacht im Hochvakuum getrocknet. Umkristallisation aus 5 ml THF und 165 ml Acetonitril ergibt weiße, hygroskopische Kristalle, die unter vermindertem Druck in einem mit Rotaflö-Hahn und Fritte versehenen Kolben aufbewahrt werden.^{98,156-158,214,215}

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von TASHF₂ in THF wurde eine Stammlösung in Acetonitril erstellt; hiervon wird das benötigte Equivalent an TASHF₂ entnommen, in eine Ampulle überführt, über Nacht im Hochvakuum von Lösungsmittel befreit und in THF aufgenommen.

3.1.4 Vergleichsverbindungen

3.1.4.1 Niedermolekulare Vergleichsverbindungen

2,2,4-Trimethylglutarsäuredimethylester²¹⁶⁻²¹⁹ (224T) und das cyclische Trimer des MMA 2,4-(dicarbomethoxy)-2,4,6,6-tetramethylcyclohexanon.^{218,220,221} (P_{3c}) wurden von Herrn Dr. L. Lochmann (Prag) freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

3.1.4.2 Vergleichspolymere

Methylmethacrylat und *tert*-Butylmethacrylat werden durch radikalische Polymerisation in Ethylacetat bei 80 °C (Starter : 2,2-Azo-*bis*-(isobutyronitril) ≈ 1 Gew%) unter Schutzgas 8 – 10 h polymerisiert und durch Fällung aus Methanol erhalten. Oligomeres PIBEHMA wird mittels TBABB-katalysierter GTP von IBHEMA unter Verwendung von MTSIB als Initiator polymerisiert und aus Benzol gefriergetrocknet. Zur Synthese von PIBHEMA mit hohem Molekulargewichte wird MTS als Katalysator eingesetzt.

Zur Bestimmung der Mark-Houwink Konstanten α und K , des Lichtstreuexponenten α_{LS} und des Brechungsindexinkrements wurde ein Gemisch breiter Polymerproben verwendet. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 3.1-1 zusammengefasst.

Tab. 3.1-1: Parameter der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten linearen Vergleichspolymere (K und $[\eta]$ bei 30 °C; dn/dc , α_{LS} und K_{LS} bei 25 °C und $\lambda = 633$ nm). Literaturdaten sind kursiv gesetzt

Polymer	K/mLg^{-1}	α	$\frac{dn/dc}{\text{mL/g}}$	α_{LS} K_{LS}/nm	Literatur
PMMA	$11,6 \cdot 10^{-2}$ <i>12,98 · 10⁻²</i>	$0,681 \pm 0,002$ <i>0,688</i>	0,0089	$0,549 \pm 0,006$ <i>(22,17 ± 0,21) · 10⁻²</i>	<i>Stickler²²²</i>
PMMA-d ₈ ^{*)}	$11,39 \cdot 10^{-2}$	$0,677 \pm 0,014$	/	/	/
PtBMA	$5,15 \cdot 10^{-2}$ <i>4,92 · 10⁻²</i>	$0,752 \pm 0,002$ <i>0,750</i>	$0,069 \pm 0,003$	/	<i>Kilz²²³</i>
PIBHEMA	/	<i>0,61</i>	/	/	<i>Simon et al.⁹⁵</i>

^{*)} enge Standards,

3.2 Apparaturen

Wie auch die anionische Polymerisation, ist die GTP empfindlich gegenüber Verunreinigungen. Sämtliche Reaktionen sind daher entweder in einer mit Reinststickstoff betriebenen Glove-Box oder in einer Vollglas-Apparatur, die sowohl ein Arbeiten unter Hochvakuum als auch unter leichtem Überdruck gestattet, durchgeführt worden.

3.2.1 Glove-Box

Polymerisationsversuche bei Raumtemperatur sind in einer mit Reinststickstoff 5.0 der Firma Messer-Griesheim betriebenen Glove-Box des Typs MB 150B-GI (MBraun, Garching) durchgeführt worden (O_2 -Konzentration ≤ 5 ppm). Die Beschickung der Glove-Box mit Gegenständen geschieht durch ein halbstündiges Evakuieren und anschließendes Belüften der Schleuse mit Reinststickstoff.

3.2.2 Vollglas-Apparatur

Eine Skizze der zur Polymerisationsversuchen bei tieferen Temperaturen verwendeten Apparatur zeigt Fig. 3.2-1.

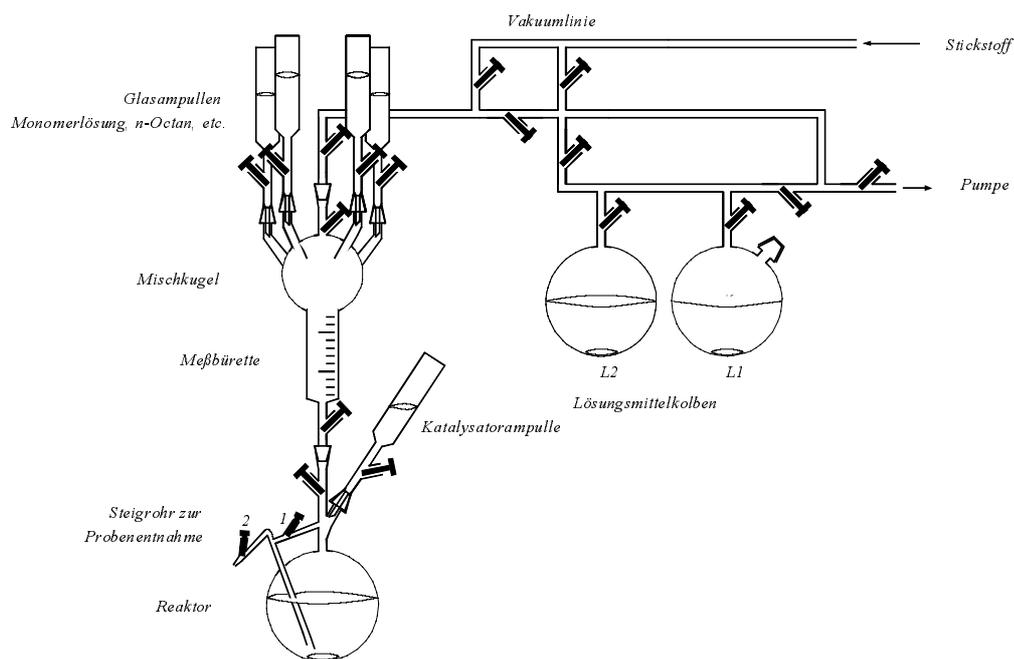


Fig. 3.2-1: Vollglas-Apparatur

Die Vakuuminie umfasst die Reinigung des Stickstoffs und des Lösungsmittels, während die Mischkugel und der Reaktor das eigentliche Kernstück der Apparatur darstellen. Die Mischkugel besteht aus einem Kolben, der mit mehreren Einschmelzungen zum Aufsetzen der Glasampullen und einer 100 ml Messbürette versehen ist. Über diese Bürette kann die Monomerlösung, volumetrisch abgemessen und in den Reaktor gegeben werden. Das Reaktorgefäß besteht aus einem Kolben, in den ein Glasrohr für die Probenentnahme führt. Im oberen Teil befinden sich Einschmelzungen für die Katalysatorampulle.

Vor Beginn eines Versuch in dieser Apparatur werden die eingesetzten Lösungen in der Glove-Box eingewogen und in die entsprechenden Ampullen gefüllt. Die Ampullen werden auf die Mischkugel, bzw. den Reaktor aufgesetzt, die Apparatur mehrfach im Hochvakuum ausgeheizt und mit gereinigtem Stickstoff gespült. Danach werden bei leichtem Unterdruck die verschiedenen Lösungen über die Messbürette der Mischkugel in den Reaktor gegeben. Bevor die Katalysatorlösung unter Rühren hinzugefügt wird, wird der Reaktor durch ein Temperaturbad auf die spätere Reaktionstemperatur gebracht. Die Zugabe der Katalysatorlösung erfolgte anschließend bei geringem Vakuum. Für die Probenahme wird der Stickstoffdruck auf 1,2 bar erhöht und bei geschlossenem Teflonhahn 1 durch Öffnen von 2 die Reaktionslösung über das Steigrohr aus dem Reaktor gedrückt. Nachdem 2 wieder geschlossen und 1 geöffnet ist, leert sich das Steigrohr. Da bei der Zugabe des Katalysators, um eine Minimierung der Mischzeit zu erreichen, ein leichtes Vakuum im Reaktor herrscht, kann die erste Probenentnahme frühestens nach 30 Sekunden erfolgen. Nach der beschriebenen Methode werden jeweils Proben von etwa 10 ml entnommen und direkt in das Abbruchmittel gegeben.

Für die Charakterisierung der Polymere mittels Gelpermeationschromatographie werden die einzelnen Proben am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt, in 10 ml Benzol, aufgenommen, filtriert und abschließend gefriergetrocknet.

3.3 Charakterisierung der Reaktionsprodukte

3.3.1 Bestimmung des Umsatzes durch Gaschromatographie

Die Gaschromatographie wird zur Bestimmung der Reinheit der synthetisierten Substanzen und zur Umsatzbestimmung der Polymerisationsreaktionen eingesetzt.

Der Umsatz an Monomer wird gaschromatographisch über den Restgehalt der abgebrochenen Reaktionslösung zum Zeitpunkt der Probenahme bestimmt. Dazu wird von jeder Probe etwa 0,1 µl in einen Gaschromatographen Typ Fisons GC 8000 der Firma ThermoQuest mit Hilfe eines automatischen Probengebers eingespritzt (Temperatur des Injektors 120 °C). Die Trennung erfolgt mit Wasserstoff als mobiler Phase und einer Kapillarsäule DB1 (stationäre Phase: Megabore Methylpolysiloxan, Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0,53 mm, Filmdicke: 1,5 µm). Die Analyse wird mittels eines Temperaturprogramms durchgeführt, das die Ofentemperatur nach anfänglichen 50 °C für 4 min innerhalb von 2 Minuten von 50 °C auf 150 °C linear steigert und für weitere 5 min hält. Als Detektor wird ein Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet (T = 170 °C). Die Aufzeichnung der Daten und die Auswertung der Peakflächen erfolgt computerunterstützt mit der Software Chrom-Card für Windows, Version 1.17β2 der Firma Fisons.

Aus dem Flächenverhältnis der Signale des Monomeren M und des internen Standards F_S zum Zeitpunkt $t = 0$ (Nullprobe) und zu einem Zeitpunkt t kann der Monomerumsatz x berechnet werden

$$x = 1 - \frac{(F_M/F_S)_t}{(F_M/F_S)_0} \quad (3.3-1)$$

3.3.2 Präparative Gelpermeationschromatographie

Zur Auftrennung breiter Polymerproben in engere Fraktionen und zur Abtrennung niedermolekularer Verunreinigungen wird eine präparative Gelpermeationschromatographie verwendet (*Lara*). Die Trennung erfolgt durch zwei in Reihe geschaltete 10 μm PL-Gel Säulen (Abmessungen 600 mm \times 25 mm) der Porengröße 500 \AA und mixed bed bei einem Fluss von typischerweise 8 ml/min (Pumpe: Knauer HPLC mit semipräparativen Köpfen). Als Konzentrationsdetektor wird ein Bischoff RI 8110 Differentialrefraktometer ($\lambda = 950 \text{ nm}$) eingesetzt, dessen Ausgangssignal von einem Mehrkanal- x,t -Schreiber aufgezeichnet wird. Die Probeaufgabe erfolgt manuell über ein Rheodyne 7125 Hochdruckventil (Volumen der Probenschleife $V_{inj} = 1 \text{ ml}$). Die injizierte Masse beträgt typischerweise $m_{inj} = 100 \text{ mg}$. Die mit einem Fraktionssammler ISCO 328 aufgefangenen Polymerlösungen werden eingedampft, in Benzol aufgenommen, gefriergetrocknet und anschließend mit der analytischen GPC charakterisiert.

3.3.3 Wässrige GPC

GPC-Messungen im wässrigen Medium werden von Polymer Standards Service GmbH, Mainz in 0,1 molarer NaNO_3 -Lösung durchgeführt. Die Trennung erfolgt durch drei in Reihe geschaltete Suprema-PSS-Säulen (Abmessungen 300 mm \times 8 mm) der Porengrößen 10^2 \AA , 10^3 \AA und 10^4 \AA bei einem Fluss von 0,5 mL/min oder 1,0 mL/min und einer Temperatur von 30 $^\circ\text{C}$. Als Viskositätsdetektor wurde ein Viskotek H 502 B Durchflussviskosimeter verwendet; die Bestimmung der Konzentration erfolgte durch ein Shodex RI71 Differentialrefraktometer. Die Auswertung der Rohdaten erfolgte hierbei nach der gleichen Methode wie im Fall der Messungen in THF.

3.3.4 Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Fourier-Transform Infrarot-Spektren wurden an einem Mattson 2030 (Galaxy-Series FT-IR; Institut für Anorganische Chemie), einem Nicolet 5SXB (Institut für Organische Chemie) oder einem Nicolet Magna 560 Spektrometer in Substanz, in Lösung oder als KBr-Pressling aufgenommen.

3.3.5 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Standard ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Mainz mit einem Bruker AC-200 oder AM-400 Spektrometer aufgenommen. Die jeweilige Messfrequenz wird bei den Spektren angegeben. Als interner Standard dient der Lösungsmittelpeak (CDCl_3 , ^1H -NMR $\delta = 7,26 \text{ ppm}$, ^{13}C -NMR $\delta = 77 \text{ ppm}$ relativ zu TMS). Die Multiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s: Singulett, d: Dublett, t: Triplett, q: Quartett, m: Multipllett; in sämtlichen Spektren ist der Betrag der Kopplungskonstante J in Hertz angegeben. Für die Bezeichnung der Dyaden werden folgende Abkürzungen verwendet: m: meso, r: racemisch.

Inverse-gated decoupling- ^{13}C -NMR-Spektren (INGATED ^{13}C) wurden im Institut für Anorganische Chemie an einem Bruker AVANCE DRX 400 Spektrometer bei 100,6 MHz durchgeführt. Bei dieser Methode wird von der Probe ein protonen-breitband-entkoppeltes Spektrum aufgenommen, bei dem der Entkoppler während der ^{13}C -Messimpulse und des free induction decay eingeschaltet ist, nicht jedoch während der anschließenden Verweildauer. Letztere wird so gewählt, dass sie länger ist, als die Relaxation des „langsamsten“ Kohlenstoff-Kerns (typischerweise 20 s). Hierdurch wird erreicht, dass Spin-Gitter-Relaxationen und der Kern-Overhauser-Effekt keinen Einfluss auf die Besetzung und damit keinen Einfluss auf die Signalintensitäten haben.²²⁴

3.4 Polymercharakterisierung durch Gelpermeationschromatographie

3.4.1 Einleitung und Beschreibung der verwendeten Multidetektor-Anlage

Die Charakterisierung verzweigter Polymere durch GPC wird dadurch erschwert, dass diese neben der Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts zusätzliche Uneinheitlichkeiten bezüglich der Architektur und der Chemie aufweisen. Daher kann hier – im Gegensatz zu linearen Polymeren – kein allgemeingültiger Zusammenhang zwischen Elutionsvolumen V_e und Molekulargewicht M formuliert werden kann; für jede Polymerprobe muss sozusagen eine eigene Eichkurve erstellt werden.

Mit einer Multidetektor-GPC kann dieses Problem überwunden werden. Hierbei wird das zu untersuchende Polymer mit Hilfe der GPC-Säulen in monodisperse Fraktionen (auch Streifen genannt; sich darauf beziehende Größen werden im Folgenden mit dem Index i gekennzeichnet) getrennt, die anschließend in Durchflussdetektoren vermessen werden. Ein schematischer Aufbau der eingesetzten Anlage ist in Fig. 3.4-1 skizziert, die Komponenten sind in Tab. 3.4-1 genauer spezifiziert.

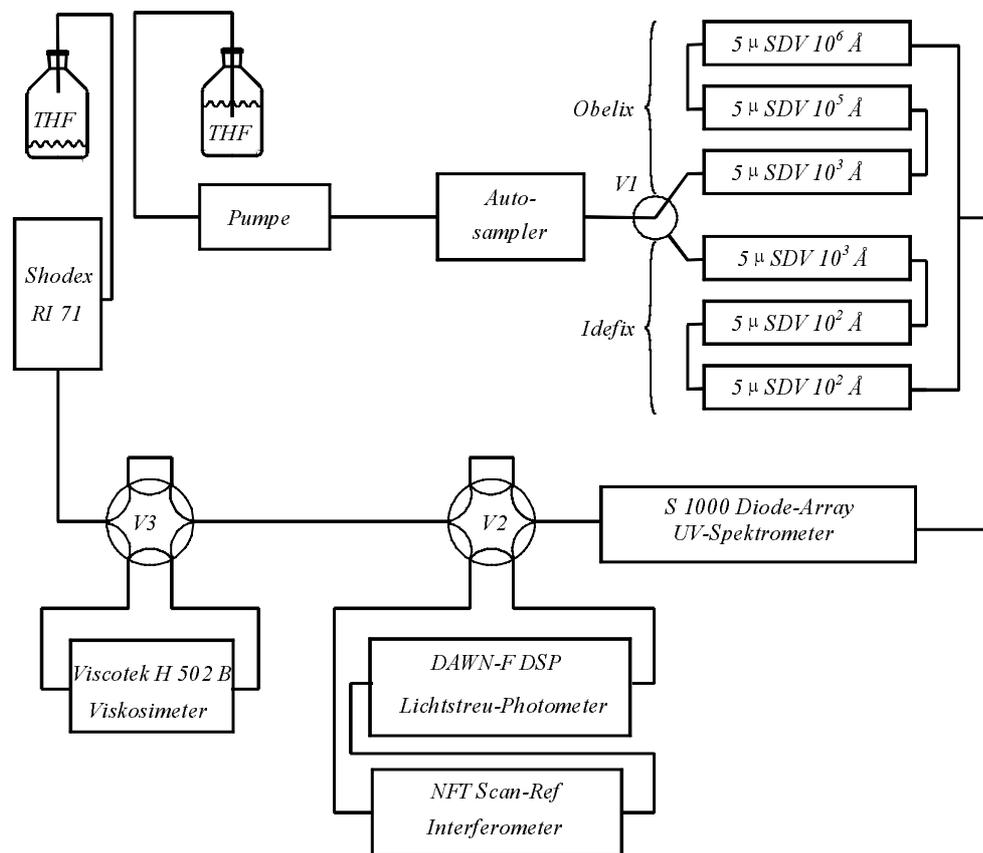


Fig. 3.4-1: Skizze der eingesetzten GPC-Anlage

Das Lösungsmittel (THF) wird aus dem Vorratsgefäß von der Pumpe angesaugt und unter konstantem Fluss durch die Anlage gepresst. Die Verbindungen der einzelnen Komponenten sind aus Stahlkapillaren gefertigt (typischer Innerdurchmesser 0,25 mm). Das zu charakterisierende Polymer wird durch den Autosampler auf die Anlage gegeben. Mit dem Säulenumschaltventil (VI) können zwei verschiedene Säulensätzen (Obelix, Idefix) eingekoppelt werden, die sich in ihrem Trennbereich unterscheiden. Für hochmolekulare Proben wird der Säulensatz Obelix; für niedermolekulare Proben

der Säulensatz Idefix verwendet. Als Detektoren stehen zur Verfügung: ein Diodenarraydetektor (*DA-UV*), ein Vielwinkellichtstreuophotometer (*MALLS*) und ein Differentialviskosimeter (*VISK*), die wahlweise über die Umschaltventile *V2* und *V3* zugeschaltet werden können. Als letzten Detektor durchfließt die Probe ein Differentialrefraktometer (*RI*). Dieses kann bei der *GPC-MALLS*-Kopplung durch ein Interferometer (*IF*) zur Bestimmung des Brechungsinkrements ersetzt werden.

Die Erfassung der Rohdaten und deren Auswertung wird für den *DA-UV*, den *RI* und den *VISK* mit Hilfe des Softwarepakets WinGPC 4.02 Firma Polymer Standards Service, Mainz (PSS) durchgeführt. Lichtstremessungen werden mit Hilfe der Winastra-Software (Version. 4.5; Wyatt Technology, Santa Babara) vorgenommen. Der Betrieb des Interferometers wurde sowohl statisch als auch im Durchfluss durch die Software ScanRef. V 2.0c der Firma Nanofilm Technology, Göttingen gesteuert.

Tab. 3.4-1: Komponenten der verwendeten GPC-Anlage

	Obelix	Idefix
Lösungsmittel	THF	
Messtemperatur	RT	
Pumpe (P)	Gynkotheke Modell 300	
Autosampler (AS)	Thermo Separation Products AS 3000	
Schleifenvolumen	97 μ l	
Aufgabemenge	0.05–0.35 mg	0.05–0.35 mg
Durchflussgeschwindigkeit	30 ml/h	45 ml/h
Säulen	5 μ , PSS-SDV-Gel 10 ³ Å, 30 cm 10 ⁵ Å, 30 cm 10 ⁶ Å, 30 cm	5 μ , PSS-SDV-Gel 10 ³ Å, 30 cm 10 ² Å, 60 cm 10 ² Å, 60 cm
Auflösung, theor. Böden/m	28000	-
UV Diodenarray Detektor (DA-UV)	Applied Biosystems S1000	
Lichtstreugerät (LS)	Wyatt Technology Dawn-F-DSP; $\lambda_0 = 633$ nm	
Differential-Viskosimeter (DV)	Viscotek H 502 B	
Differential-Refraktometer (RI)	Shodex RI-71 W-Lampe	
Interferometer (IF)	Nanofilm Technology ScanRef; $\lambda_0 = 633$ nm	

Um eine korrekte Zuordnung der Streifen zu gewährleisten, müssen alle Daten, in denen Signale verschiedener Detektoren miteinander verglichen werden, eine gemeinsame Volumenachse besitzen. Hierzu werden die Signale aus den unterschiedlichen Programmen exportiert und auf die Volumenachse der PSS-Software umgerechnet. Zur Korrektur von Flussschwankungen oder unterschiedlicher Quellungszustände des Säulenmaterials wird jeder Messung 20 ppm Toluol als interner Flussmarker zugesetzt. Im Folgenden soll die Funktionsweise und die Theorie der einzelnen Detektoren kurz angerissen werden. Für weitergehende Ausführungen sei auf die Literatur verwiesen.^{184,225-229}

3.4.2 Messung der Konzentration

3.4.2.1 Differentialrefraktometrische Messung

In einem Differentialrefraktometer – wie dem eingesetzten Shodex RI–71 – wird die Abweichung der Brechzahl Δn eines Eluats von der des reinen Lösungsmittels detektiert. Der Strahlengang ist schematisch in Fig. 3.4-2 dargestellt.

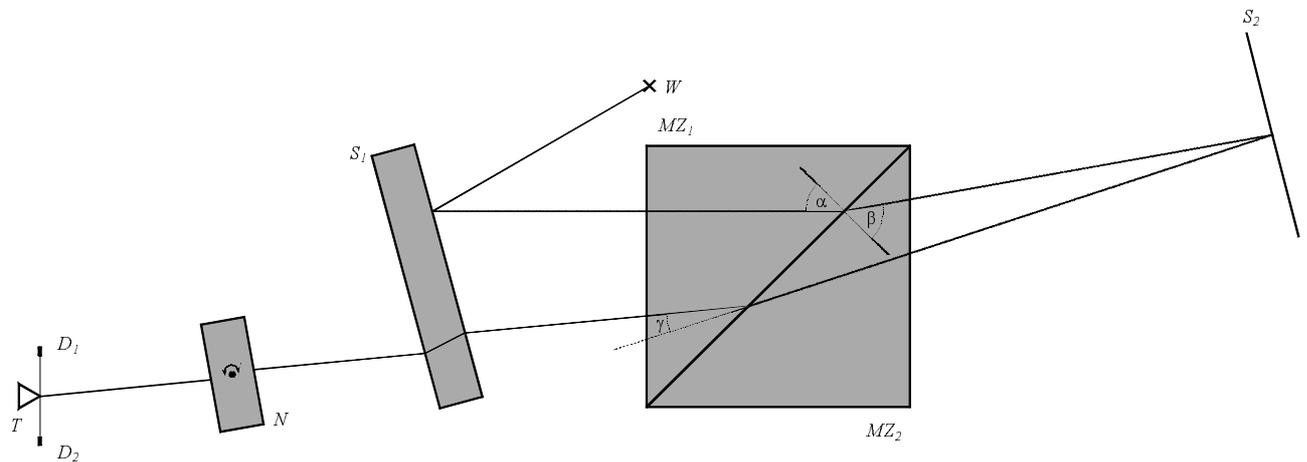


Fig. 3.4-2: Schematische Darstellung eines Differentialrefraktometers

Das Licht einer Wolfram–Lampe W wird komplett von der halbdurchlässig versilberten Platte S_1 reflektiert, durchsetzt beide Teile der Messzelle MZ_1 und MZ_2 , wird von einem weiteren Spiegel S_2 zurückgeworfen, durchsetzt MZ_1 , MZ_2 , den halbdurchlässigen Spiegel S_1 , das Nullglas N und gelangt schließlich auf die verspiegelte Kante des 90° Prismas T . Dort wird der Lichtstrahl entsprechend seiner Lage in zwei Teilstrahlen geteilt, deren Intensitätsunterschied ein Maß für die Lage des auf die Prismenkante auftreffenden Lichtstrahls ist. Dieser Unterschied wird durch die Detektoren D_1 und D_2 bestimmt und kann über das Snelliussche Brechungsgesetz mit Δn verknüpft werden. Mit dem Einfallswinkel α und dem Ausfallwinkel β sowie den Brechzahlen n_1 und n_2 in MZ_1 und MZ_2 folgt

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{c_2}{c_1}, \quad (3.4-1)$$

wobei c_1 und c_2 die Lichtgeschwindigkeit im entsprechende Medium angeben. Für kleine Unterschiede gilt

$$\tan \gamma = 2 \frac{c_2 - c_1}{c_1} = 2 \frac{n_2 - n_1}{n_1} = 2 \frac{\Delta n}{n} \quad (3.4-2)$$

Der Ablenkwinkel γ ist Δn direkt proportional; der Faktor 2 erklärt sich aus der zweimaligen Durchdringung von MZ_1 und MZ_2 . Ändert sich im Streifen i der Brechungsindex um Δn_i , so kann am RI eine Spannung RI_i abgegriffen werden

$$RI_i = k_{RI} \Delta n_i \quad (3.4-3)$$

Die Proportionalitätskonstante k_{RI} hängt sowohl vom verwendeten Lösungsmittel als auch vom verwendeten Gerät ab. Unter Berücksichtigung, dass bei reinem Lösungsmittel die Konzentration des Gelösten Null ist, kann (3.4-3) für infinitesimal kleinen Änderungen erweitert und umgeformt werden

$$RI_i = k_{RI} \left(\frac{dn}{dc} \right) c_i \quad (3.4-4)$$

Die Konzentration im Streifen c_i ergibt sich aus dem Brechungsindexinkrement dn/dc und der Gerätekonstante k_{RI} . Letztere kann aus der Fläche unter dem RI-Signal F_{RI} im Eluogramm $RI = f(V_e)$ und der injizierten Masse m_{inj} bestimmt werden. Mit (3.4-4) folgt

$$F_{RI} = \sum_{Peak} F_{RI,i} = \sum_{Peak} RI_i \cdot \Delta V = \sum_{Peak} RI_i \cdot \frac{m_i}{c_i} = \sum_{Peak} k_{RI} \frac{dn}{dc} m_i = k_{RI} \frac{dn}{dc} m_{inj}, \quad (3.4-5)$$

womit das Produkt $dn/dc \cdot k_{RI}$ als Steigung der Ausgleichsgerade der Auftragung F_{RI} als Funktion von m_{inj} erhalten wird. Somit kann mit Hilfe von k_{RI} und dn/dc die Konzentration c_i auch bei unbekannter Probenmenge m_{inj} nach (3.4-5) bestimmt werden; umgekehrt erhält man hiermit das Brechungsindexinkrement dn/dc , falls k_{RI} durch frühere Messungen ermittelt wurde und die exakte auf die Säule gegebene Masse m_{inj} bekannt ist.

Unter Verwendung von m_{inj} kann die Konzentration im Streifen c_i ohne Kenntnis der Gerätekonstanten aus dem Flächenanteil des betrachteten Streifens nach errechnet werden. Es gilt

$$c_i = \frac{RI_i \Delta V}{\sum_{Peak} RI_i \Delta V} \cdot \frac{m_{inj}}{\Delta V} = \frac{RI_i}{\sum_{Peak} RI_i} \cdot \frac{m_{inj}}{\Delta V} \quad (3.4-6)$$

3.4.2.2 Interferometrische Bestimmung

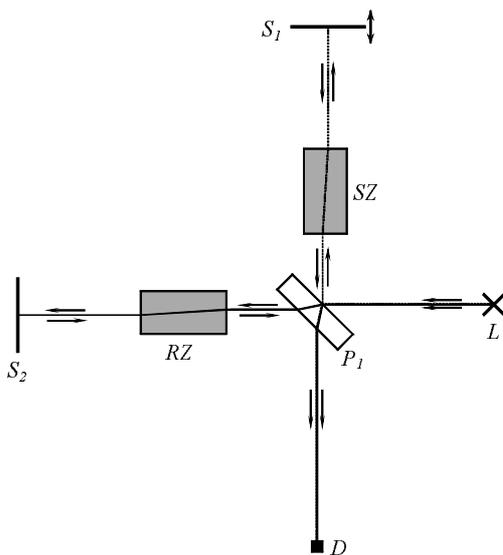


Fig. 3.4-3: Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers

Der verwendete ScanRef-Detektor benutzt das Prinzip eines Michelson-Interferometers, welches in Fig. 3.4-3 schematisch dargestellt ist.²³⁰⁻²³² Das Licht des Lasers L wird zum Teil von der halbdurchlässig versilberten Platte P_1 reflektiert, durchsetzt die Messzelle SZ , wird von S_1 zurückgeworfen und gelangt, nachdem es die Zelle SZ und die Platte P_1 nochmals durchsetzt hat, in den Detektor D . Der andere Teil des von L kommenden Strahls durchsetzt zuerst P_1 , dann die Referenzzelle RZ , wird von S_2 reflektiert und wird, nachdem es RZ nochmals durchsetzt hat, von der Vorderfläche von P_1 zum Detektor D hin reflektiert. Durch Verschieben des Spiegels S_1 kann die optische Weglänge des Pfads $L-P_1-SZ-S_1-SZ-P_1-D$ variiert werden, was gegenüber dem Pfad $L-P_1-RZ-S_2-RZ-P_1-D$ zu einer Phasendifferenz ϕ im Detektor D führt.

Die optische Weglänge eines Pfades ist weiterhin von der Beschaffenheit der Zellen RZ und SZ abhängig. Für die Phasendifferenz ϕ , welche durch Änderung der optischen Dichte von SZ gegenüber RZ verursacht wird, folgt

$$\frac{\phi}{2\pi} = dn \cdot 2 \cdot \frac{l}{\lambda} \quad (3.4-7)$$

wobei λ die Wellenlänge des Lasers L und l die optische Länge von SZ angibt. Man beachte den Faktor 2 in Gleichung (3.4-7), welcher der zweimaligen Durchdringung von SZ Rechnung trägt.

Beim Messbetrieb des ScanRef-Interferometers wird S_I periodisch bewegt. Für die Phasenverschiebung gilt $\phi \propto \sin(\omega t)$ und das in D erhaltene Interferogramm besteht demnach aus Punkten, die durch eine Sinuskurve ausgeglichen werden. Durch dieses Vorgehen kann der Phasenunterschied ϕ beider Strahlen unabhängig von Amplitudenschwankungen des Lasers L bestimmt werden; dies führt zu einer sehr hohen Empfindlichkeit des Detektors.

Bei der Verwendung des Interferometers als reiner Konzentrationsdetektor im Durchfluss, werden die Änderungen im Brechungsindex dn nach (3.4-7) detektiert und analog zu (3.4-3) und (3.4-4) in ein Spannungssignal IF umgewandelt.

Zur Bestimmung des Brechungsindexinkrements dn/dc in einer statischen Messung, wird das IF von der Anlage getrennt und Lösungen bekannter Konzentration c in SZ vermessen. Nach (3.4-7) folgt für Δn

$$\Delta n = \frac{\lambda}{2l} \cdot \frac{\phi(c)}{2\pi} \quad (3.4-8)$$

Das Brechungsindexinkrement erhält man nach (3.4-8) aus der Steigung der linearen Ausgleichsgerade der Auftragung der normierten Phase $\phi / 2\pi$ als Funktion der Konzentration c .

Bei einer Durchflussmessung wird das Brechungsindexinkrement dn/dc direkt aus der Fläche des Peaks F_{IF} (vgl. (3.4-5)) bestimmt. Es sei bei einer Flussrate dV / dt :

$$\frac{dn}{dc} = \frac{dV}{dt} \cdot \frac{\lambda}{2 \cdot l} \cdot \frac{1}{m_{inj}} \int \frac{\phi}{2\pi} dt \quad (3.4-9)$$

3.4.3 Bestimmung der Molekulargewichtverteilung durch Messung der Viskosität (VISK)

3.4.3.1 Aufbau des Differentialviskosimeters

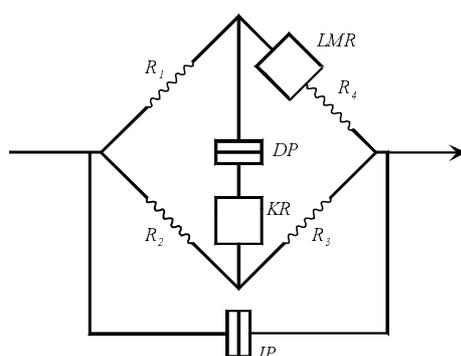


Fig. 3.4-4: Schematische Aufbau der Messbrücke des Differentialviskosimeters Viscotek H502B

Das Messprinzip des verwendeten Differentialviskosimeters DV ist in Fig. 3.4-3 schematisch dargestellt.^{225,233-235} Das DV besteht aus vier Kapillaren R_1 bis R_4 gleichem Flusswiderstands, die in Form einer Wheatstone-Brücke angeordnet sind (vgl. Fig. 3.4-3). Das von den Säulen kommende Eluat wird zwischen den Kapillaren R_1 und R_2 aufgeteilt. Ein Teil des Eluat verdrängt reines Lösungsmittel aus dem Lösungsmittelreservoir LMR . Da das Volumen des LMR sehr groß ist, fließt reines Lösungsmittel durch die Kapillare R_4 . Der andere Teil der Polymerlösung durchfließt die Kapillare R_3 . Die Viskosität

dieser Lösung ist aufgrund des gelösten Polymers höher als die des reinen Lösungsmittels und verursacht einen Staudruck an R_3 . Der unterschiedliche Druckabfall an R_3 und R_4 verursacht eine Druckdifferenz Δp , die über ein Kompensationsreservoir KR am Drucksensor DP abgegriffen wird. Zur Korrektur der durch äußeren Einflüssen verursachten Druckschwankungen bestimmt ein zweiter Druckaufnehmer IP den Druck über die gesamte Brücke p_{in} .

Aus Δp und p_{in} kann die spezifische Viskosität der Lösung η_{spez} berechnet werden.²³³⁻²³⁵

$$\eta_{spez} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{4\Delta p}{p_{in} - 2\Delta p} \approx \frac{4\Delta p}{p_{in}} \quad (3.4-10)$$

Nach Huggins folgt die Konzentrationsabhängigkeit von η_{spez} der Reihenentwicklung

$$\frac{\eta_{spez}}{c} = [\eta](1 + k_H \cdot [\eta] \cdot c + \dots) \quad (3.4-11)$$

Die intrinsische Viskosität $[\eta]$ ergibt sich aus der Extrapolation von η_{spez}/c nach $c \rightarrow 0$. (mit k_H als Huggins-Konstante). Typischerweise treten bei einer GPC-Viskositätskopplung so geringe Konzentrationen auf, dass (3.4-11) nach dem ersten Glied abgebrochen werden kann.²³⁶ Unter diesen Bedingungen berechnet sich die intrinsische Viskosität im i -ten Streifen $[\eta]_i$ aus dem Quotient der spezifischen Viskosität $\eta_{spez,i}$ und der Konzentration c_i .

3.4.3.2 Bestimmung der Molekulargewichtsmittelwerte durch universelle Kalibrierung (UNICAL)

Benoît et al.²³⁷ zeigten, dass das Produkt aus Molekulargewicht M und intrinsischer Viskosität $[\eta]$ nur vom Elutionsvolumen V_e und nicht von der Art, bzw. der Architektur der untersuchten Polymere abhängt. Diese universelle Eichkurve $\log([\eta]M) = f(V_e)$ wird durch Messung der intrinsischen Viskosität $[\eta]$ engverteilter Polymerstandards erstellt. Hierzu wird nach (3.4-11) vorgegangen, wobei die Konzentration c_i nach (3.4-6) bestimmt wird.²³⁸

Sind von einem unbekanntem Polymer intrinsische Viskositäten im Streifen bekannt, so kann mit Hilfe der universellen Eichkurve streifenweise das absolute Molekulargewicht M_i berechnet werden. Unter der Annahme, dass die Streifen monodispers sind, können die Molekulargewichtsmittelwerte unter Verwendung des Konzentrationssignals c_i ermittelt werden:

$$M_n = \frac{\sum c_i}{\sum c_i / M_i}, \quad M_w = \frac{\sum c_i \cdot M_i}{\sum c_i}, \quad M_z = \frac{\sum c_i \cdot M_i^2}{\sum c_i \cdot M_i}. \quad (3.4-12)$$

3.4.4 Bestimmung der Molekulargewichtverteilung durch Lichtstreuung (MALLS)

3.4.4.1 Aufbau des Vielwinkel-Lichtstreuphotometers

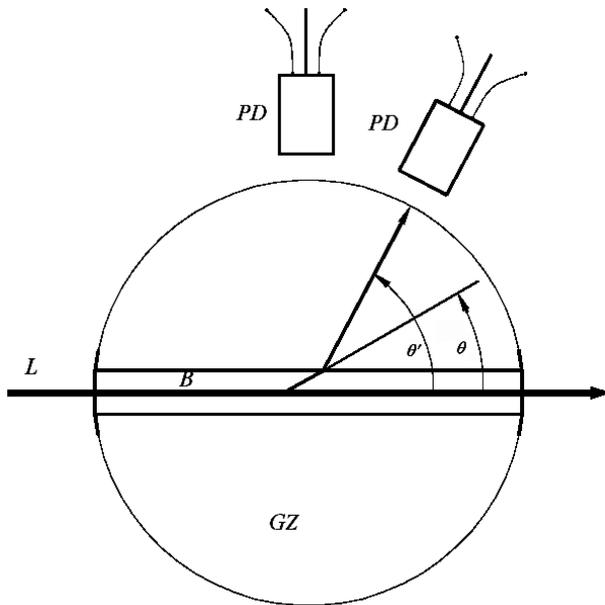


Fig. 3.4-5: Durchflusszelle des verwendeten Lichtstreuengerätes. Man beachte, dass Detektorwinkel θ' und Streuwinkel θ wegen Brechungseffekten beim Übergang von Lösung auf Glas, nicht identisch sind.

Das Funktionschema des Wyatt DSP-Vielwinkel-Laserphotometers ist in Fig. 3.4-5 skizziert²³⁹; für die exakte Herleitung der Theorie sei auf die Literatur^{50,240-242} verwiesen. Das von der chromatographischen Säule kommende Eluat durchfließt die Bohrung B einer Glaszelle GZ . Die Lösung wird mit einem vertikal polarisierten Laserstrahl L der Wellenlänge λ_0 durchsetzt, wobei die Intensität des Streulichts $I(\theta)$ durch die im Winkel θ' montierten Photodioden detektiert wird. (Man beachte hier, dass aufgrund von Brechungseffekten der Streuwinkel θ und der Detektorwinkel θ' nicht identisch sind!). Mit der Intensität des Primärstrahls I_0 , dem Streuvolumen V und dem Abstand r zwischen Streuer und Detektor gilt für das Rayleigh-Verhältnis

$$R(\theta) = \frac{I(\theta)r^2}{I_0V} = \frac{4\pi^2 \cdot n_0^2}{\lambda_0^4 \cdot N_L} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \cdot c \cdot M = K \cdot c \cdot M \quad (3.4-13)$$

Der Einfachheit halber werden die in (3.4-13) auftretenden Konstanten zur einer optischen Konstante K zusammengefasst, in die weiterhin der Brechungsindex des Lösungsmittels n_0 und die Avogadro- oder Loschmidt-Zahl N_L eingehen. Man beachte, dass der Brechungsindex n_0 und das Brechungsindexinkrement dn/dc in dieser Gleichung bei der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts λ_0 bestimmt werden müssen. Für hohe Massenkonzentrationen der gelösten Substanz c wird (3.4-13) unter Einführung höherer Virialkoeffizienten A_2, A_3 , usw. in Reihe entwickelt

$$R(\theta) = K \cdot c \cdot M (1 - A_2 \cdot c \cdot M + \dots) \quad (3.4-14)$$

Kann die Dimension der Streuzentren gegenüber der Lichtwellenlänge λ_0 nicht mehr vernachlässigt werden, muss die Geometrie der Streuer durch den winkelabhängigen Formfaktor $P(\theta) = R(\theta)/R(\theta=0)$ berücksichtigt. Im Grenzfall kleiner Winkel θ ist dieser mit dem mittleren Quadrat des Trägheitsradius des Moleküls $\langle R_g^2 \rangle$ verknüpft, wobei die Mittelung über alle Konformationen durchzuführen ist

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} P(\theta) = 1 - \frac{\left(\frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \sin(\theta/2) \right)^2}{3} \langle R_g^2 \rangle \quad (3.4-15)$$

Mit $P(\theta)$ geht (3.4-14) für kleine c über in

$$R(\theta) = KcMP(\theta)[1 - 2A_2McP(\theta)], \quad (3.4-16)$$

bzw. nach Entwicklung in einer Potenzreihe

$$\frac{K \cdot c}{R(\theta)} = \frac{P^{-1}(\theta)}{M} + 2A_2 \cdot c. \quad (3.4-17)$$

Bei der Untersuchung eines polydispersen Systems muss in (3.4-17) das Molekulargewicht durch das Massenmittel des Molekulargewichts M_w und der Formfaktor, bzw. der Trägheitsradius durch die entsprechenden z -Mittel $P_z(\theta)$, bzw. $\langle R_g^2 \rangle_z$ ersetzt werden.

$$\frac{K \cdot c}{R(\theta)} = \frac{P_z^{-1}(\theta)}{M_w} + 2A_2 \cdot c \quad (3.4-18)$$

Nach (3.4-18) setzt sich die Messgröße $Kc/R(\theta)$ für kleine Konzentrationen c aus einem winkelabhängigen und einem konzentrationsabhängigen Anteil zusammen. Diese Doppelextrapolation kann bei statischen Messungen elegant in einem Zimm-Plot²⁴³ ausgeführt werden; da in der vorliegenden Arbeit sämtliche Messungen im Durchfluss erfolgten, sei auf dessen genaue Beschreibung verzichtet.

3.4.4.2 Bestimmung der Molekulargewichtsmittelwerte durch GPC-Lichtstreuungkopplung

In der GPC-MALLS-Kopplung wird für jeden Streifen das Rayleigh-Verhältnis $R_i(\theta)$ bestimmt. In Analogie zur GPC-VISK-Kopplung wird die Konzentration im Streifen c_i als verschwindend gering angenommen²³⁶, womit der konzentrationsabhängige Summand in (3.4-18) vernachlässigt werden kann.^{244,245}

Mit der Konzentration im Streifen c_i kann $M_{w,i}$ des betreffenden Streifens nach (3.4-18) aus dem Achsenabschnitt der Extrapolation $c \rightarrow 0$ erhalten werden; aus der Steigung der Extrapolation ergibt sich nach Gleichung (3.4-15) $\langle R_g^2 \rangle_{z,i}$. Für jeden der monodispersen Streifen gilt $\langle R_g^2 \rangle_{z,i} = \langle R_g^2 \rangle_z$ und $M_{w,i} = M_i$, womit unter Berücksichtigung von c_i die Molekulargewichtsmittelwerte M_n , M_w und M_z nach (3.4-12), bzw. die entsprechenden Mittelwerte des Trägheitsradius nach (3.4-19) berechnet werden können.

$$\left\langle R_g^2 \right\rangle_n = \frac{\sum c_i \cdot R_{g,i}^2 / M_i}{\sum c_i / M_i}, \quad \left\langle R_g^2 \right\rangle_w = \frac{\sum c_i \cdot R_{g,i}^2}{\sum c_i}, \quad \left\langle R_g^2 \right\rangle_z = \frac{\sum c_i \cdot M_i \cdot R_{g,i}^2}{\sum c_i \cdot M_i} \quad (3.4-19)$$

Die Möglichkeiten zur Bestimmung von c_i wurde bereits in Kap. 3.4.2 diskutiert. In der vorliegenden Arbeit wurde mit bekannter k_{RI} und bekanntem dn/dc gearbeitet. Wird die nach (3.4-5) bestimmte Konzentration c_i in (3.4-17) eingesetzt ergibt die Extrapolation des Winkels $\theta \rightarrow 0$ für kleine Konzentrationen.^{246,247}

$$M_i = \frac{R_i(0)}{K \cdot c_i} = \frac{R_i(0)}{K' \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right) \cdot RI_i / k_{RI}} \quad \text{mit} \quad K' = \frac{K}{(dn/dc)^2} = \frac{4\pi^2 \cdot n_0^2}{\lambda_0^4 \cdot N_L} \quad (3.4-20)$$

Werden der RI und der LS bei identischer Wellenlänge betrieben werden folgt für die Molekulargewichtsmittelwerte, da für beide Detektoren das gleich Brechungsindexinkrement verwendet werden kann:

$$M_w = \frac{\sum M_i \cdot c_i}{\sum c_i} = \frac{\frac{\sum R_i(0) \left(\frac{dn}{dc}\right)^{-2}}{K'} = \frac{k_{RI} \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right) \sum R_i(0)}{K' \sum RI_i} \quad (3.4-21)$$

$$M_n = \frac{\sum c_i}{\sum c_i/M_i} = \frac{\frac{\sum \frac{RI_i}{k_{RI}} \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^{-1}}{\sum \frac{RI_i}{(dn/dc)k_{RI}} \cdot \frac{K' \cdot (dn/dc) \cdot RI_i}{R_i(0) \cdot k_{RI}}} = \frac{k_{RI}^2 \cdot m_{inj} \cdot \sum \frac{RI_i^2}{R_i(0)}}{K' \cdot \Delta V} \quad (3.4-22)$$

Bei der Verwendung eines RI-Detektors als Konzentrationsdetektor geht der Fehler im dn/dc , nur linear in M_w ein, bzw. gar nicht in M_n . Man beachte, dass bei einer statischen Lichtstreuung das Molekulargewicht vom Quadrat des Brechungsindexinkrementes beeinflusst wird und daher ein Fehler im dn/dc stärker bemerkbar wird.

Die Gerätekonstante k_{RI} wird durch Messung eines Polystyrol-Standards ($M_w = 193000$ g/mol) nach Gleichung (3.4-5) bestimmt, wobei das Brechungsindexinkrement der vermessenen Polymere mit dem in Kap.3.4.2.2 beschriebenen Interferometer ($\lambda_0 = 633$ nm) im Durchfluss und statisch ermittelt worden ist.

3.5 Viskoelastische Spektroskopie

Dynamisch-mechanische Messungen wurden an einem Rheometrics Scientific ARES Spektrometer im Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, durchgeführt. Die Scherdehnung wurde bei konstanter Amplitude innerhalb des viskoelastischen Bereichs der Proben durchgeführt. Die Frequenzabhängigkeit des Speicher- (G') und Verlustmoduls (G'') wurde bei verschiedenen Temperaturen unter trockenem Stickstoff bestimmt. Unter 180 °C wurde eine "parallelen Platte"-Geometrie (Durchmesser der Platten 6 mm; Abstand 1 mm) bei höheren Temperaturen eine "Kugel-Platte"-Geometrie verwendet.

Die Frequenzabhängigkeit beider Moduln innerhalb des Frequenzbereichs $0,1 < \omega/\text{rad s}^{-1} < 100$ bei verschiedenen Temperaturen werden zur Konstruktion der Masterkurven verwendet, wobei nur Verschiebungen entlang der Frequenzachse durchgeführt worden sind. Die Referenztemperatur beträgt bei allen Messungen 130 °C; als lineare Vergleichspolymere wird durch GTP hergestelltes, lineares PMMA eingesetzt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Homopolymerisation von MTSHEMA

4.1.1 Einleitung

Für die SCVP von MTSHEMA, die im Rahmen dieser Arbeit mit den nucleophilen GTP-Katalysatoren TBAB3ClB^a; TBABB^b und TASHF₂^c durchgeführt wurde, liegen bisher keinerlei kinetische Daten vor. Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen werden sowohl die Konzentration der unterschiedlichen Katalysatoren als auch die Reaktionstemperatur variiert, da diese Vorgehensweise die Bestimmung der apparenten Aktivierungsparameter unter Annahme gleicher Reaktivität der aktiven Zentren ermöglicht. Die Aktivierungsgrößen werden nur durch die *chemische Struktur* (aber nicht die Anzahl) der aktiven Zentren beeinflusst; daher sollten keine signifikanten Unterschiede zu einer konventionellen GTP auftreten. Die Molekulargewichtsverteilung hängt stark von der *Anzahl* (aber nicht der Struktur) der aktiven Zentren ab; Rückschlüsse auf Nebenreaktionen können daher aus dem Vergleich mit der Theorie der SCVP gezogen werden.

Das Kettenwachstum in der SCVP verläuft über zwei unterschiedliche Zentren, deren Reaktivität verschieden ist. Aus kinetischen Messungen kann nur eine aus den beiden Geschwindigkeitskonstanten k_A und k_B , der Gleichgewichtskonstante K^* und der anfänglichen Konzentration an AB^* -Monomer I_0 und Katalysator C_0 zusammengesetzte apparente Bruttogeschwindigkeitskonstante k_{app} bestimmt werden (vgl. Kap. 1.4.3 und (1.2-21)).¹¹⁷

$$-\ln(1 - x_I) = kI_0 t + 1 - e^{-kI_0 t} = k_{app} t + 1 - e^{-k_{app} t} \quad (4.1-1)$$

Für eine Auftragung erster Ordnung von Gleichung (4.1-1), ergibt sich nur in den folgenden Grenzfällen eine lineare Beziehung

$$\text{für kleine } kI_0 t: -\ln(1 - x_I) = 2kI_0 t \quad \text{für große } kI_0 t: -\ln(1 - x_I) = kI_0 t. \quad (4.1-2)$$

Experimentell wird die zusammengesetzte Geschwindigkeitskonstante k_{app} durch nichtlineare Anpassung nach Gleichung (4.1-1) aus der Auftragung von x_I als Funktion der Zeit nach erster Ordnung bestimmt. Aufgrund des Mechanismus der GTP (vgl. Kap. 1.4.3) erscheint es sinnvoll, die Anfangskonzentration an Katalysators mit der Konzentration an aktiven Zentren zu korrelieren; im Rahmen dieser Arbeit wird daher Katalysatorverhältnis χ neben C_0 angegeben.

$$\chi = \frac{I_0}{C_0}. \quad (4.1-3)$$

^a Tetrabutylammonium-bi(3-chlorbenzoat),

^b Tetrabutylammonium-bibenzoat

^c Tris(dimethylamino)sulfoniumbifluorid

4.1.2 Variation der Konzentration des Katalysators TBAB3CIB

Der Einfluss der TBAB3CIB-Konzentration wurde bei einer Temperatur von 293 K und einer Startkonzentration an MTSHEMA von $0,174 < I_0/\text{molL}^{-1} < 0,162$ untersucht. Die experimentellen Bedingungen sind in Tab. 4.1-1, die entsprechenden Zeit-Umsatz-Auftragungen in Fig. 4.1-1 dargestellt.

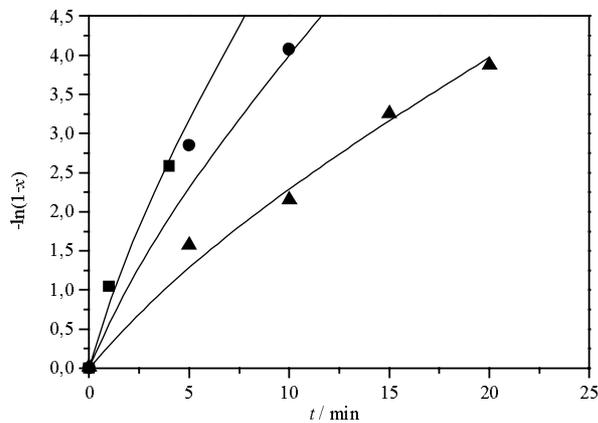


Fig. 4.1-1: Zeit-Umsatz-Auftragung erster Ordnung der Homopolymerisation von MTSHEMA bei Variation der Konzentration von TBAB3CIB. Symbole siehe Tab. 4.1-1.

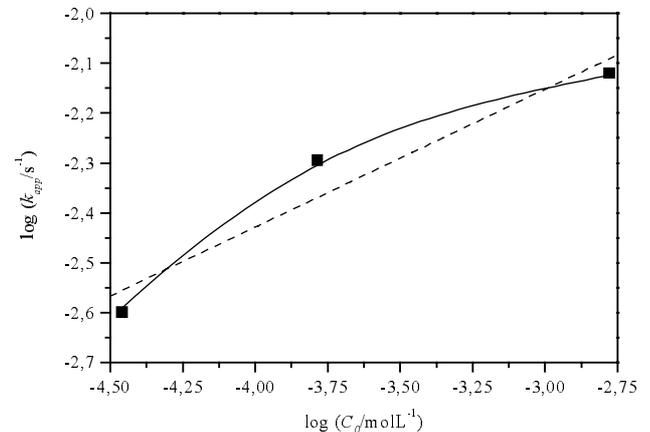


Fig. 4.1-2: Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Konzentration an TBAB3CIB für die Homopolymerisation von MTSHEMA. Linearer Ausgleich (- - -) ergibt eine Reaktionsordnung $\tau = 0,28$

Durch die Variation der Katalysatorkonzentration über eine Größenordnung kann nach Fig. 4.1-1 die Reaktionsgeschwindigkeit stark beeinflusst werden, wobei mit Gleichung (4.1-1) eine Anpassung der Zeit-Umsatz Auftragung erzielt werden kann. Die hierbei ermittelte apparente Geschwindigkeitskonstante k_{app} ist in Fig. 4.1-2 zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Katalysators doppellogarithmisch gegen C_0 aufgetragen.

Tab. 4.1-1: Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse der Homopolymerisation von MTSHEMA in THF bei Variation der TBAB3CIB-Konzentration

Bez.	Symb.	T/K	I_M/molL^{-1}	C_0/molL^{-1}	χ	$k_{app} 10^3/\text{s}^{-1}$
H10	■	293	0,167	$1,67 \cdot 10^{-3}$	100	7,58
H15	●	293	0,162	$1,64 \cdot 10^{-4}$	990	5,07
H16	▲	293	0,174	$3,48 \cdot 10^{-5}$	5000	2,52

Die mit den Ergebnisse aus Fig. 4.1-2 erhaltene Reaktionsordnung $\tau = 0,28$ unterstützt nicht den postulierten assoziativen Reaktionsmechanismus (vgl. Kap. 1.4.3) Statt der nach Gleichung (1.4-18) erwarteten Reaktionsordnung $\tau = 1$ deutet Fig. 4.1-2 auf eine Abhängigkeit der Reaktionsordnung von der Katalysatorkonzentration hin, die auch Gores¹⁸² bei einer GTP von MMA unter TBABB-Katalyse finden konnte und die in Kap.4.2.1 eingehender diskutiert wird.

4.1.3 Variation der Temperatur für verschiedene Katalysatoren

Die mit Bibenzoaten katalysierte Homopolymerisation von MTSHEMA wurde in einem Temperaturbereich von 223 K bis 293 K für eine Anfangskonzentration von $0,142 \leq I_0/\text{molL}^{-1} \leq 0,405$ und einem Katalysatorverhältnis von $\chi = 100$ (TBAB3CIB), bzw. $1100 \leq \chi \leq 3400$ (TBABB) durchgeführt. Die Zeit-Umsatz-Auftragungen erster Ordnung und den nichtlinearem Ausgleich zur Bestimmung von k_{app} zeigen Fig. 4.1-3 für TBAB3CLB und Fig. 4.1-4 für TBABB.

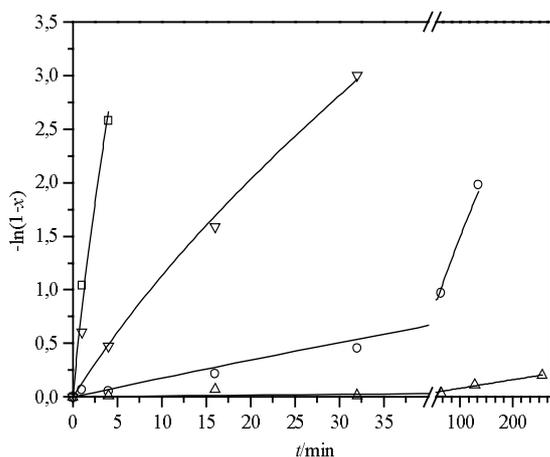


Fig. 4.1-3: Zeit-Umsatz-Auftragung erster Ordnung der Homopolymerisation von MTSHEMA unter Katalyse von TBAB3CIB bei Variation der Temperatur. Reaktionsbedingungen und Symbole siehe Tab. 4.1-2

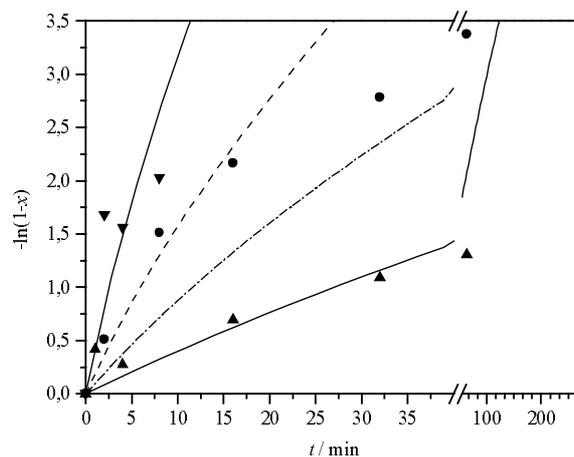


Fig. 4.1-4: Zeit-Umsatz-Auftragung erster Ordnung der Homopolymerisation von MTSHEMA unter Katalyse von TBABB bei Variation der Temperatur. Reaktionsbedingungen und Symbole siehe Tab. 4.1-2

Die hieraus ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 4.1-2 aufgeführt. Für den Lauf HII (TBABB) konnte keine gute Anpassung erreicht werden, daher sind in Fig. 4.1-3 zwei mögliche Ausgleichsgeraden dargestellt, wobei die strichlierte Kurve die Umsätze bei 30 min und 75 min auslöst.

Tab. 4.1-2: Experimentelle Bedingungen und kinetische Ergebnisse der Homopolymerisation von MTSHEMA in THF für verschiedene Temperaturen bei TBAB3CIB- und TBABB-Katalyse

Bez.	Symbol	T/K	I_0/molL^{-1}	C_0/molL^{-1}	Katalysator	χ	$k_{\text{app}}/\text{s}^{-1}$
H12	△	223	0,167	$1,67 \cdot 10^{-3}$	TBAB3CIB	100	$6,83 \cdot 10^{-6}$
H11	○	253	0,167	$1,67 \cdot 10^{-3}$	TBAB3CIB	100	$1,50 \cdot 10^{-4}$
H13	▽	273	0,167	$1,67 \cdot 10^{-3}$	TBAB3CIB	100	$1,81 \cdot 10^{-3}$
H10	□	293	0,167	$1,67 \cdot 10^{-3}$	TBAB3CIB	100	$7,58 \cdot 10^{-3}$
H III	—▲—	223	0,405	$3,68 \cdot 10^{-4}$	TBABB	1100	$3,50 \cdot 10^{-4}$
H II	- - ● - -	253	0,142	$5,46 \cdot 10^{-5}$	TBABB	2600	$8,2 \cdot 10^{-4}$
H IV	—▼—	273	0,146	$4,29 \cdot 10^{-5}$	TBABB	3400	$3,8 \cdot 10^{-3}$

Bei gegebenem Katalysator führt das Absenken der Reaktionstemperatur zu einer Verlangsamung der Reaktion, während bei gegebener Temperatur die Absolutgeschwindigkeit durch den verwendeten Katalysator beeinflusst wird. So kann beispielsweise mit TBAB3CIB bei -50 °C nach knapp 4 h ein Umsatz von 60 % erreicht werden, während bei der Verwendung von TBABB bei gleicher Temperatur ein vergleichbarer Umsatz schon nach einer Stunde gefunden wird.

Die Homopolymerisation von MTSHEMA unter TASHF₂-Katalyse wurde bei einer Konzentration von $I_0 = 0,058 \text{ molL}^{-1}$ in einem Temperaturbereich von -40 bis $20 \text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Trotz der niedrigen Katalysatorkonzentration von $C_0 = 1,27 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ ($\chi = 4600$) wird bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ nach 5 min vollständiger Umsatz erreicht. Da die Halbwertszeiten dieser Läufe nicht mehr mit der in Kap. 3.2.2 beschriebenen Apparatur vermessen werden können, wurde auf die Bestimmung kinetischer Daten bei TASHF₂-Katalyse im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Die aus Tab. 4.1-2 ermittelten apparenten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 4.1-4 nach Arrhenius aufgetragen, woraus sich folgende apparente Aktivierungsgrößen für die Homopolymerisation von MTSHEMA ergeben:

für	$E''_a =$	$58,1 \pm 7,1 \text{ kJ/mol}$
TBABB	$\log A'' =$	$14,1 \pm 1,5$
für	$E''_a =$	$54,3 \pm 2,5 \text{ kJ/mol}$
TBAB3ClB	$\log A'' =$	$11,0 \pm 0,5$

Da die Aktivierungsenergien beider Bibenzoate sich kaum voneinander unterscheiden, muss die unterschiedliche Reaktivität durch die Lage des Katalysatorgleichgewichts (vgl. 1.4.3) verursacht werden, welches für TBAB3ClB wesentlich stärker auf der Seite der schlafenden Spezies liegt. Der Vergleich der Aktivierungsparameter mit den von Gores²⁴⁸ für die TBABB-katalysierten Homopolymerisation von MMA mit MTS als Initiator zu $E''_a = 32,7 \pm 1,8 \text{ kJ/mol}$, bzw. $\log_{10} A'' = 11,1 \pm 0,3$ bestimmten Werten unterstreicht die starke Temperaturabhängigkeit der Polymerisation von MTSHEMA. Da die Katalyse mit Bibenzoaten über verschiedene miteinander verwobene Zwischenschritte abläuft, die eine exakte Deutung des Katalysemechanismus nicht ermöglichen, sei von einer weiteren Diskussion der Ergebnisse abgesehen.

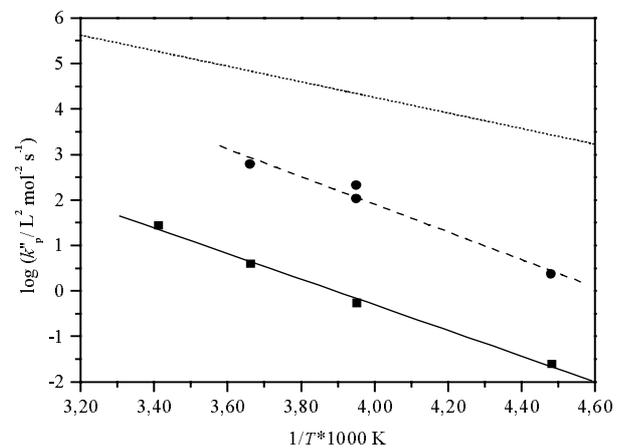


Fig. 4.1-5: Arrhenius-Auftragung für die mit TBAB3ClB (—■—) und mit TBABB (-●-) katalysierte SCVP von MTSHEMA. Zum Vergleich MTS initiierte Homopolymerisation von MMA unter Katalyse von TBABB (· · ·) nach Gores.²⁴⁸

4.1.4 Abhängigkeit des Polymerisationsgrads von der Reaktionszeit

4.1.4.1 Experimentelle Ergebnisse

Nach der Theorie der SCVP für gleiche Geschwindigkeitskonstanten (Kap.1.2.3.1) kann das Produkt kI_0 aus der Steigung der linearen Ausgleichgeraden einer halblogarithmische Auftragung des Massen- und des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt werden; eine solche Auftragung zeigt Fig. 4.1-6 exemplarisch für zwei bei Raumtemperatur durchgeführten Homopolymerisationen unter TBAB3ClB-Katalyse. Im unteren Teil der Darstellung ist weiterhin das Verhältnis aus Polydispersitätsindex und Zahlenmittel des Polymerisationsgrads dargestellt, welches nach Gleichung (1.2-7) im Fall einer idealen SCVP mit identischen Geschwindigkeitskonstanten gleich eins sein sollte.

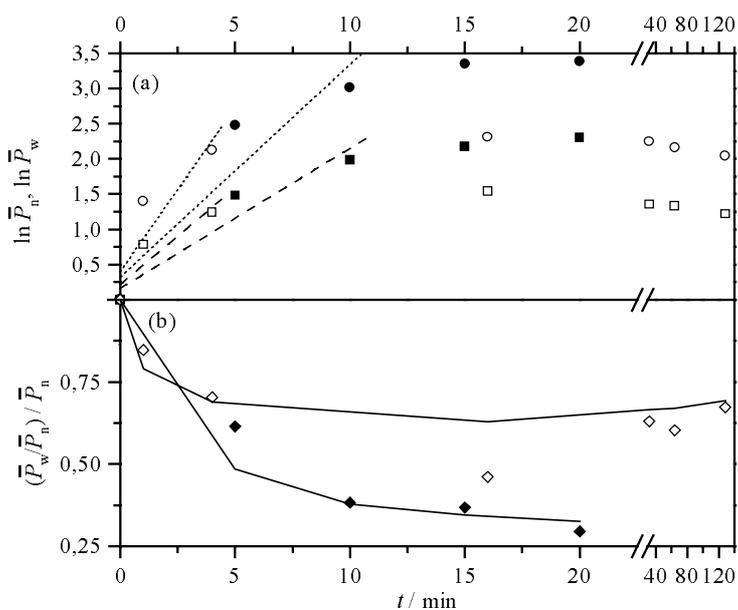


Fig. 4.1-6: (a) Halblogarithmische Auftragung des Zahlen- (- □ -, - ■ -) und des Massenmittels ($\cdot \cdot \circ \cdot \cdot$, $\cdot \cdot \bullet \cdot \cdot$) des als Funktion der Zeit. (b) Auftragung des Verhältnis aus Polydispersitätsindex und Zahlenmittel (\diamond , \blacklozenge) als Funktion der Zeit. Symbole siehe Tab. 4.1-3.

Nach Fig. 4.1-6(a) kann die Polymerisation in zwei verschiedenen Phasen eingeteilt werden. Zu Beginn steigt der Polymerisationsgrad exponentiell mit der Zeit an, um dann einen Grenzwert zu erreichen. Unabhängig vom Katalysatorverhältnis χ endet in Fig. 4.1-6(a) die Phase des exponentiellen Anstiegs nach etwas 7,5 min, der maximal erreichbare Polymerisationsgrad scheint allerdings durch χ beeinflusst zu werden. Die aus der Anfangssteigung der Abhängigkeit des Massen- und Zahlenmittels des Polymerisationsgrads bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 4.1-3 aufgeführt.

Tab. 4.1-3: Experimentelle Bedingungen und Geschwindigkeitskonstanten aus Auftragung des Polymerisationsgrads als Funktion der Reaktionszeit für die TBAB3CIB katalysierte SCVP von MTSHEMA in THF bei 293 K.

Bez.	Symbole	I_M / molL^{-1}	C_0 / molL^{-1}	χ	$k / \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$	
					aus \bar{P}_n	aus \bar{P}_w
H10	□, ○, ◇	0,167	$3,34 \cdot 10^{-4}$	500	1,64	1,39
H16	■, ●, ◆	0,174	$3,48 \cdot 10^{-5}$	5000	1,14	0,65

Der untere Teil von Fig. 4.1-6 zeigt, dass die Bedingung $\bar{P}_n = \bar{P}_w / \bar{P}_n$ in diesem Versuch nicht erfüllt wird und für alle Reaktionszeiten der Polydispersitätsindex wesentlich kleiner als das Zahlenmittel des Molekulargewichts ist. Gründe dieser Abweichung werden in Kap. 4.1.5 diskutiert.

Die in analoger Weise aus der Variation der Temperatur bei Katalyse mit TBABB und TBAB3CIB erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 4.1-4 aufgeführt. In allen Versuchen kann für kurze Reaktionszeiten (bzw. kleine Umsätze) eine lineare Abhängigkeit beider Mittelwerte des Polymerisationsgrads von der Reaktionszeit nach erster Ordnung gefunden werden; während für längere Reaktionszeiten die Steigung dieser Auftragung – wie in Fig. 4.1-6 dargestellt – abnimmt. In allen Versuchen übersteigt das Zahlenmittel des Polymerisationsgrads die Polydispersität, wobei diese Abweichung vom erwarteten Verhalten mit steigender Reaktionszeit und Temperatur zunimmt.

Tab. 4.1-4: Experimentelle Bedingungen und Geschwindigkeitskonstanten aus der Auftragung des Polymerisationsgrads als Funktion der Reaktionszeit für die SCVP von MTSHEMA in THF bei verschiedenen Temperaturen.

Bez.	T/K	I_0/molL^{-1}	C_0/molL^{-1}	χ	Katalysator	$k/\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$	
						aus \bar{P}_n	aus \bar{P}_w
H12	223	0,167	$1,67 \cdot 10^{-3}$	100	TBAB3CIB	0,006	0,008
H11	253	0,167	$1,67 \cdot 10^{-3}$	100	TBAB3CIB	0,086	0,072
H13	273	0,167	$1,67 \cdot 10^{-3}$	100	TBAB3CIB	1,550	1,528
HIII	223	0,405	$3,68 \cdot 10^{-4}$	1100	TBABB	0,082	0,163
HII	253	0,142	$5,46 \cdot 10^{-5}$	2600	TBABB	0,876	0,756
HIV	273	0,146	$4,29 \cdot 10^{-5}$	3400	TBABB	5,25	3,70

Aufgrund der kurzen Halbwertszeit der mit TASHF₂ katalysierten GTP von MTSHEMA konnten keine kinetischen Daten aufgenommen werden. Die Entwicklung der Molekulargewichtsverteilung spricht für eine schnelle Reaktion; so werden über die gesamte Reaktionszeit konstante Polymerisationsgrade in der Größenordnung $\bar{P}_n \approx 320$ und $\bar{P}_w \approx 1700$ gefunden, womit auch das Verhältnis aus Polydispersitätsindex und Zahlenmittel mit $\bar{P}_w / \bar{P}_n^2 \approx 0,13$ deutlich unter dem theoretisch erwarteten Wert von eins bleibt.

4.1.4.2 Diskussion

Ein Überblick der Temperaturabhängigkeit der Katalyse mit Bibenzoaten gibt Fig. 4.1-7 mit einer Arrhenius-analogen Auftragung der aus der Abhängigkeit von \bar{P}_n und \bar{P}_w von der Reaktionszeit erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k . Man erkennt, dass für beide Katalysatoren die aus der Abhängigkeit von \bar{P}_n und \bar{P}_w ermittelten Werte gut miteinander übereinstimmen. Aus der Steigung der linearen Ausgleichsgerade (vgl. Fig. 4.1-7) ergeben sich folgende Aktivierungsparameter

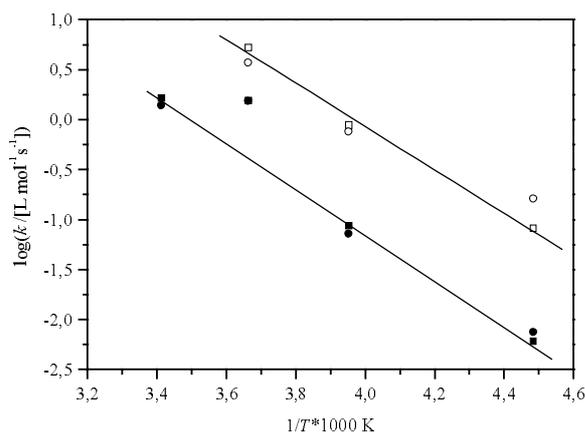


Fig. 4.1-7: Arrhenius-Auftragung der aus \bar{P}_n (□, ■) und \bar{P}_w (○, ●) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für Katalyse mit TBABB (□, ○) und TBAB3CIB (■, ●)

$$\text{für TBABB} \quad E''_a = 41,5 \pm 3,7 \text{ kJ/mol} \\ \log A'' = 14,1 \pm 0,8$$

$$\text{für TBAB3CIB} \quad E''_a = 54,4 \pm 10,6 \text{ kJ/mol} \\ \log A'' = 10,3 \pm 2,2$$

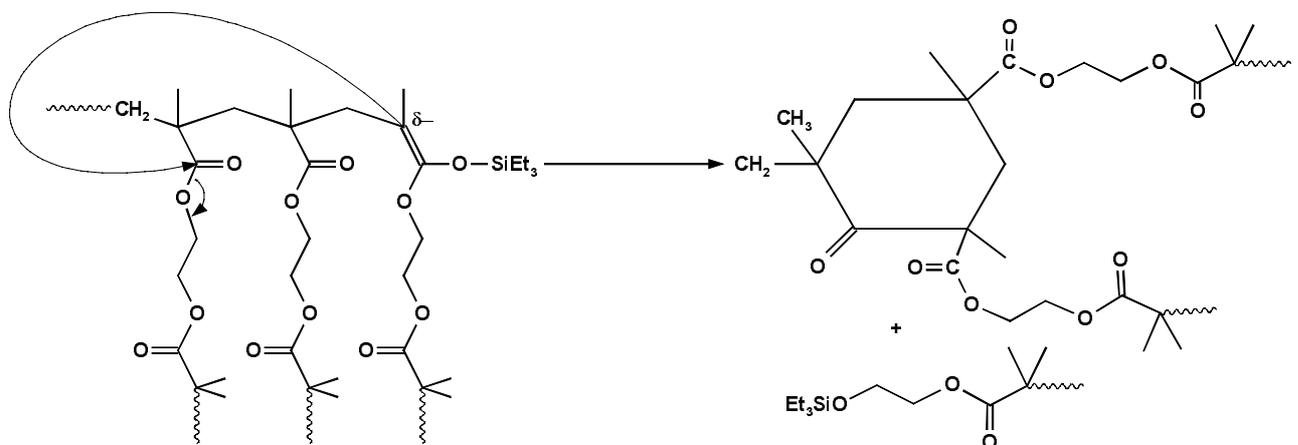
Ein Vergleich mit denen aus der Bestimmung des Umsatzes in Kap. 4.1.3 ermittelten Aktivierungsparameter zeigt im Falle der TBAB3CIB-Katalyse eine gute Übereinstimmung, während für im Falle der TBABB-Katalyse deutliche Abweichungen gefunden werden. Dies deutet darauf hin, dass im Falle einer TBABB Katalyse ein wesentlich größeres Maß an Nebenreaktionen auftritt als bei Verwendung des substituierten Bibenzoats.

4.1.5 Nebenreaktionen

Wie in Fig. 4.1-6 exemplarisch gezeigt, erreicht bei allen Auftragungen der Polymerisationsgrad einen Grenzwert, der dem theoretisch geforderten exponentiellen Wachstum widerspricht. Ähnliche Ergebnisse wurden von Weimer et al.¹⁰⁸ bei der kontrolliert radikalischen Polymerisation von 4-Chlormethylstyrol gefunden und auf die Bildung von unlöslichen Netzwerken zurückgeführt. Da bei der GTP eine Vernetzung durch Rekombination von Radikalen unmöglich ist, kommen als weitere Ursachen dieses Verhaltens Abbruch durch Backbiting, intramolekulare Cyclisierung und das ausgeschlossene Volumen in Frage.

Bei den bisherigen Ausführungen wurde davon ausgegangen, dass sämtliche Geschwindigkeitskonstanten nicht vom Polymerisationsgrad abhängen. Speziell bei höheren Polymerisationsgraden sind aktive Zentren auf der Oberfläche leichter zugänglich als solche, die sich im Inneren des Makromoleküls befinden. Dies hat zur Folge, dass die effektiven Geschwindigkeitskonstanten nicht mehr zu \bar{P}_n (dem Volumen des Moleküls), sondern zu $\bar{P}_n^{2/3}$ (der Oberfläche des Moleküls) proportional sind. Da die breite Molekulargewichtsverteilung der SCVP auf den Zusammenhang der Reaktivität mit dem Polymerisationsgrad zurückgeführt wird, sollte ein langsames Anwachsen der Reaktivität zu engeren Verteilungen führen. Da diese Theorie des *ausgeschlossenen Volumens* keine Erklärung für die experimentell gefundene Abhängigkeit des Polymerisationsgrads von der Zeit bietet (der Polymerisationsgrad und der Polydispersitätsindex sollten trotzdem für den Grenzfall $x \rightarrow 1$ gegen Unendlich streben), müssen andere Nebenreaktionen auftreten.

Während die in Kap. 1.3.3 diskutierte *Backbiting*-Reaktion bei linearen Polymeren zur Vernichtung eines aktiven Zentrums führt, sind die Folgen in der Polymerisation von MTSHEMA drastischer. Hier erfolgt die Verbindung unterschiedlicher Molekülteile über Estergruppen, durch diese Nebenreaktion kann daher – wie in Schema 4.1-1 gezeigt – ein ganzer Zweig des Makromoleküls abgespalten und so der Polymerisationsgrad verkleinert werden.



Schema 4.1-1: Backbiting von MTSHEMA. Der Angriff auf die Carbonylgruppe führt zur Abtrennung eines kompletten Zweigs des Moleküls.

Der Nachweis der in der Backbiting-Reaktion gebildeten β -Ketoester erfolgt durch eine gekoppelte GPC-UV-Messung (Absorptionsmaximum der Modellverbindung P_3C : $\lambda = 300$ nm). Bei einer solchen Messung ist das RI-Signal der Masse des Polymers proportional und das UV($\lambda = 300$ nm)-Signal entspricht der Anzahl der β -Ketoester-Einheiten pro Molekül; aus dem Verhältnis $UV(\lambda = 300 \text{ nm}) \cdot M / RI$ kann folglich das Ausmaß an Backbiting abgeschätzt werden.

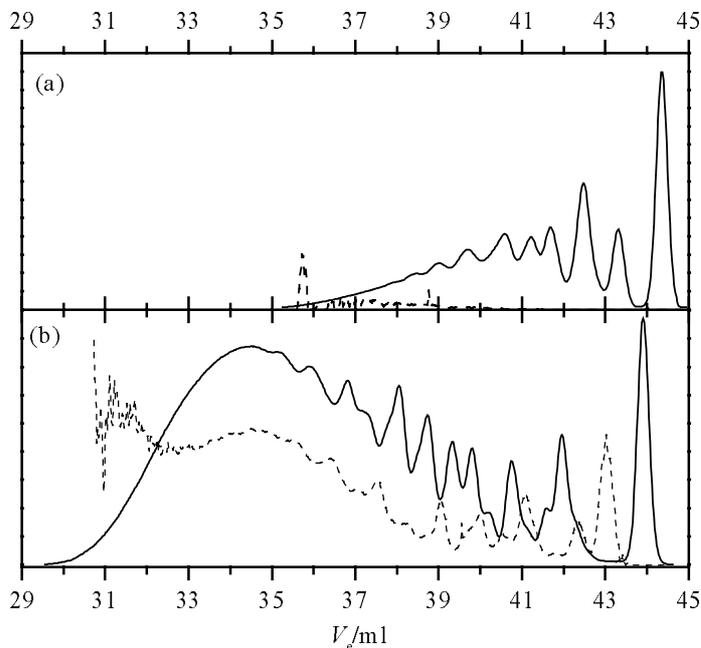
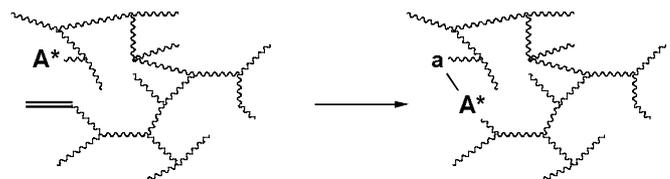


Fig. 4.1-8: Typische GPC-Eluogramme für eine Homopolymerisation MTSHEMA. Lauf H10 ($I_0 = 0,167 \text{ molL}^{-1}$; $C_0 = 3,34 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$; 293 K) für Reaktionszeit (a) 1 min und (b) 135 min. (—): RI-Signal. (- -): $UV(\lambda = 300 \text{ nm}) \cdot M / RI$

Fig. 4.1-8 zeigt zwei Eluogramme des Laufs H10 nach 1 min und nach 135 min. Während zu Beginn der Reaktion keinerlei Absorption im UV($\lambda = 300$ nm) auftreten, nimmt das mit dem Molekulargewicht gewichtete Verhältnis aus UV- und RI-Signal bei einer Reaktionszeit von 135 min mit abnehmenden Elutionsvolumen (d. h. steigendem Molekulargewicht) zu. Dies deutet darauf hin, dass hier pro Polymermolekül mehrere aktive Zentren durch die Backbiting-Reaktion vernichtet wurden; ein Vorgang der in der Polymerisation von linearen Molekülen nicht möglich ist.

Im Falle der intramolekularen *Cyclisierung*, greift ein initiiertes oder propagierendes Zentrum die Vinylgruppe der Kern-Einheit im gleichen Makromolekül an, das Molekül beißt sich sozusagen "selbst in den Schwanz" (Schema 4.1-2). Der Einfluss der intramolekularen Cyclisierung auf die



Schema 4.1-2: Intramolekulare Cyclisierung zwischen einem initiierten Zentrum und der Doppelbindung

Kinetik und die Molekulargewichtsverteilung einer Kondensation von AB_2 -Monomeren wurde von Dušek et al.^{249,250} untersucht. Hiernach divergiert beim Vorliegen von Cyclisierung weder die Auftragung des Polymerisationsgrads noch die des Polydispersitätsindex mit dem Umsatz und es wird ein vom Ausmaß der Cyclisierung abhängiger Grenzwert im Molekulargewicht erreicht. Ein qualitatives Verständnis der Ergebnisse erlaubt folgendes Gedankenexperiment. Durch intramolekulare Cyclisierung werden Moleküle ohne Doppelbindung, jedoch mit einer großen Anzahl an polymerisationsaktiven Zentren gebildet, die somit Makroinitiatoren darstellen. Wird die Kondensation eines AB_2 -Moleküls in Gegenwart eines multifunktionalen Initiators vorgenommen, so führt dies – wie Radke et al.¹³⁴ und Yan und Zhou²⁵¹ theoretisch belegen konnten – zu einer Verengung der Verteilung und zu endlichen Molekulargewichten, auch wenn das entsprechende Monomer nicht (wie in Kap. 1.2.5 beschrieben) langsam zugegeben wird.

Fig. 4.1-9 zeigt eine Auftragung, in der das Massenmittel des Polymerisationsgrads als Funktion des aus den Werten von Tab. 4.1-3 und Tab. 4.1-4 nach Gleichung (1.2-6) berechneten Umsatzes an Vinylgruppen dargestellt ist.

Nur im Bereich kleiner Umsätze kann eine Übereinstimmung mit einer idealen SCVP gefunden werden kann. Ab etwa 80 % Umsatz verläuft der Anstieg des Polymerisationsgrads wesentlich weniger stark gekrümmt, als für eine ideale SCVP zu erwarten und ein endlicher Polymerisationsgrad wird – wie von Dušek et al.^{249,250} vorhergesagt – erreicht. Dies lässt den Schluss zu, dass die intramolekulare Cyclisierung neben der Backbiting-Reaktion für die Abweichung der Polymerisation von MTSHEMA von einer idealen SCVP verantwortlich gemacht werden kann.

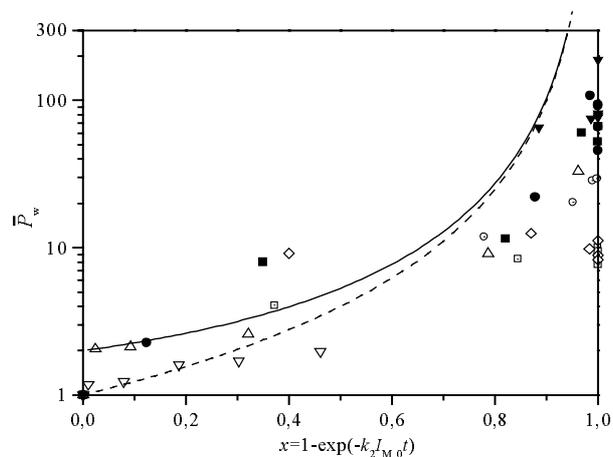


Fig. 4.1-9: Auftragung des Massenmittel des Polymerisationsgrads als Funktion des Umsatzes an Doppelbindungen x . (□): H10 und (⊙): H16; vgl. Tab. 4.1-3; (■): H II, (●): H III und (▼): H IV; (△): H11 (▽): H12 (◇): H13, vgl. Tab. 4.1-4 Theorie für ideale SCVP (—).

Während die Backbiting-Reaktion durch Anpassung der Reaktionsbedingungen – wie zum Beispiel das Absenken der Temperatur – zurückgedrängt werden kann, wird die Cyclisierung bei allen Versuchen gefunden. Die spärlichen Literaturdaten, die über diese Nebenreaktion verfügbar sind, lassen den Schluss zu, dass nur eine Versteifung des Ausgangsmaterials das Ausmaß der Cyclisierung beeinflusst. So finden Chu et al.²⁵² bei der AB₂-Polykondensation der relativ steifen 4,4-(4'-Hydroxyphenyl)-Pentansäure keine Anzeichen von Cyclisierung, während bei der Polymerisation der flexibleren AB₂-Verbindung 13-Brom-1-(4-Hydroxyphenyl)-2-(4-hydroxy-4''-p-terphenylyl)-tridecan nach Percec et al.²⁵³ deutliche Anzeichen von Cyclisierung auftreten.

Die Auswertung der experimentellen Daten zeigt, dass eine Homopolymerisation von MTSHEMA prinzipiell möglich ist. Von den auftretenden Nebenreaktionen kann die Backbiting Reaktion durch Verminderung der relativen Reaktionsgeschwindigkeit (beispielweise durch Verringerung der Temperatur) zurückgedrängt werden. Im Falle der Cyclisierungsreaktion, die zu einer Begrenzung des erreichbaren Molekulargewicht führt, scheint eine Beeinflussung nur durch Änderungen in der Struktur des eingesetzten AB*-Monomers möglich, wovon im Rahmen dieser Arbeit abgesehen wurde.

Eine Homopolymerisation von MTSHEMA ist daher selbst bei nur geringem Anteil an Backbiting aufgrund der aufwendigen Synthese des Monomers und der Begrenzung des erreichbaren Molekulargewichts nur von mäßigem Interesse. Da aber das bei der Cyclisierung erhaltene Polymer eine Vielzahl an aktiven Zentren besitzt, empfehlen sich diese Makromoleküle zum Einsatz als Makroinitiatoren zur Herstellung von Sternmolekülen mit hyperverzweigtem Kern.¹⁰³

4.2 Copolymerisation mit Methylmethacrylat

4.2.1 Variation der Konzentration an Katalysator (TBABB)

Nach Gleichung (1.2-20) kann für eine ideale SCVP unter Annahme identischer Reaktivität der aktiven Zentren die gemeinsame apparente Geschwindigkeitskonstante k_{app} aus der Steigung der Ausgleichsgerade einer Zeit–Umsatz–Auftragung erster Ordnung ermittelt werden.

Der Einfluss der Konzentration an Katalysator auf die Copolymerisation von MTSHEMA mit MMA wurde bei Raumtemperatur und einer MTSHEMA–Konzentration $I_0 = 8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ bei einem konstantem Comonomerenverhältnis $\gamma = 25$ für TBABB untersucht. Die experimentellen Bedingungen sind in Tab. 4.2-1 aufgeführt, die Zeit–Umsatz–Auftragung zeigt Fig. 4.2-1.

Tab. 4.2-1: Experimentelle Ergebnisse der Variation der Konzentration an Katalysator TBABB, 293 K, $I_0 = 8,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}^{-1}$; $\gamma = 25$

Bez.	Symb.	C_0/molL^{-1}	χ	k_{app}/s^{-1}
CM23/5C	■	$1,68 \cdot 10^{-5}$	500	$1,8 \cdot 10^{-2}$
CM20/20	●	$3,22 \cdot 10^{-6}$	2600	$8,1 \cdot 10^{-3}$
CM23/5K	▲	$1,68 \cdot 10^{-6}$	5000	$4,1 \cdot 10^{-3}$

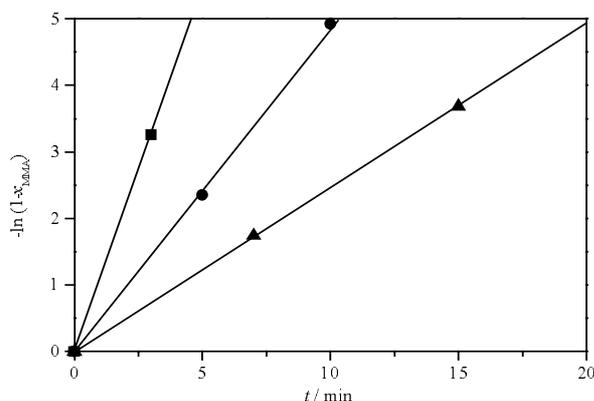


Fig. 4.2-1: Zeit–Umsatz–Auftragung der Copolymerisation von MTSHEMA mit MMA für unterschiedliche Konzentration an TBABB. Experimentelle Bedingungen und Symbole siehe Tab. 4.2-1

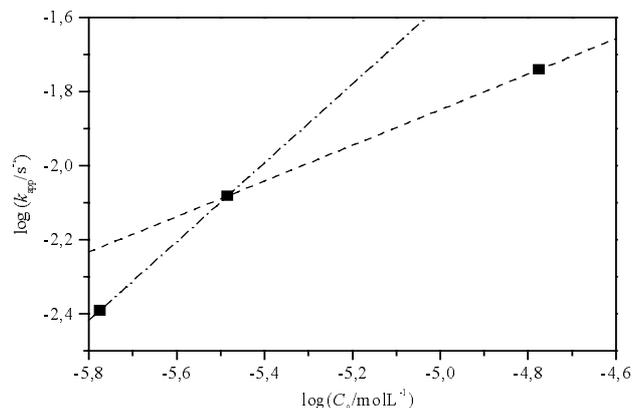


Fig. 4.2-2: Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Katalysatorkonzentration C_0 für das GTP–System MTSHEMA/MMA/TBABB in THF.

Für alle Katalysatorverhältnisse kann ein linearer Zusammenhang des Umsatzes an MMA und der Reaktionszeit nach erster Ordnung gefunden werden. Für ein Katalysatorverhältnis von $\chi = 500$ wird v7ollständiger Umsatz bereits nach 5 min erreicht, während bei $\chi = 5000$ bei dies erst nach 30 min der Fall ist.

Die Auftragung von k_{app} aus Fig. 4.2-1 in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Katalysators zeigt Fig. 4.2-2. Hiernach hängt die Reaktionsordnung bezüglich des Katalysators von der anfänglichen Katalysatorkonzentration ab. So kann für kleine C_0 eine dem assoziativen Reaktionsmechanismus entsprechende Reaktionsordnung von $\tau = 1,1$ gefunden werden, die anschließend auf einen Wert von $\tau = 0,48$ zurückgeht. Ähnliche Ergebnisse erhielt auch Gores¹⁸², der bei der mit MTS initiierten GTP von MMA unter TBABB–Katalyse Reaktionsordnungen im Bereich von $-0,3 \leq \tau \leq 1$ fand (vgl. Fig. 4.2-3(b)). Er erklärte dieses ungewöhnliche Ergebnis durch das Vorliegen eines mehrstufigen Katalysemechanismus unter Beteiligung von Benzoat–Ionen und freier Benzoesäure.

Nach den Ergebnissen von Gores¹⁸² kann in dem Konzentrationsbereich von $10^{-6} \leq C_0 / \text{molL}^{-1} \leq 3 \cdot 10^{-5}$ eine Reaktionsordnung von $\tau = 0,62$ gefunden werden. Weiterhin zeigt der Vergleich mit seinen Daten, dass bei gegebener Katalysatorkonzentration die SCVP von MTSHEMA eine höhere apparente Geschwindigkeitskonstante besitzt als eine normale GTP, was letztlich aus die höhere Konzentration an aktiven Zentren zurückzuführen ist (vgl. Kap. 1.4.3, $k_{app} \propto I_0$). Der Transfer der Ergebnisse von Gores auf die Copolymerisation von MTSHEMA mit MMA lässt vermuten, dass eine weitere Erhöhung der Katalysatorkonzentration über ein Katalysatorverhältnis von $\chi = 500$ hinaus nur zu einer geringen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei gleichzeitiger Zunahme an Nebenreaktionen führen wird.

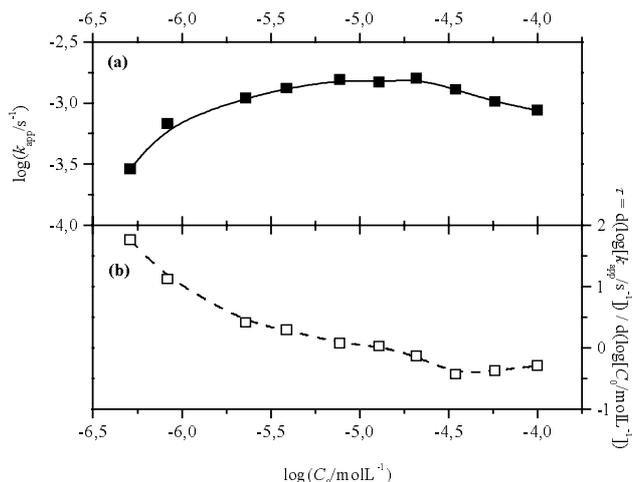


Fig. 4.2-3: Doppellogarithmische Auftragung (a) der apparenten Geschwindigkeitskonstante k_{app} (—■—) und (b) der Reaktionsordnung $\tau = d(\log[k_{app} / \text{s}^{-1}]) / d(\log[C_0 / \text{molL}^{-1}])$ gegen die Katalysatorkonzentration C_0 (- □ -) für die GTP mit MMA/MTS/TBABB in THF bei 293 K. Nach Gores.¹⁸²

4.2.2 Abhängigkeit von der absoluten Konzentration an Comonomeren

Tab. 4.2-2: Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse der Variation der absoluten Konzentration an Comonomeren. Katalysator TBABB, $\gamma = 25$; $\chi = 2600$; Raumtemperatur.

Bez.	Symb.	I_0 / molL^{-1}	C_0 / molL^{-1}	k_{app} / s^{-1}
CM21M8	-	0,0335	$1,29 \cdot 10^{-5}$	*)
CM2020	●	$8,38 \cdot 10^{-3}$	$3,22 \cdot 10^{-6}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$
CM21M04	▲	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$6,35 \cdot 10^{-7}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$

*) Nach 5 min vollständiger Umsatz erreicht. Keine Bestimmung von k_{app} möglich.

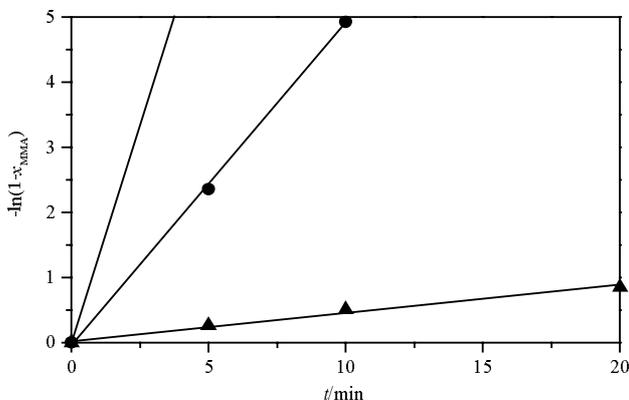


Fig. 4.2-4: Zeit-Umsatz-Auftragung für unterschiedliche Absolutkonzentration an Comonomeren. Katalysator TBABB, $\gamma = 25$; $\chi = 2600$; Raumtemperatur Das Erreichen des vollständigen Umsatzes bei Versuch CM21M8 nach $t = 5$ min wird durch die durchgezogene Linie angedeutet. Übrige Symbole und Ergebnisse siehe Tab. 4.2-2.

In diesen Läufen wurde für ein gegebenes Comonomeren- und Katalysatorverhältnis ($\gamma = 25$, $\chi = 2500$) bei 293 K die Absolutkonzentration beider Comonomere über eine Größenordnung variiert. Die nach aus Fig. 4.2-4 ermittelten apparenten Geschwindigkeitskonstanten und die experimentellen Bedingungen sind in Tab. 4.2-2 aufgeführt.

Die Auftragung des Umsatzes an MMA zeigt für alle Konzentrationen eine lineare Abhängigkeit von der Reaktionszeit nach erster Ordnung. Bei der höchsten Konzentration konnte ein vollständiger Umsatz an MMA innerhalb von 5 min erreicht werden; bei der niedrigsten Konzentration liegt nach 30 min ein Umsatz von nur 60 % vor. Da aus der geringen Anzahl der Daten keine sinnvolle Aussage getroffen werden kann, sei auf weitergehende Diskussionen verzichtet.

4.2.3 Temperaturabhängigkeit

Tab. 4.2-3: Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse der Copolymerisation von MTSHEMA mit MMA bei verschiedenen Temperaturen. Katalysator TBABB, $C_0 = 3,22 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$; $I_0 = 8,38 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$; $\gamma = 25$

Bez.	Symb.	T/K	$k_{\text{app}} / \text{s}^{-1}$
CM20/20	■	293	$8,1 \cdot 10^{-3}$
CM20/0	●	273	$3,9 \cdot 10^{-3}$
CM20/-20	▼	253	$9,8 \cdot 10^{-4}$

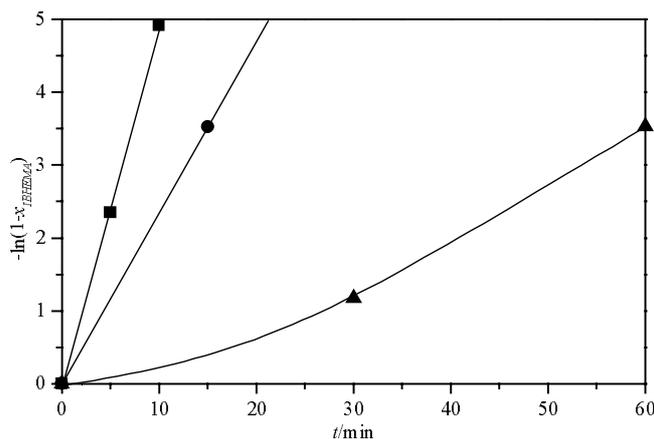


Fig. 4.2-5: Zeit-Umsatz-Auftragung für verschiedene Reaktionstemperaturen. Reaktionsbedingungen und Symbole siehe Tab. 4.2-3.

Die Auftragung der Daten aus Tab. 4.2-3 nach Arrhenius ergibt folgende apparenten Aktivierungsparameter, vgl. Fig. 4.2-6.

$$E''_a = 32,7 \pm 4,4 \text{ kJ/mol}$$

$$\log_{10} A'' = 11,3 \pm 0,9$$

Die erhaltenen Werte stimmen mit denen von Gores¹⁸² für die Homopolymerisation von MMA unter TBABB-Katalyse ermittelten Parameter überein ($E''_a = 32,7 \pm 1,8 \text{ kJ/mol}$; $\log_{10} A'' = 11,1 \pm 0,3$).

Im Gegensatz zur Homopolymerisation von MTSHEMA, bei deutliche Unterschiede zu einer GTP von MMA auftreten (vgl. Kap. 4.1.3), können in der Kinetik in der SCVCP nur minimale Unterschiede gefunden werden, womit die Ergebnisse der "klassischen" GTP von MMA auch auf die Copolymerisation von MTSHEMA mit MMA übertragbar sein sollten.

Die Temperaturabhängigkeit der Copolymerisation von MTSHEMA mit MMA wurde innerhalb eines Temperaturbereichs von $293 \geq T/\text{K} \geq 253$ untersucht. Die experimentellen Bedingungen sind in Tab. 4.2-3 aufgeführt, die entsprechende Zeit-Umsatz-Auftragung erster Ordnung zeigt Fig. 4.2-5. Bei allen Versuchen konnte innerhalb einer Stunde vollständiger Umsatz an MMA erreicht werden. Der Umsatz steigt nach erster Ordnung aufgetragen linear mit der Zeit an, außer bei einer Temperatur von 253 K, wo eine Aufwärtskrümmung auf eine Induktionsperiode hindeutet, die in der Literatur für eine GTP von Methacrylaten bei tiefen Temperaturen häufiger gefunden wird.^{166,167,175,182}

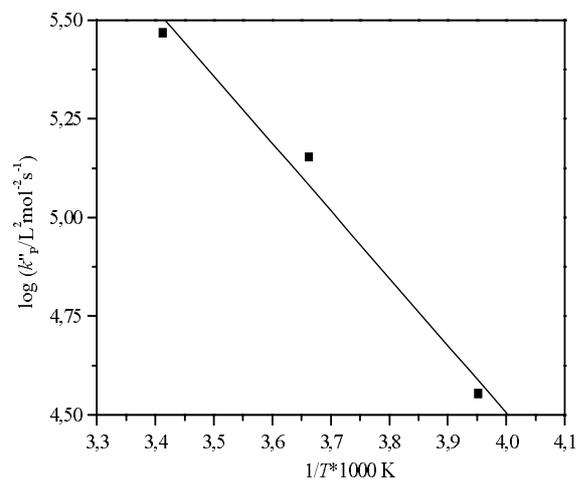


Fig. 4.2-6: Arrhenius-Auftragung für die Copolymerisation von MTSHEMA und MMA. Experimentelle Bedingungen siehe Tab. 4.2-3

4.2.4 Variation des Katalysators

Bei einem konstanten Comonomeren- und Katalysatorverhältnis von $\gamma = 25$, bzw. $\chi = 2500$ ($I_0 = 8,41 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$; $C_0 = 3,22 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$) wurde der Einfluss der Katalysatoren TASHF₂, TBABB und TBAB3CIB auf die Kinetik der SCVCP von MTSHEMA mit MMA bei 293 K untersucht.

In den Zeit-Umsatz-Auftragungen erster Ordnung (Fig. 4.2-7) werden je nach verwendetem Katalysator deutliche Unterschiede gefunden. Wird bei der Verwendung von TBABB nach linearem Verlauf innerhalb von 10 min vollständiger Umsatz an MMA erreicht, so ergibt sich bei TASHF₂ nach anfänglich linearem Verlauf eine Abwärts-, bei der Verwendung von TBAB3CIB für kleine Reaktionszeiten eine Aufwärtskrümmung.

Diese Aufwärtskrümmung kann prinzipiell auf unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten zurückgeführt werden, da nach ein solcher Verlauf nach Kap.1.2.7.1 für den Fall $q_M > 1$ (d. h. $k_{IM} < k_{MM}$) erwartet wird. Die Abwärtskrümmung bei TASHF₂-Katalyse kann mit der Theorie für unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten nicht angepasst werden; und mag ein Hinweis auf Abbruch sein, der im Fall der übrigen Katalysatoren nicht beobachtet werden kann.

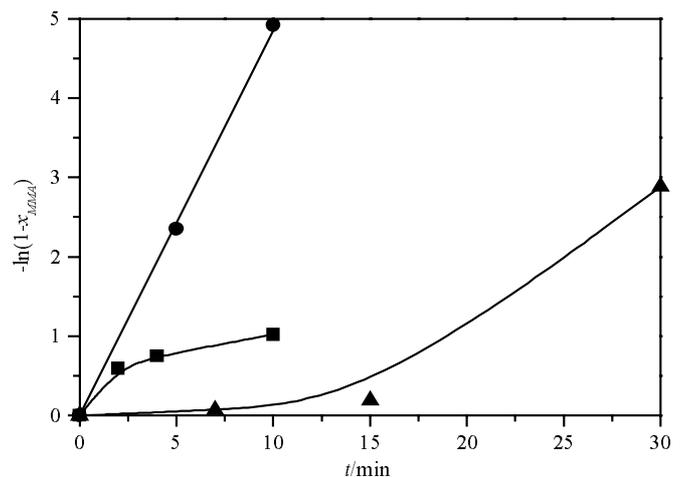


Fig. 4.2-7: Zeit-Umsatz-Auftragung für Katalyse mit TBAB3CIB (▲), TASHF₂ (■) und TBABB (●). Alle Versuche $\gamma = 25$, bzw. $\chi = 2500$ ($I_0 = 8,41 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$; $C_0 = 3,22 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ 293 K.

4.2.5 Molekulargewichte

Die Auftragungen des aus der universeller Kalibrierung erhaltenen Massenmittel des Molekulargewichts und des Polydispersitätsindex als Funktion des Umsatz an MMA gibt Fig. 4.2-8 wieder, wobei zum Vergleich der nach Gleichungen (1.2-23) und (1.2-25) berechnete Verlauf einer idealen SCVP für ein Comonomerenverhältnis von $\gamma = 25$ dargestellt ist.

Im Falle der SCVCP von MTSHEMA stimmt der in Fig. 4.2-8 gefundene Verlauf nicht mit der Theorie überein. Statt des erwarteten exponentiellen Anstiegs des Massenmittels und des Polydispersitätsindex mit dem Umsatz an MMA, wird ein maximales Molekulargewicht erreicht, das mit $M_w \approx 70\,000$ ($D \approx 3,5$) wesentlich höher als der Grenzwert der Homopolymerisation liegt. Da bei der Copolymerisation im UV($\lambda = 300$ nm) keine Anzeichen von β -Ketoestern gefunden werden, kann diese Entwicklung nicht durch Abbruch mit Backbiting erklärt werden. Da es weiterhin nicht möglich ist, die experimentellen Daten mit der Theorie der Copolymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten zu, bleibt als Erklärungsansatz nur das Vorliegen der Cyclisierungsreaktion. Zwar existiert für die Beschreibung der Cyclisierung im Fall der Copolymerisation keine Theorie; es sollte jedoch die gleichen Effekte auftreten wie in der SCVP (Begrenzung des Molekulargewichts und der Polydispersität).

4.2.6 Diskussion

Die kinetischen Untersuchungen haben gezeigt, dass die SCGTCP von MMA mit MTSHEMA sich in der Kinetik kaum von einer "normalen" GTP von MMA unterscheidet.

Die Reaktionsgeschwindigkeit kann sowohl durch das Katalysatorverhältnis als auch durch die Temperatur beeinflusst werden, wobei der Effekt auf die Molekulargewichtsverteilung – wie aus Fig. 4.2-8 zu ersehen – gering ist.

Durch Anpassung der Reaktionsbedingungen erhält man die Möglichkeit den Polymerisationsverlauf feinfühlig zu steuern. Einen vernünftigen Kompromiss zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und experimentellen Aufwand findet man bei Raumtemperatur und einem Katalysatorverhältnis von $\chi = 2600$ (TBABB-Katalyse). Vollständiger Umsatz wird unter diesen Bedingungen nach 10 min erreicht; mit einem durch Cyclisierung begrenzten Molekulargewicht von $M_w = 65\,000$ und einem Polydispersitätsindex $M_w/M_n = 3,4$ stellen diese Bedingungen einen Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen dar.

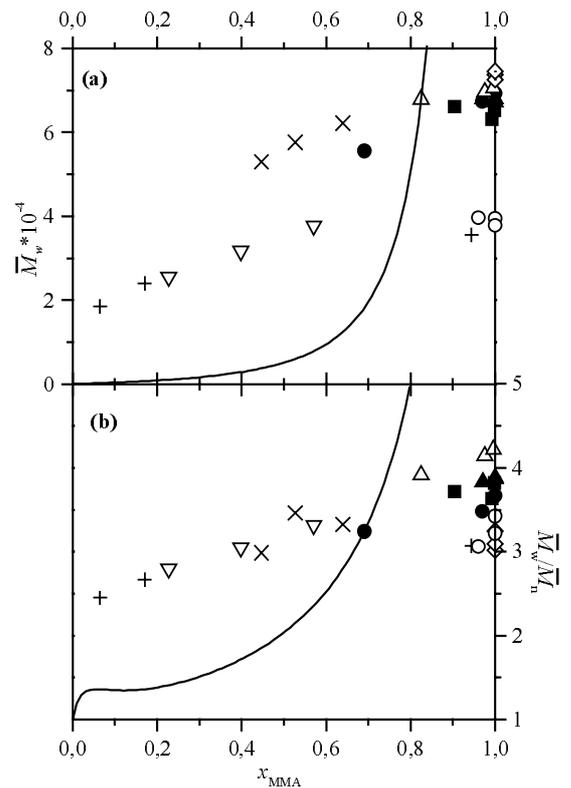


Fig. 4.2-8: Auftragung (a) des Massenmittels des Molekulargewichts M_w und (b) des Polydispersitätsindex als Funktion des Umsatzes an MMA alle Versuche; $\gamma = 25,2$; (■): CM20/20; (●): CM20/20 und (▲): CM20/0, (▽): CM21M04 und (◇): CM21M8; (○): CM23/5C und (△): CM23/5K; (+): CM22C1 und (×): CM22F, (—): eine ideale SCVCP vgl. (1.2-23) und (1.2-25)).

4.3 Bestimmung des Verzweigungsgrads

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Verzweigungsgrad \overline{DB} NMR-spektroskopisch und indirekt über die Lösungseigenschaften bestimmt. Mit Hilfe von ^{13}C -INGATED NMR-Messungen können sowohl im Falle der Homo- als auch der Copolymerisation bei kleinem γ die Anteile an strukturellen Einheiten ermittelt werden. Bei einem großen Verhältnis von MMA zu MTSHEMA wird schnell die Nachweisgrenze dieser Technik erreicht, gilt es doch die geringen Anteile des MTSHEMA in Gegenwart eines großen MMA-Überschusses nachzuweisen. Abhilfe kann hier eine Copolymerisation mit MMA- d_8 , Abbruch mit Protonen und anschließende Analyse im ^1H -NMR schaffen. Die Detektion sämtlicher Einheiten ist hier nicht mehr möglich; der Verzweigungsgrad kann mit dieser Methode allerdings bis zu einem hundertfachen Überschuss an MMA abgeschätzt werden.

Die Ermittlung von \overline{DB} über die Lösungseigenschaften beruht auf den von Flory, Zimm und Stockmayer postulierten Theorien^{45,46,254} über den Einfluss von Verzweigungen auf die Trägheitsradien. Da das Molekulargewicht der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Polymere zu niedrig war, um zufriedenstellende Ergebnisse aus GPC-MALLS zu erhalten, wurde der Trägheitsradius aus GPC-VISK-Messungen abgeschätzt.

4.3.1 Bestimmung des Verzweigungsgrads von PMTSHEMA durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie

4.3.1.1 Spektren der Modellverbindungen

Zur Bestimmung des Verzweigungsgrads mit Hilfe der NMR-Spektroskopie muss die chemische Verschiebung aller im Polymer auftretenden Gruppen durch den Vergleich mit geeigneten Modellverbindungen ermittelt werden. Im Falle der SCVP von MTSHEMEMA sind dies die niedermolekularen Verbindungen 2-(Isobutyryl)ethylmethacrylat (IBHEMA), 2,2,4-Trimethylglutarsäuredimethylester^{218,219} (224T) und das lineare Vergleichspolymer Poly(2-(Isobutyryl)ethylmethacrylat) PIBEHMA. Da in der SCVP von MTSHEMA Backbiting als Nebenreaktion auftreten kann, muss der dabei gebildeten β -Ketoester bei Zuordnung der Signale mit berücksichtigt werden. Als Modellverbindung für das Backbiting Produkt (BB) diene das cyclische Trimer des MMA 2,4-(dicarbomethoxy)-2,4,6,6-tetramethylcyclohexanon,^{218,220,221,255} abgekürzt P3_c.

Die ^{13}C -NMR-Spektren der niedermolekularen Vergleichsubstanzen IBHEMA, 224T und P3_c sind in Fig. 4.3-1 dargestellt; das Spektrum des linearen Vergleichspolymeren PIBEHMA in Fig. 4.3-2. Die mit Hilfe der Literatur^{92,256-258} erfolgten Zuordnungen und die chemischen Verschiebungen sind in Tab. 4.3-1 aufgeführt.

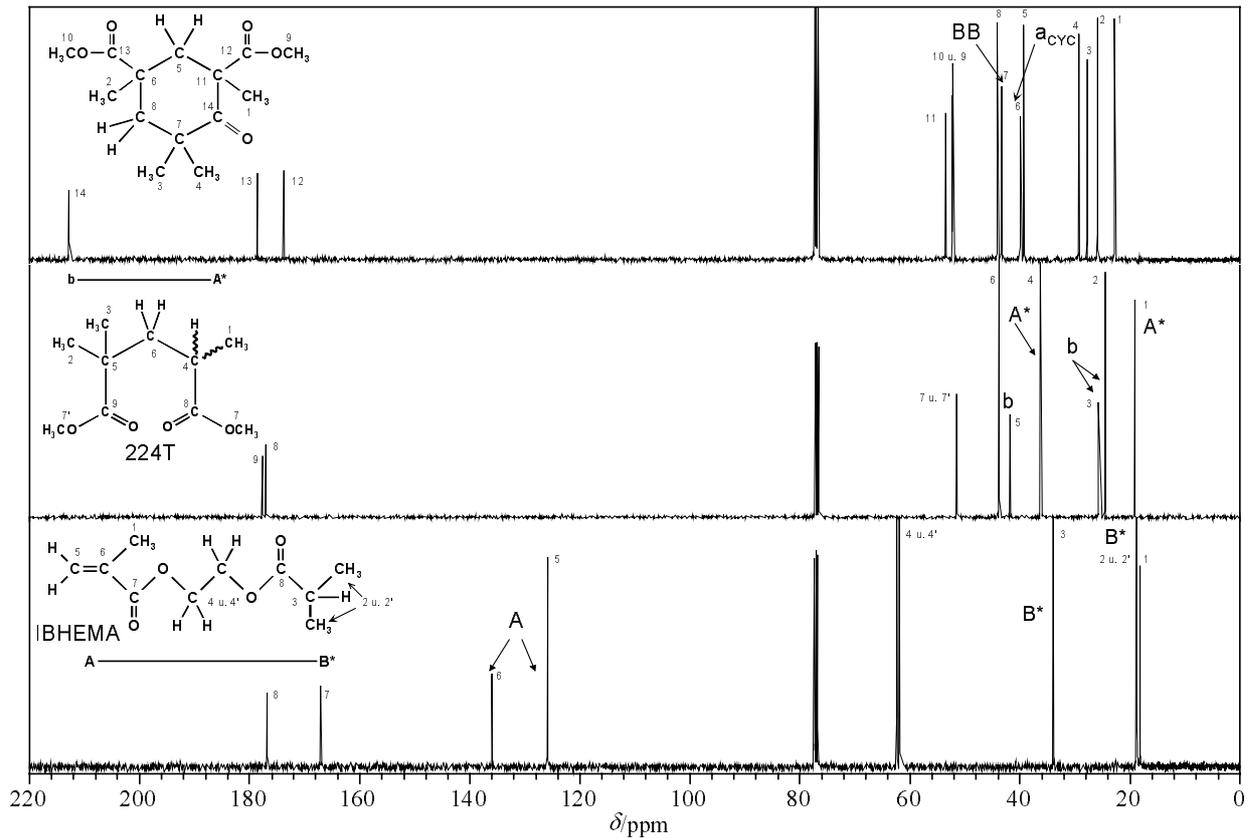


Fig. 4.3-1: 100 MHz ^{13}C -NMR-Spektren der niedermolekularen Vergleichssubstanzen 2,4-(dicarbomethoxy)-2,4,6,6-tetramethylcyclohexanon (P3C, oben), 2,2,4-Trimethylglutarsäuredimethylester (224T, Mitte) und 2-(Isobutryryl)ethylmethacrylat (IBHEMA, unten). Für die Bezeichnung der reaktiven Gruppen vgl. Kapitel 1.1.3

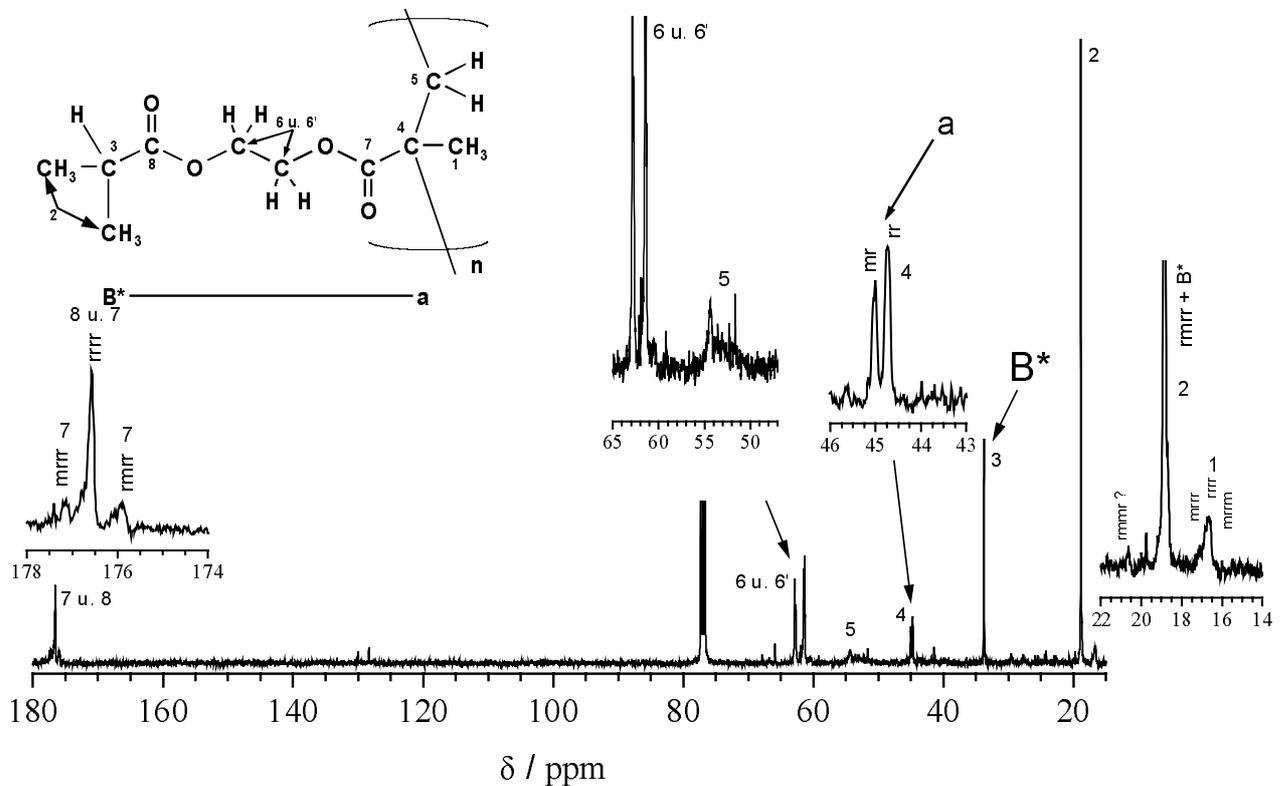


Fig. 4.3-2: 100 MHz ^{13}C -NMR des linearen Vergleichspolymers Poly(2-(Isobutryryl)ethylmethacrylat), PIBHEMA

Tab. 4.3-1: Signale im ^{13}C -Spektrum der Vergleichsverbindungen. Signale deren Entsprechung im Spektrum von PMTSHEMA zur Integration herangezogen wird sind fett gesetzt. Für die Bezeichnung der reaktiven Gruppen vgl. Kapitel 1.1.3.

Bereich	δ ppm	Zuordnung	Taktizität	Bezeichnung
Carbonyl-	212,84 178,59 177,68 177,15 177,07 176,15 175,94 173,74 167,05	P3 _c (14) P3 _c (13) 224T(9) PIBHEMA(7) 224T(8) PIBHEMA(7und8) IBHEMA(8) PIBHEMA(7) P3 _c (12) IBHEMA(7)	mrrr rrrr rmrr	
Vinyl-	136,04 125,81	IBHEMA(6);IBHEMA(5)		A-Gruppe
Ethylenglycoxy -	62,85 61,48	PIBHEMA(6 u. 6'); IBHEMA(4 u. 4')		Normierung
Methylen-, Methoxy-	54,33 53,57 52,20 51,40	PIBHEMA(5) P3 _c (11) P3 _c (9 und 10) 224T(7 und 7')		a-Gruppe a _{CYC}
quartärer Kohlenstoff, Methylen-	45,01 44,72 44,17 43,33 43,86 41,77 39,88 39,36	PIBHEMA(4) P3 _c (8) P3_c(7) 224T(6) 224T(5) P3_c(6) P3 _c (5)	mr rr	a-Gruppe a _{CYC} BB b-Gruppe a _{CYC} a _{CYC}
Methin-	36,30 33,77	224T(4) PIBHEMA(3) und IBHEMA (3)		A*-Gruppe B*-Gruppe
α -Methyl-, Methyl-	29,37 27,82 25,89 25,71 24,61 22,76	P3 _c (4) P3 _c (3) P3 _c (2) 224T(2 und 3) P3 _c (1)		b-Gruppe
	20,64 19,14 18,84 18,21 16,65	PIBHEMA(1) 224T(1) PIBHEMA(1und2) IBHEMA (2und 2') IBHEMA (1) PIBHEMA(1)	rmmr rmrr mrrm + mrrr + rrrr	a-Gruppe A*-Gruppe a + B*-Gruppe A-Gruppe B*-Gruppe

Wie aus Tab. 4.3-1 zu ersehen, können an verschiedenen Stellen im Spektrum die Signale der gleichen Gruppe gefunden werden; allerdings ist aufgrund von Überlappung nicht in allen Fällen eine Integration möglich. Signale, die zur Auswertung herangezogen werden, sind in Tab. 4.3-1 fett gesetzt. Weiterhin muss beachtet werden, dass quaternäre C-Atome a_{CYC}, die sich in Nachbarschaft einer β -Ketogruppe befinden, gegenüber den übrigen a-Gruppen eine Hochfeldverschiebung erfahren. Bei der Bestimmung des Verzweigungsgrads müssen diese a_{CYC}-Gruppen allerdings wie normale a-Gruppen behandelt werden, da durch die Backbiting-Reaktion erst die folgende Wiederholungseinheit betroffen wird.

Zur Berechnung der Anteile der entsprechenden funktionellen Gruppen werden die Signale der Ethylenglycol-Einheit als Standard verwendet.

Der Verzweigungsgrad \overline{DB} wird nach Gleichung (1.1-2) aus den Anteilen der Verzweigungspunkte berechnet, wobei der Anteil des Backbiting-Produkts BB als lineare Einheit gezählt werden muss.

$$\overline{DB} = \frac{2D}{2D + L_V + L_C + BB} \quad (4.3-1)$$

Das Reaktivitätsverhältnis r wird aus dem Verhältnis der Anteile an reagierten Gruppen $\Xi = (a + a_{cyc})/b$ berechnet. Es gilt nach Gleichung (1.2-13) und Yan et al.⁶⁴

$$r = \frac{1 - x - B^*}{1 + \ln B^* - B^*} = \frac{-x \frac{\Xi}{1 + \Xi}}{x \frac{1}{1 + \Xi} + \ln \left(\frac{1 + \Xi - x}{1 + \Xi} \right)} \quad (4.3-2)$$

4.3.1.2 Ergebnisse der ^{13}C -INGATED-NMR-Untersuchungen

Ein typisches ^{13}C -INGATED-NMR-Spektrum von PMTSEMA wird in Fig. 4.3-3 gezeigt

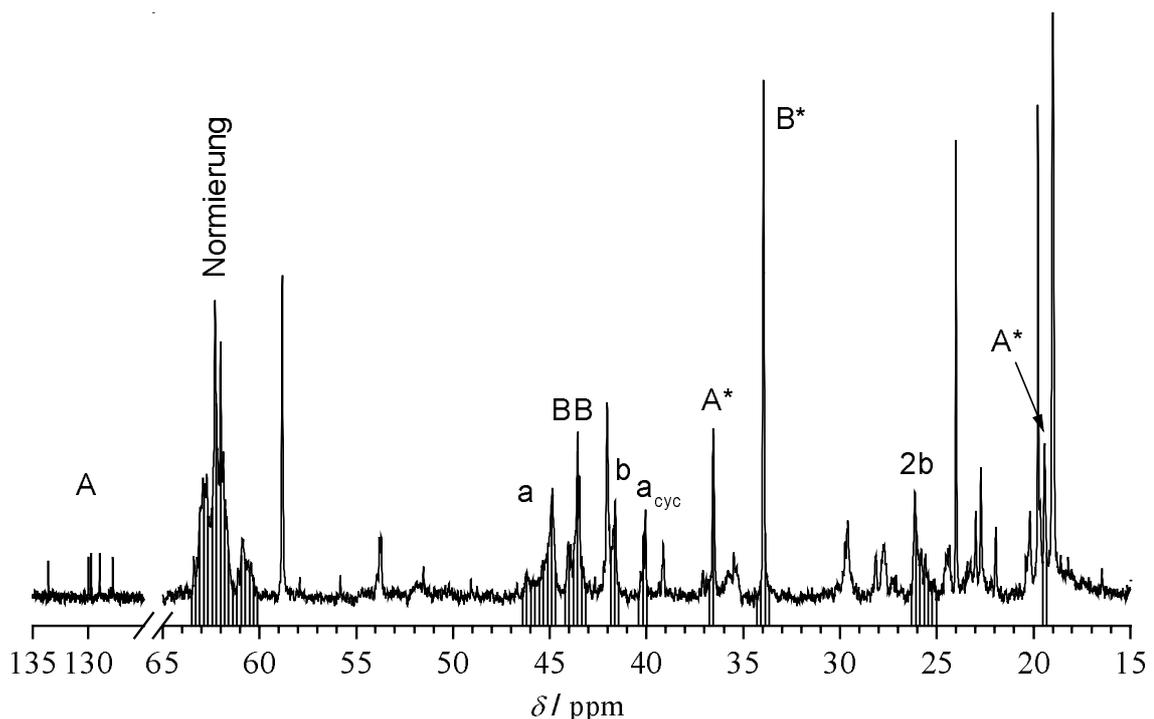


Fig. 4.3-3: 100 MHz ^{13}C -INGATED-NMR-Spektrum Polymer H11_135. Die Zuordnung zu den aktiven Zentren ist an den Peaks angegeben, die Integralflächen sind schraffiert.

Auf eine Wiedergabe der ^{13}C -INGATED Spektren aller Polymerproben sei – da nur minimale Unterschiede zu dem in Fig. 4.3-3 dargestellten Spektrum auftreten – verzichtet. Die aus den Spektren nach Normierung bestimmten Anteile an strukturellen Einheiten sind in Tab. 4.3-2 aufgeführt und mit den nach der Theorie einer idealen SCVP für $r \neq 1$ berechneten Werte verglichen (vgl. Kapitel 1.2.3.1). Die Fehlerbreite kann wegen des geringen Signal-Rauschverhältnisses auf 10 % abgeschätzt werden.

Tab. 4.3-2: Aus spektroskopischen Daten berechneten Anteile an Einheiten und Vergleich mit der Theorie für nicht identische Geschwindigkeitskonstanten

Probe	H11_135	H16_15	H22_20	CT16P
Katalysator	TBAB3CIB	TBAB3CIB	TASHF ₂	TASHF ₂
Temperatur	-20° C	0° C	-20 °C	0 °C
$\bar{\Xi} = (a + a_{CYC}) / b$	3,1	3,0	2,4	2,2
r vgl.(4.3-2)	22,7	19,4	13,4	13,1
$x = 1-A$	0,96	1	1	0,96
$T = A * B^*$	ber. 0,18 gef. 0,08	0,19 0,05	0,21 0,13	0,22 0,10
$D = (a + a_{CYC})b$	ber. 0,18 gef. 0,12	0,19 0,22	0,21 0,23	0,22 0,13
$L_V = A * b$	ber. 0,05 gef. 0,04	0,07 0,02	0,09 0,06	0,09 0,08
$L_C = (a + a_{CYC})B^*$	ber. 0,58 gef. 0,26	0,55 0,52	0,50 0,41	0,49 0,32
BB	0,46	0,19	0,17	0,37
\overline{DB} vgl. (4.3-1)	ber. 0,36 gef. 0,24	0,38 0,38	0,41 0,42	0,42 0,25

Bei sämtlichen Polymeren liegen die aus den Spektren ermittelten Anteile an reaktiven strukturellen Einheiten deutlich unter den theoretischen Vorhersagen. Diese Abweichung kann auf das Vorliegen der Backbiting-Reaktion zurückgeführt werden, die hier in einem nicht zu vernachlässigenden Ausmaß auftritt. Durch diese Nebenreaktion wird ein aktives Zentrum (A* oder B*) vernichtet und eine neue inaktive lineare Einheit BB erzeugt. Somit wirkt sich das Backbiting insbesondere auf aus aktiven Gruppen zusammengesetzten Einheiten (T, L_V oder L_C) aus; der Einfluss auf die Verzweigungspunkte D ist nicht so stark, da hier die Anteile der Gruppen a, a_{CYC} und b eingehen. Diese können zwar nicht durch diese Nebenreaktion vernichtet werden, da der Anteil dieser "Vorstufen" durch Backbiting gesenkt wird, ist auch hier ein Einfluss bemerkbar. Der Effekt wird am Beispiel der Proben H16_15 und H22_20 deutlich, bei denen Backbiting in einem geringeren Maße als bei den übrigen Proben aufgetreten ist. Die Anteile an linearen Einheiten sind hier niedriger als nach der Theorie zu erwarten; der Anteil der Verzweigungspunkte übersteigt den theoretischen Wert, womit der erreichte Verzweigungsgrad sich kaum von der Theorie unterscheidet

Das Reaktivitätsverhältnis r hängt nach Tab. 4.3-2 nicht von der Temperatur wohl aber von dem verwendeten Katalysator ab, man findet TASHF₂ r ≈ 13, bzw. für TBABB r ≈ 20.

Analoge Untersuchungen wurden unabhängig von Sakamoto et al.⁹² durchgeführt. Da diese Arbeitsgruppe nur das Verhältnis $a/b = \bar{\Xi}$ angegeben hat, muss das Reaktivitätsverhältnis nach (4.3-2) berechnet und der Verzweigungsgrad unter Annahme der Abwesenheit von Nebenreaktionen mit Hilfe von Fig. 1.2-8 abgeschätzt werden. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den in Tab. 4.3-2 aufgeführten Flächenverhältnissen $\bar{\Xi}$

Tab. 4.3-3: Daten zur Homopolymerisation von MTSHEMA nach Sakamoto et al.⁹² Das Reaktivitätsverhältnis r wurde nach (4.3-2) berechnet, der Verzweigungsgrad \overline{DB} nach Fig. 1.2-8 für eine ideale SCVP abgeschätzt.

Katalysator	Additiv	$\bar{\Xi}$	r	\overline{DB}
TASHF ₂	kein	4,2	38,1	0,31
TBABB	kein	2,1	10,1	0,43
TBABB	TESB ¹⁾	1,5	5,4	0,47

¹⁾ Triethylsilylbenzoat, 680 mol%

zeigt deutliche Unterschiede. So fanden Sakamoto et al. bei der Verwendung von TASHF₂ als Katalysator größere Werte für \bar{E} als in der vorliegenden Arbeit gefunden werden konnten. Auch fällt auf, dass nach Tab. 4.3-2 bei der Verwendung von TBAB3ClB (vgl. Proben H11_135 und H16_15_L) größere Werte für \bar{E} als im Falle der Bilfluorid-Katalyse auftreten, während der von Sakamoto et al. durchgeführte Vergleich (Tab. 4.3-3) von TASHF₂ mit TBABB andeutet, dass dort mit den Bibenzoaten ein kleineres Verhältnis \bar{E} erreicht wird. Es erscheint müßig – da in der Veröffentlichung von Sakamoto et al.⁹² nur wenige Details angegeben sind – weiter über den Einfluss potentieller Effekte auf \bar{E} zu diskutieren; die Klärung dieser Frage kann eine Aufgabe für weitergehende Forschungen sein.

Sowohl in Tab. 4.3-2 und Tab. 4.3-3 übertrifft der Anteil der a-Gruppen den der b-Gruppen; gleichbedeutend mit einer höheren Reaktivität der A*-Zentren. Das Reaktivitätsverhältnis scheint durch den Katalysator beeinflusst zu werden und liegt in einem Bereich von $10 < r < 40$. Somit wird der "Zielwert" $r \approx 2,6$, der für den maximal möglichen Verzweigungsgrads von $\overline{DB} = 0,5$ nach Fig. 1.2-8 getroffen werden muss, leicht verfehlt; eine Absenken von r scheint nach den Ergebnissen von Sakamoto (vgl. Tab. 4.3-3) durch die Verwendung von Additiven möglich zu sein.

4.3.2 Bestimmung des Verzweigungsgrads der Copolymere mit MMA durch ¹³C-NMR-Spektroskopie

4.3.2.1 Modellverbindungen

Tab. 4.3-4: Zuordnung der Signale im ¹³C-Spektrum von PMMA. Für Bezeichnungen der aktiven Gruppen, bzw. strukturellen Einheiten vgl. Kap. 1.1.3. Zuordnung nach Konishi et al.²⁵⁹ und Mai.¹⁷⁵

Bereich	δ / ppm	Zuordnung	Taktizität	Bezeichnung
Carbonyl-	178,2 177,9 177,8 177,6 176,9 176,1 176,0	C=O	mrrm rrrm rmmr u. mrrm rrrr rrmm u. rrrr rmmm u. mmmm rmmr	T _M , L _M
Methylen- u. Methoxy-	55,0 bis 52,0 51,4	CH ₂ OCH ₃		T _M , L _M T _M , L _M
quatärer Kohlenstoff	45,4 44,8 44,5	C	mm rm rr	T _M , L _M
Methin-	36,38	CH		T _M
α -Methyl-	21,2 21,0 18,9 18,6 16,4	CH ₃	rmmr mrrm u. mrrr rmmr u. mrrr rrrr	T _M L _M

Bei den Copolymeren aus MTSHEMA und MMA kann das ¹³C-NMR-Spektrum als Überlagerung des Spektrums von PMTSHEMA (vgl. Tab. 4.3-1) und PMMA interpretiert werden. Das ¹³C-NMR von PMMA ist in der Literatur eingehend beschrieben worden; ^{175,257-259} die Übersicht der auftretenden Signale findet sich in Tab. 4.3-4. Die Zuordnung folgt den Angaben von Konishi et al.²⁵⁹ und Mai¹⁷⁵; die zur Bezeichnungen der aktiven Zentren, bzw. strukturellen Einheiten verwendeten Buchstaben sind in Kap.1.1.3 beschrieben.

4.3.2.2 Theorie

Mit dem allgemeingültigen Zusammenhang für die Anteile aktiver Zentren

$$A^* + M^* = b, \quad (4.3-3)$$

und dem auf die Anfangskonzentration an MTSHEMA, I , normierten Anteil an A^* -Zentren

$$A^* = \frac{c(A^*)}{I_0} = \frac{c(M^*)}{I_0 \gamma} = \frac{1 - B^*}{\gamma + 1} = \frac{M^*}{\gamma} = \frac{1 - e^{-(\gamma+1)x_M}}{\gamma + 1} \quad (4.3-4)$$

ergibt sich der Verzweigungsgrad \overline{DB} nach Gleichung (1.2-9) unter der Annahme identischer Reaktivität der aktiven Zentren

$$\overline{DB} = \frac{2A^*(x_M - A^*)}{1 - (1 - x_M)(1 + A^*)} \quad \text{für } x_M = 1: \quad \overline{DB} = 2A^* - (2A^*)^2. \quad (4.3-5)$$

Da im Falle von Nebenreaktionen der Anteil an A^* -Gruppen nicht mehr mit dem Anteil an Verzweigungspunkten D korreliert werden kann, macht es topologisch mehr Sinn, den Verzweigungsgrad aus dem Anteil an b -Gruppen zu errechnen. Unter Annahme gleicher Reaktivität folgt aus Gleichung (4.3-3) und (4.3-4)

$$A^* = \frac{b}{1 + \gamma}, \quad \text{bzw.} \quad M^* = \frac{\gamma}{\gamma + 1} b \quad (4.3-6)$$

und somit

$$\overline{DB} = 2A^*(1 - A^*) = 2 \left(\frac{b}{\gamma + 1} \right) \left[1 - \left(\frac{b}{\gamma + 1} \right) \right]. \quad (4.3-7)$$

4.3.2.3 Ergebnisse der NMR-Untersuchungen

Ein typisches ^{13}C -NMR-Spektrum eines PMTSHEMA-PMMA-Copolymers zeigt Fig. 4.3-4. Die darin vorgenommene Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von Tab. 4.3-1 und Tab. 4.3-4

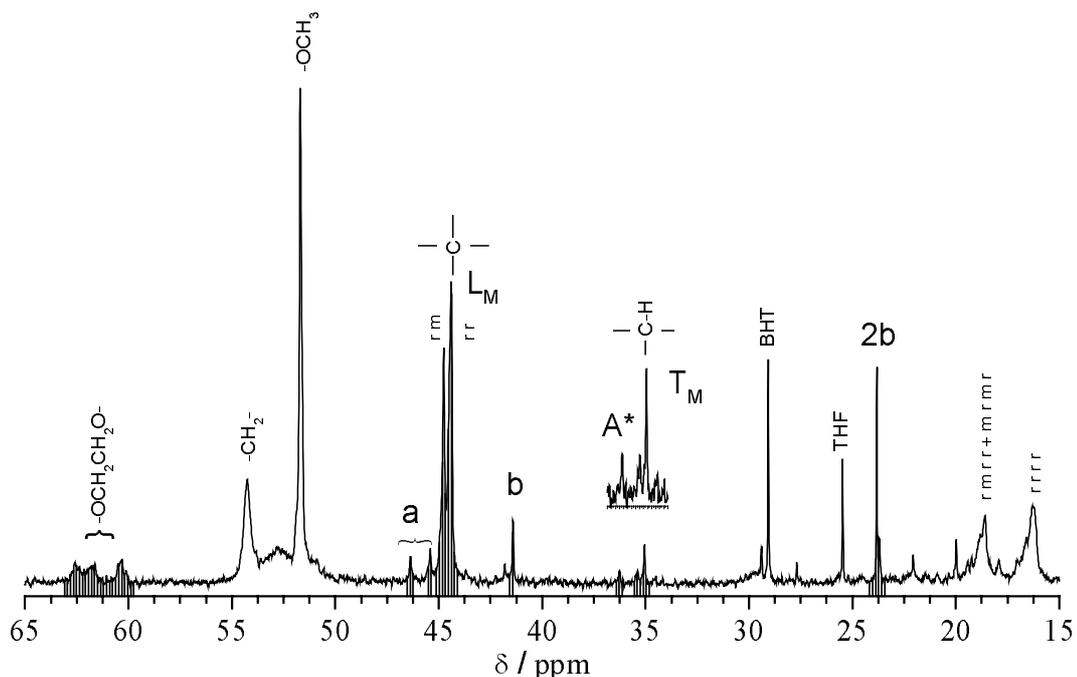


Fig. 4.3-4: 100 MHz ^{13}C -INGATED NMR der Probe CM40. $M_0 = 0,454 \text{ mol/l}$; $\gamma = 5,07$; $\chi = 2250$; BHT: 2,6-Di(tert-butyl)-4-Methylphenol (durch präparative GPC-Trennung eingeschleppte Verunreinigung)

Das Schema der Resonanzlinien im Bereich der α -Methylgruppe $21 > \delta/\text{ppm} > 15$ deutet auf eine syndiotaktische Mikrostruktur der Polymerkette hin. Weiterhin zeigt die Abwesenheit der Signale des β -Keto-Ester, dass in der Copolymerisation mit MMA weniger Nebenreaktionen als in der Homopolymerisation von MTSHEMA auftreten. Zur Normierung wurde die Summe über die Integrale der L_M - und T_M -Einheiten mit der Anfangskonzentration an MMA, $M_0 = 0,454 \text{ mol/l}$ gleichgesetzt und der Anteile nach (4.3-4) berechnet. Die aus dem Spektrum strukturellen Einheiten sind in Tab. 4.3-5 wiedergegeben und mit der Theorie verglichen.

Tab. 4.3-5: Berechnung der Anteile an strukturellen Einheiten der Probe CM40; $M = 0,454 \text{ mol/l}$; $\gamma = 5,07$; $\chi = 2250$; $x_M = 1$ und Vergleich mit der Theorie für Copolymerisation mit identischen Geschwindigkeitskonstanten vgl. Kap. 1.2.6

Einheit	T	T_M	L_C	L_V	L_M	D	\overline{DB}
Formel	$\frac{A^* B^*}{\gamma + 1}$	$\frac{M^*}{\gamma + 1}$	A^{*2}	$\frac{B^*(1 - A^*)}{\gamma + 1}$	$\frac{\gamma - M^*}{\gamma + 1}$	$A^*(1 - A^*)$	vgl. (4.3-5)
gef.	$2 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,003	$6 \cdot 10^{-3}$	0,81	0,05	0,012
gef. ^{†)}	$2 \cdot 10^{-3}$	0,05	0,004	$6 \cdot 10^{-3}$	0,78	0,06	0,082
ber. ^{*)}	$6,3 \cdot 10^{-5}$	0,13	$0,03 \cdot 10^{-4}$	$3,18 \cdot 10^{-4}$	0,70	0,13	0,275

^{†)}nach Gleichung (4.3-6) aus b bestimmt

^{*)}nach Tab. 1.2-4 berechnet

Wie Tab. 4.3-5 zeigt, ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie nicht sehr gut. Dies gilt insbesondere für die in geringen Anteilen vorliegenden linearen und terminalen Einheiten des AB^* -Monomers L_V und L_V . Wegen des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses in der ^{13}C -NMR-Technik sollten diese Beobachtungen nicht überinterpretiert werden, da hier schon die Grenze des Fehlerbereichs erreicht wurde. Die große Differenz zum theoretisch erwarteten Verzweigungsgrad bei identischen Geschwindigkeitskonstanten $\overline{DB}_{\infty, \text{theo}} = 0,275$ bedarf einer weiterer Erklärung. Da sowohl das NMR-Spektrum als auch die GPC-Untersuchung keine Anzeichen von Backbiting zeigen, muss diese Abweichung auf andere Effekte zurückzuführen sein. Zum einen kann aus kinetischen Daten geschlossen werden (vgl. Kap. 4.2.5), dass durch Cyclisierung ein Teil der Vinylgruppen vernichtet wird. Da hierbei die Summe der aktiven Gruppen unverändert bleibt, ist ein Nachweis durch spektroskopische Methoden nicht möglich. Eine Theorie, die den Einfluss dieser Nebenreaktion auf den Verzweigungsgrad beschreiben kann, gibt es allerdings noch nicht. Einen weiteren Einfluss auf den Verzweigungsgrad wird durch die Copolymerisationsparameter ausgeübt (Kap. 1.2.7.2); unterscheiden sich r_1 und α deutlich von eins wird ein niedrigerer \overline{DB} als im Fall identischer Geschwindigkeitskonstanten erwartet.

4.3.3 Bestimmung des Verzweigungsgrads der Copolymere mit MMA-d₈ durch ¹H-NMR-Spektroskopie

4.3.3.1 Theorie

Eine Möglichkeit, den Verzweigungsgrad eines MTSHEMA-MMA Copolymers mit hohem γ abschätzen zu können, bietet die ¹H-NMR-Spektroskopie. Wird MMA-d₈ als Comonomer verwendet, bleiben die Einheiten des im Überschuss eingesetzten MMA "unsichtbar" und nur die Endgruppen (bei Abbruch mit Protonen) bzw. die aus den MTSHEMA-Molekülen gebildeten Einheiten werden detektiert. Diese Technik ermöglicht die exklusive Detektion der mit Protonen versehenen A*- , B*- und M*-Gruppen, daher müssen die Anteile der übrigen Einheiten daraus berechnet werden, wobei Nebenreaktionen wie Backbiting und Cyclisierung nicht berücksichtigt werden können. Der erhaltene Verzweigungsgrad stellt somit eine Näherung dar; eine direkte Bestimmung der Verzweigungspunkte durch beispielsweise die Verwendung ¹³C-markierter Monomeren erscheint mit vertretbarem Aufwand nicht möglich.

4.3.3.2 Modellverbindungen

Als lineare Vergleichssubstanzen dienen – wie in der ¹³C-NMR – IBHEMA, 224T (vgl. Fig. 4.3-5) und PIBHEMA (vgl. Tab. 4.6-1). Aus den Ergebnissen des vorangehenden Kapitels folgt, dass die Backbiting-Reaktion bei der Copolymerisation eine untergeordnete Rolle spielt; kann auf die Darstellung des NMR der entsprechenden Vergleichssubstanz P_{3c} verzichtet werden. Die mit Hilfe der Literatur^{217,260} erfolgte Zuordnung der einzelnen Signale zu den chemischen Verschiebungen und die entsprechenden Kopplungskonstanten sind in Tab. 4.3-6 zusammengefasst.

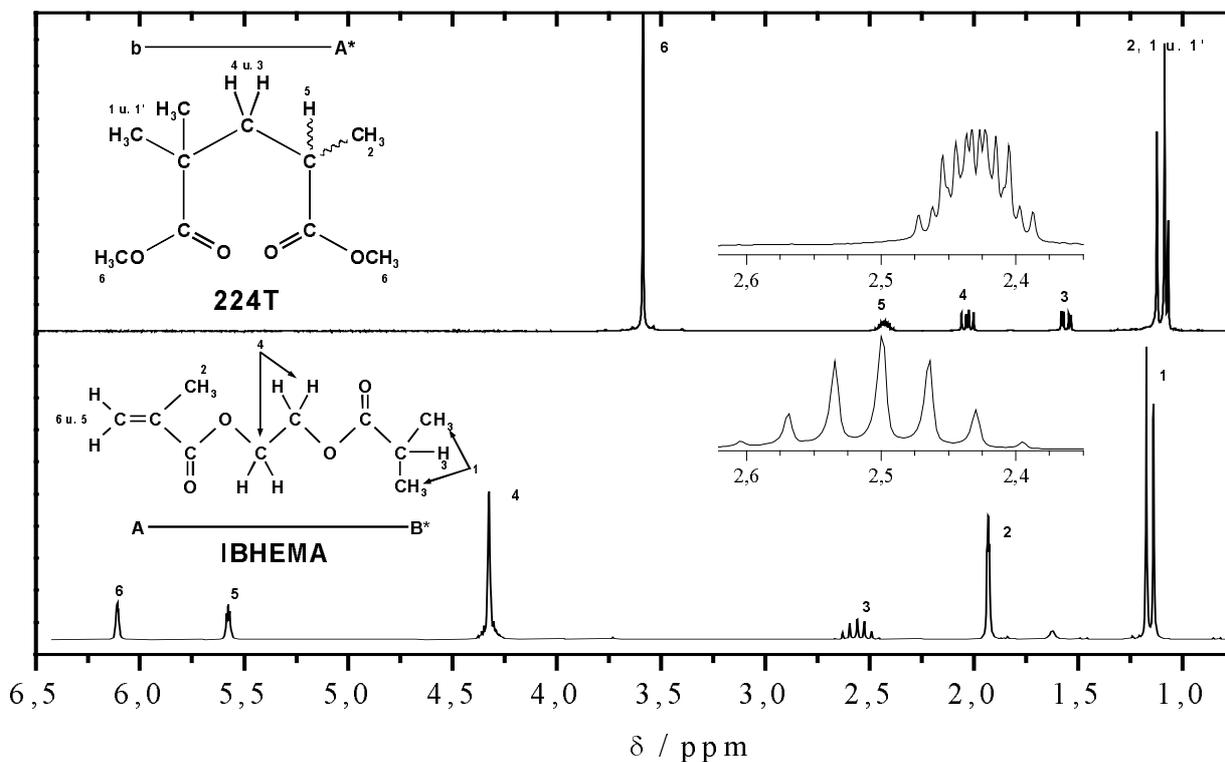


Fig. 4.3-5 ¹H-NMR Spektren NMR-Spektren der niedermolekularen Vergleichssubstanzen, 224T (oben) 400 MHz-Arbeitsfrequenz und IBHEMA (unten) 200 MHz Arbeitsfrequenz.

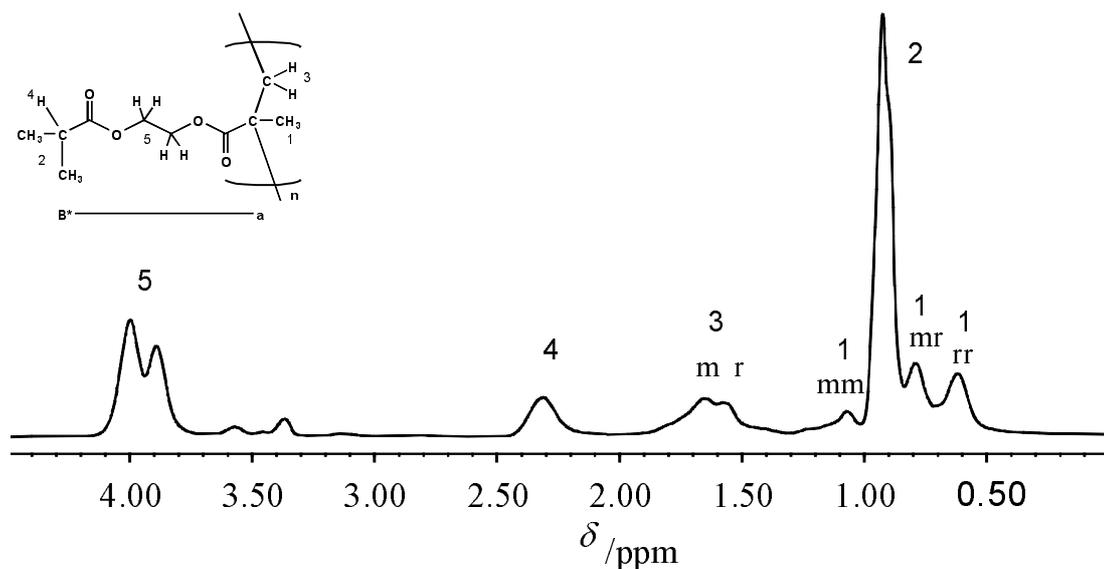


Fig. 4.3-6: 200 MHz ^1H -NMR Spektrum des linearen Vergleichspolymers PIBHEMA

Tab. 4.3-6: Interpretation der in Fig. 4.3-5 und Fig. 4.3-6 dargestellten ^1H -NMR-Vergleichsdaten.

Bereich	δ/ppm	Multiplizität	Zuordnung	Gruppe	
Vinyl	6,20	m	IBEHEMA(6)	A	
	5,50	m	IBEHEMA(5)	A	
Ethylenglycol und Mehoxy	4,30	m	IBEHEMA(4)	Normierung	
	4,1–3,7	breit	PIBHEMA(5))	Normierung	
	3,59	s	224T(6)	-	
Methin	2,55	Septett $^3J = 7,3 \text{ Hz}$	IBEHEMA(3)	B*	
	2,43	qdd	224T(5)	A*	
	2,32	breit	PIBHEMA(4)	B*	
	2,03	dd $^2J = 14,2 \text{ Hz}$ $^3J = 8,8 \text{ Hz}$	224T(4)		
	1,95	s	IBEHEMA(2)	A	
Methylen	1,67	breit	PIBHEMA(3)	m	
	1,57		r		
	1,56	dd $^2J = 14,2 \text{ Hz}$ $^3J = 3,9 \text{ Hz}$	224T(3)	a	
Methyl	1,23	d $^3J = 7,3 \text{ Hz}$	IBEHEMA(1)	B*	
	1,10	d $^3J = 7,3 \text{ Hz}$	224T(2)		
	1,09	s	224T(1')		
	1,08	breit	PIBHEMA(1)		mm
	1,07	s	224T(1)	b	
	0,94	breit	PIBHEMA(2)	B*	
	0,79	breit	PIBHEMA(1)	mr	a
	0,62	breit	PIBHEMA(1)	rr	a

Ein typisches ^1H -NMR Spektrum einer Copolymerisation von MTSHEMA mit MMA-d_8 ist in Fig. 4.3-7 dargestellt.

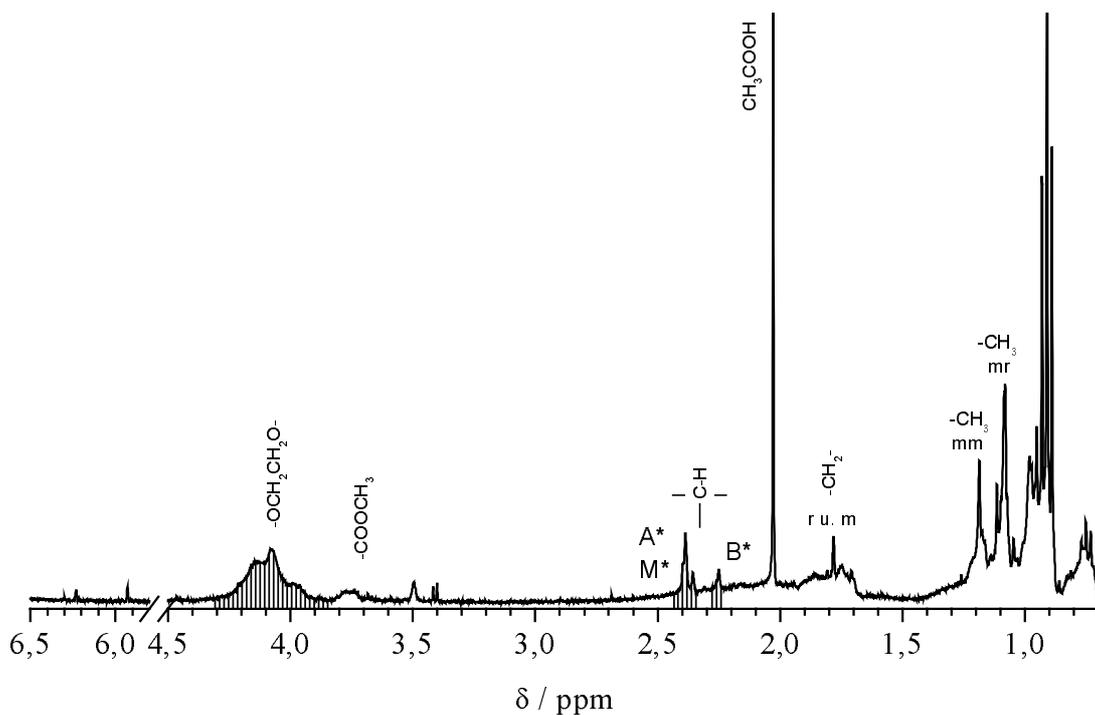


Fig. 4.3-7: typisches 400 MHz ^1H -NMR Spektrum der Copolymerisation MTSHEMA–MMA– d_8 ; Probe CM31H $\gamma = 86$

Fig. 4.3-7 zeigt bei hohem Feld Signale, die nicht den unterschiedlichen Triaden zugeordnet werden können. Aus dem Vergleich mit dem Spektrum von MTSHEMA kann geschlossen werden, dass es sich hierbei um Reste der Triethylsilangruppen handelt. Man erkennt in dem für Methin–Protonen charakteristischen Verschiebungsbereich $2,5 > \delta/\text{ppm} > 2,3$ zwei Gruppen an Signalen. Der Peak bei tiefem Feld ($\delta = 2,39$ ppm) kann durch den Vergleich mit Modellsubstanzen der Isobutyryl–Einheit zugeordnet werden, die sowohl in der M^* – als auch in der A^* –Gruppe enthalten ist; das in Fig. 4.3-7 gefundene Signal resultiert wahrscheinlich aus der Überlagerung dieser Gruppen. Analog wird der Peak bei 2,26 ppm den Protonen der B^* –Gruppe zugewiesen.

Zur Normierung wird das mit der Anzahl der Protonen gewichtete Integral über die Ethylenglycol–Brücke auf die Anfangskonzentration an MTSHEMA normiert. Die Berechnung der Anteile A^* und M^* erfolgt durch Gleichung (4.3-6), wobei die Signalintensität des gemeinsamen Signals der A^* – und M^* –Einheiten nach (4.3-3) dem Anteil an b–Gruppen gleichgesetzt wird. Die für verschiedene Comonomerenverhältnisse γ unter der Annahme gleicher Reaktivität der aktiven Zentren errechneten Anteile an strukturellen Einheiten sind in Tab. 4.3-7 aufgeführt.

Obwohl die Versuche CM30 und CM32 bei fast gleichen Comonomerenverhältnissen γ ausgeführt worden sind, werden erhebliche Unterschiede in den bestimmten Anteilen an strukturellen Einheiten gefunden. Diese Abweichung erklärt sich durch unterschiedliche Synthesemethoden: Im Gegensatz zu CM30 und CM31, bei denen die Polymerisation durch Zugabe der Katalysatorlösung zu dem MTSHEMA/MMA– d_8 Gemisch gestartet wurde, stellt CM32 das Ergebnis eines Tropfversuchs (vgl. Kap. 4.5.2) dar, bei dem sowohl das Gemisch der Comonomere als auch die Katalysatorlösung über einen Zeitraum von 3 h langsam zugegeben wurden.

Hierbei werden bei gegebenem γ höhere Molekulargewichte als im Standard-Batch erzielt, andererseits führt diese Vorgehensweise zu einem erhöhten Anteil an niedermolekularen Anteilen.

Die aus der Theorie erwarteten Trends können durch die Daten von Tab. 4.3-7 belegt werden. Lineare Monomereinheiten treten mit einem experimentellen Anteil von über 90 % am häufigsten auf, wobei dieser Anteil mit zunehmenden γ noch weiter steigt. Demgegenüber nimmt der Anteil an terminalen Monomereinheiten – wie erwartet – mit steigendem γ ab. Der Vergleich suggeriert eine gute Übereinstimmung zwischen T_M und D . Da die Anteile über Gleichung (4.3-5) errechnet wurden, die stillschweigend ein "ideales" Verhalten impliziert, war dies zu erwarten.

Tab. 4.3-7: Aus $^1\text{H-NMR}$ Spektren nach Tab. 4.3-5 errechnete Anteile an funktionellen Gruppen und Vergleich mit der Theorie vgl. Tab. 1.2-4

Probe		CM30	CM31	CM32
γ		22,6	86	21,7
T	ber.	$1,0 \cdot 10^{-13}$	$2,17 \cdot 10^{-42}$	$2,7 \cdot 10^{-13}$
	gef.	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
T_M	ber.	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$
	gef.	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
L_C	ber.	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
	gef.	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
L_V	ber.	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$5,1 \cdot 10^{-40}$	$5,8 \cdot 10^{-12}$
	gef.	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
L_M	ber.	0,92	0,98	0,91
	gef.	0,93	0,99	0,94
D	ber.	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$
	gef.	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
\overline{DB}	ber.	0,085	0,023	0,088
	gef.	0,054	0,014	0,022

Der Anteil an L_V -Einheiten streut in bei allen Proben sehr stark und kann nicht mit der Theorie der SCVCP für identische Geschwindigkeitskonstanten in Einklang gebracht werden. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass die zur Bestimmung der B^* -Gruppen herangezogenen Signale der Methin-Protonen nicht exakt integriert werden konnten oder durch andere Signale überlagert werden.

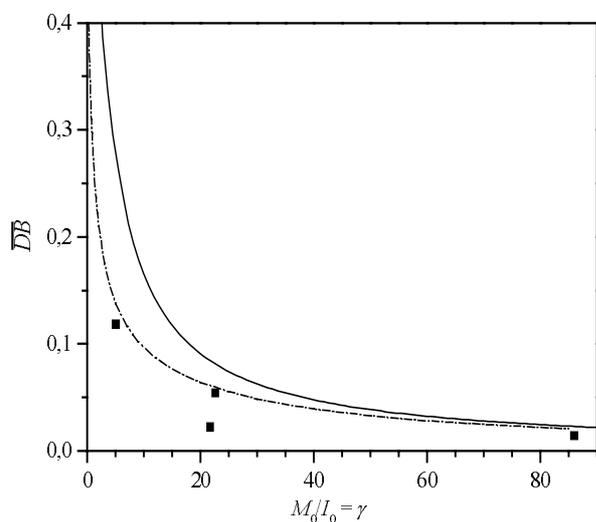


Fig. 4.3-8: Auftragung des Verzweigungsgrads \overline{DB} als Funktion von γ und Vergleich mit der Theorie. (■): \overline{DB} nach Tab. 4.3-5 und Tab. 4.3-7. (—): Verlauf für identische Geschwindigkeitskonstanten; (- -): Anpassung für $r_1 = 1$; $a = 0,1$.

In Fig. 4.3-8 ist die Entwicklung des Verzweigungsgrads \overline{DB} mit dem Comonomerenverhältnis γ dargestellt; der Verzweigungsgrad nimmt mit zunehmenden γ stark ab. Der experimentell bestimmte \overline{DB} liegt in allen Fällen niedriger als nach der Theorie für eine SCVCP mit identischen Geschwindigkeitskonstanten zu erwarten. Nach Kap. 1.2.7.2 deutet dies auf das Vorliegen unterschiedlicher Geschwindigkeitskonstanten hin; so kann mit Copolymerisationsparametern $r_1 = 1$ und $a = 0,1$ ein Ausgleich der Messpunkte erreicht werden, d. h. die Reaktivität der M^* -Zentren übertrifft die der A^* - und B^* -Zentren um das 10fache.

Damit befindet man sich in einem Dilemma: Der Verzweigungsgrad wurde in Ermangelung eines besseren Nachweis unter der Annahme gleicher Reaktivität der aktiven Zentren abgeschätzt und nun zeigt sich, dass diese Annahme nicht gerechtfertigt ist. Es bleibt die Frage, inwieweit dies die Aussagekraft der erhaltenen Ergebnisse

einschränkt. Der mit dieser Vorgehensweise ermittelte Verzweigungsgrad ist sicherlich apparent und gestattet nicht den Vergleich mit anderen Systemen. Der Vergleich des \overline{DB} bei einem gegebenem System erscheint demgegenüber möglich, da bei der Auswertung der gleiche Fehler eingeht. Eine Beeinflussung des Fehlers durch die Copolymerisationsparameter, durch γ oder durch die Konzentration des Katalysators kann a priori nicht ausgeschlossen werden; es erscheint jedoch plausibel, dass die hierdurch verursachten Abweichungen wesentlich geringer sind, als ein Wechsel zu einem anderen Monomer hervorrufen würde.

4.3.4 Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen

Sowohl für die Homopolymerisation von MTSHEMA als für die Copolymerisation mit MMA-d₈ konnte der Verzweigungsgrad des synthetisierten Polymers mittels ¹³C- und ¹H-NMR Spektroskopie ermittelt werden.

Im Falle der Homopolymerisation kann durch die ¹³C-NMR-Spektroskopie und Vergleich mit Modellverbindungen das Auftreten von Backbiting als Nebenreaktion nachgewiesen werden. Weiterhin ist es möglich, das Reaktivitätsverhältnis der aktiven Zentren abzuschätzen: Der Reaktivitätsunterschied der A*- und B*-Zentren wird nur wenig durch die Wahl des GTP-Katalysators beeinflusst und liegt in einem Bereich von $10 < r < 40$. Die von Sakamoto et al.⁹² gefundenen Abhängigkeit von r vom verwendeten Katalysator konnte nicht reproduziert werden; dies lässt vermuten, dass aufgrund der großen Fehlerbreite der Daten allenfalls qualitative Schlüsse aus NMR-Spektren gezogen werden können.

Die Messungen zeigen weiterhin, dass Nebenreaktionen in der Copolymerisation eine wesentlich geringere Rolle spielen als in der Homopolymerisation. Streng genommen gelten diese Aussagen nur für die Copolymerisation von MTSHEMA mit MMA-d₈. Da die chemische Unterschiede beider Polymere als gering angesehen werden kann, sollte die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf nichtdeutერიertes PMMA möglich sein.

Es bleibt die Frage, warum die Homopolymerisation von MTSHEMA unter Nebenreaktionen leidet, während die Copolymerisation mit MMA vergleichsweise glatt abläuft. Als mögliche Hypothese wird angenommen, dass bei der Homopolymerisation eine hohe Konzentration an aktive Zentren im Polymer vorliegt und somit die Wahrscheinlichkeit von Nebenreaktionen rein statistisch ansteigt.

4.3.5 Abschätzung des Verzweigungsgrads durch GPC-Messungen

4.3.5.1 Theorie

Die Möglichkeit, durch Verzweigungen die intrinsische Viskosität und den Trägheitsradius zu verringern, wurde in der Einleitung bereits erwähnt. Ein Maß für die relative Kontraktion wird durch die Schrumpfungparameter g und g' angegeben, die über das Verhältnis der Mittel der Quadrate der Trägheitsradien, bzw. der intrinsischen Viskositäten definiert sind

für die Trägheitsradien⁴⁶:

$$g = \frac{\langle R_g^2 \rangle_b}{\langle R_g^2 \rangle_{lin}} \quad (4.3-8)$$

für die intrinsischen Viskosität²⁶¹

$$g' = \frac{[\eta]_b}{[\eta]_{lin}}$$

Die Abhängigkeit des Schrumpfungsfaktors des Trägheitsradius g vom Zahlenmittel des Polymerisationsgrads \bar{P}_n konnte von Zimm und Stockmayer⁴⁶ für eine statistische Verteilung von n trifunktionellen Verzweigungspunkten pro Makromolekül hergeleitet werden.

$$g = \left[\left(1 + \frac{n}{7} \right)^{1/2} + \frac{4n}{9\pi} \right]^{-1/2}, \quad (4.3-9)$$

Die mittlere Anzahl an Verzweigungspunkten n ist mit dem gewichteten Polymerisationsgrad $\bar{P}_{n,gew}$ verknüpft, mit dem das Molekulargewicht (m_M und m_I) beider Comonomere berücksichtigt wird

$$n = \frac{\bar{P}_{n,gew}}{(\gamma'+1)} \quad \text{mit} \quad \bar{P}_{n,gew} = \frac{(\gamma+1)\bar{M}_n}{\gamma m_M + m_I} \quad (4.3-10)$$

Der Nenner $(\gamma'+1)$ gibt in der Definition von n die mittlere Anzahl an Monomereinheiten pro tatsächlich *eingebauten* Verzweigungspunkt an, während das Comonomerenverhältnis γ die molaren Anteile an *eingesetzten* Verzweigungseinheiten widerspiegelt.

Bei einer Auftrag von g als Funktion des gewichteten Polymerisationsgrads $\bar{P}_{n,gew}$ kann aus der nichtlinearen Anpassung von

$$g = \left[\left(1 + \frac{\bar{P}_{n,gew}}{7(\gamma'+1)} \right)^{1/2} + \frac{4\bar{P}_{n,gew}}{9\pi(\gamma'+1)} \right]^{-1/2} \quad (4.3-11)$$

der Anteil an eingebauten Verzweigungspunkten $(\gamma'+1)$ als Fitparameter ermittelt werden. Wegen

$$(\gamma'+1) = \frac{D + L_V + L_C + L_M + T + T_M}{D} \quad (4.3-12)$$

besteht folgende Beziehung zwischen $(\gamma'+1)$ und \overline{DB}

$$\frac{1}{\overline{DB}} = \frac{(\gamma'+1)}{2} \left(1 - \frac{1}{\bar{P}_n} \right), \quad \text{für große } \bar{P}_n \quad \overline{DB} = \frac{2}{(\gamma'+1)} \quad (4.3-13)$$

und der apparente Verzweigungsgrad wird über den Schrumpfungparameter g aus GPC-MALLS-Messungen zugänglich⁴³.

Für Polymere mit geringem Brechungsindexinkrement sind Lichtstreuerggebnisse nur schwer zu erhalten. Als Lösung bietet sich die GPC-VISK an, da der Schrumpfungsfaktor der Viskosität einfacher zu bestimmen ist. Hierbei tritt allerdings das Problem auf, dass g' und g nur im Fall linearer Polymere durch eine einfache Beziehung nach Flory und Fox⁴⁵ miteinander verbunden sind. Für andere Topologien gilt⁴⁶

$$g' = \frac{\Phi_b}{\Phi_{lin}} = \frac{R_{g,b}^3}{R_{g,lin}^3} = \Phi^*(g)g^{3/2} \quad \text{oder allgemein} \quad g' = g^\varepsilon, \quad (4.3-14)$$

was für den Fall $\Phi^*(g) = 1$ ein Skalengesetz mit einem Exponenten von 1,5 voraussagt.²⁶¹ Zimm und Kilb²⁵⁴ zeigten, dass für Sterne der Zusammenhang $g' = g^{1/2}$ gilt, wobei die hydrodynamische Wechselwirkung nach Kirkwood und Riseman²⁶² angenähert wurde. Experimentell konnte keiner dieser Exponenten verifiziert werden, die veröffentlichten Daten legen den Schluss nahe, dass durch beide Theorien jeweils einen Extremfall beschrieben wird. So fanden Jackson et al.¹²² für statistisch verzweigtes PMMA Exponenten im Bereich $1 > \varepsilon > 0,8$ und Radke²³⁶ im Fall von Poly(paramethylstyrol)-Kämmen ein $\varepsilon = 1$; dies sind Ergebnisse, die mit keiner der beiden Theorien übereinstimmen.

4.3.5.2 Chromatographische Messung

Die Auftragung der über GPC-MALLS gemessenen Trägheitsradien $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ und der über GPC-VISK ermittelten intrinsischen Viskositäten als Funktion des absoluten Molekulargewichts sind in Fig. 4.3-9 und Fig. 4.3-10 für das verzweigte Polymer CM32 gezeigt. In den entsprechenden Darstellungen finden sich weiterhin Vergleichsdaten für lineares PMMA, die zur Bestimmung der Schrumpfungsfaktoren g und g' nach (4.3-8) herangezogen wurden.

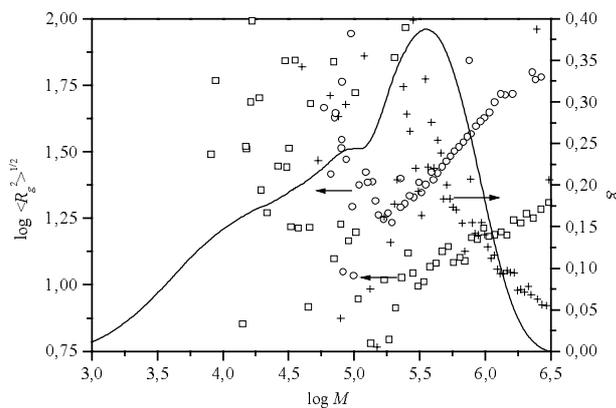


Fig. 4.3-9: Auftragung des Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ von verzweigtem (□) und linearem (○) PMMA und des Schrumpfungsparmeters (+) in Abhängigkeit des Molekulargewichts (—): RI-Signal.

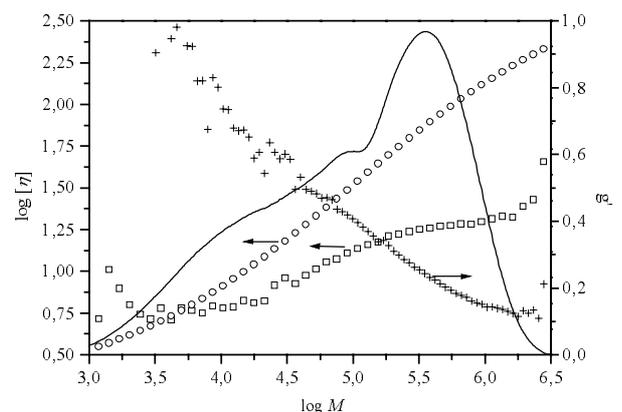


Fig. 4.3-10 Auftragung der intrinsischen Viskosität [η] von verzweigtem (□) und linearem (○) PMMA und des Schrumpfungsparmeters (+) in Abhängigkeit des Molekulargewichts (—): RI-Signal.

Entsprechend der Theorie, ist bei gegebenem Molekulargewicht sowohl der Trägheitsradius als auch die intrinsische Viskosität des verzweigten Polymers deutlich niedriger als die des linearen Vergleichspolymeren. Beide Schrumpfungsfaktoren g und g' nehmen mit steigendem Molekulargewicht deutlich ab; die Aussagekraft der MALLS-Ergebnisse wird allerdings durch starkes Rauschen beeinträchtigt. Die nichtlineare Anpassung des Schrumpfungsparmeters g an den gewichteten Polymerisationsgrad P_{gew} wird in Fig. 4.3-11 gezeigt.

In Fig. 4.3-11 ergibt mit $(\gamma' + 1) = 28,0 \pm 0,83$ einen Wert der mit dem Comonomerenverhältnis $(\gamma + 1) = 21,7$ in guter Näherung übereinstimmt.

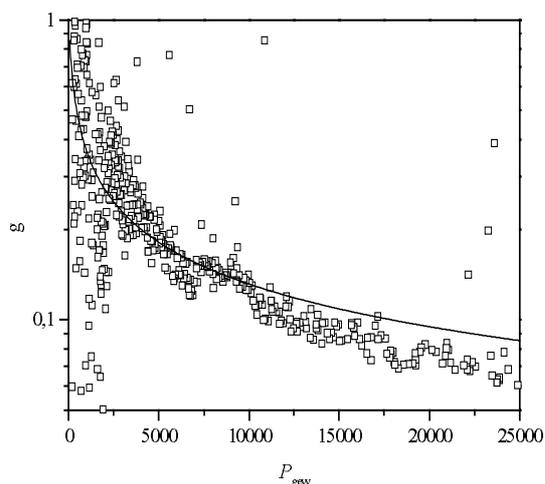


Fig. 4.3-11: Auftragung des Schrumpfungsfaktors g' als Funktion des gewichteten Polymerisationsgrads P_{gew} zur Bestimmung des Anteils an Verzweigungspunkten. (—): Ausgleichsgerade nach (4.3-11) für $(\gamma'+1) = 28,0$.

Die Lichtstreuung von Methacrylaten wird durch das geringe Brechungsindexinkrements von $dn/dc = 0,089 \text{ mL/g}$ (THF, $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$) erschwert, wie die Streuung in Fig. 4.3-9 und Fig. 4.3-11 zeigt. Im Hinblick auf das bessere Signal-Rausch Verhältnis in Fig. 4.3-10 erscheint die Auswertung von Viskositätsdaten erfolgsversprechender, allerdings muss hierzu der Exponent ε der Flory-Fox-Beziehung (4.3-14) bestimmt werden, der eine "Umrechnung" der Schrumpfungsparemeter ermöglicht. Dieser Exponent ergibt sich nach Gleichung (4.3-14) aus der Steigung der Ausgleichsgerade einer doppellogarithmischen Auftragung von g' in Abhängigkeit von g . Die beste Anpassung in Fig. 4.3-12 ergibt in Übereinstimmung mit den der Ergebnissen von Jackson et al.¹²² als Exponent $\varepsilon = 0,93$.

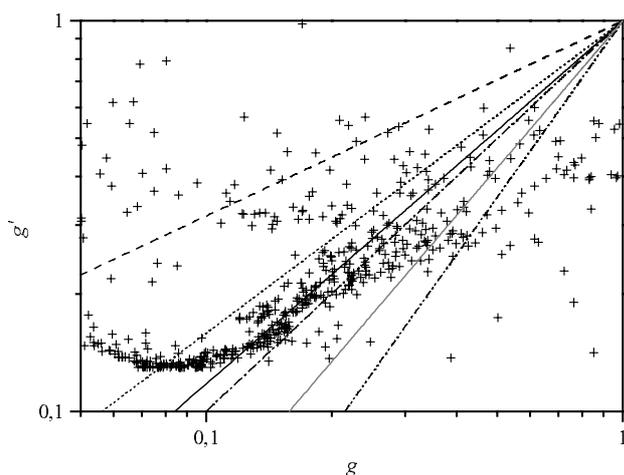


Fig. 4.3-12: Doppellogarithmische Auftragung des Schrumpfungsparemters der Viskosität g' in Abhängigkeit des Schrumpfungsparemters der Trägheitsradien g zur Bestimmung des Flory-Fox Exponenten ε . Linientyp siehe Tab. 4.3-8.

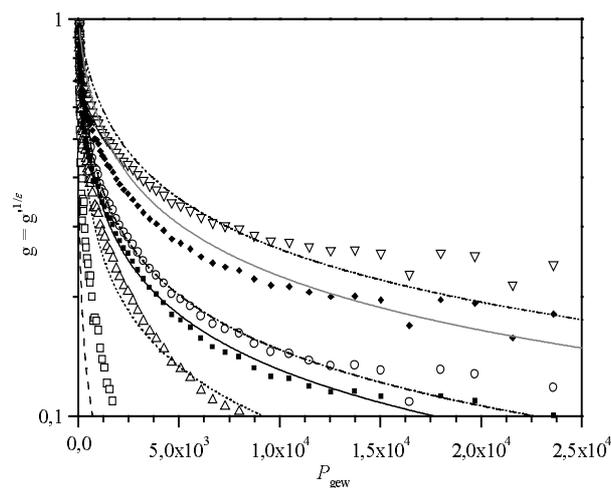


Fig. 4.3-13: Auftragung des nach (4.3-14) aus g' berechneten Schrumpfungsfaktors g als Funktion des gewichteten Polymerisationsgrads P_{gew} zur Bestimmung des Anteils an Verzweigungspunkten für verschiedene ε . Polymer CM32. Symbole und Linientypen siehe Tab. 4.3-8

Tab. 4.3-8: Ergebnisse aus Fig. 4.3-13 nach Anpassung von Gleichung (4.3-11) für Polymer CM32.

ε	Symbol	Linientyp	$(\gamma'+1)$	$\overline{DB}_{\text{app}}$
0,5	□	(- - -)	$1,1 \pm 0,02$	1,8
0,8	△	(· · · · ·)	$14,4 \pm 0,08$	0,139
0,93	■	(—)	$27,8 \pm 0,02$	0,072
1	○	(- · - · -)	$35,6 \pm 0,10$	0,056
1,25	◆	(—)	$90,8 \pm 0,48$	0,022
1,5	▽	(- . . -)	$129,9 \pm 1,20$	0,015

Die nichtlineare Anpassung des aus der GPC-VISK berechneten Schrumpfungsparemters $g = g'^{(1/\varepsilon)}$ als Funktion von P_{gew} wird für verschiedene Exponenten ε in Fig. 4.3-13 gezeigt. Die Anteile an Verzweigungseinheiten und der nach (4.3-13) berechnete Verzweigungsgrad $\overline{DB}_{\text{app}}$ werden in Tab. 4.3-8 aufgeführt.

Ein Vergleich mit Tab. 4.3-7 zeigt, dass für $\varepsilon = 0,93$ der chromatographisch bestimmte Verzweigungsgrad den spektroskopisch bestimmten Wert von $\overline{DB} = 0,022$ um über das dreifache übersteigt. Eine bessere Übereinstimmung kann für $\varepsilon = 1,25$ erreicht werden; allerdings wird für diesen Exponenten in Fig. 4.3-13 ein schlechter Ausgleich erreicht. Die Ergebnisse bei analogem Vorgehen für die Polymere CM30 und CM31 sind in Tab. 4.3-9 einander gegenübergestellt.

Bei Proben mit $\gamma > 10$ wird für einen Exponenten $\varepsilon = 0,5$ der Anteil an Verzweigungspunkten deutlich größer als das Comonomerenverhältnis γ , was unsinnig ist und daher falsch sein muss. Bei Verwendung von $\varepsilon = 0,93$ wird in allen Fällen ein Verzweigungsgrad gefunden, der mit dem nach der Theorie erwarteten Werten \overline{DB}_∞ (vgl. (4.3-13)) guter Näherung übereinstimmt, während für $\varepsilon = 1,25$ die beste Entsprechung des spektroskopisch ermittelten Verzweigungsgrads mit dem chromatographisch abgeschätzten Wert erhalten wird.

Tab. 4.3-9: Ergebnisse für Polymere CM30, CM31 und CM40

	CM30 $\gamma = 22,6$ $\overline{DB}_{NMR} = 0,054$		CM31 $\gamma = 86,0$ $\overline{DB}_{NMR} = 0,014$		CM40 $\gamma = 5,07$ $\overline{DB}_{NMR} = 0,082$	
ε	$(\gamma+1)$	\overline{DB}	$(\gamma+1)$	\overline{DB}	$(\gamma+1)$	\overline{DB}
0,5	$3,5 \pm 0,11$	0,571	$10,1 \pm 0,07$	0,198	$4,9 \pm 0,14$	0,408
0,93	$19,0 \pm 0,10$	0,105	$53,5 \pm 0,88$	0,374	$14,9 \pm 0,14$	0,134
1,25	$36,3 \pm 0,27$	0,055	$90,8 \pm 1,97$	0,022	$23,9 \pm 0,15$	0,084
1,5	$52,3 \pm 0,63$	0,038	$169,9 \pm 3,76$	0,012	$31,7 \pm 0,22$	0,063

4.3.5.3 Schlussfolgerung

Der an drei unterschiedlich verzweigten Polymeren durchgeführten Vergleich des chromatographisch mit dem spektroskopisch bestimmten Verzweigungsgrads ergibt ein uneinheitliches Bild. Mit einem Flory-Fox Parameter von $\varepsilon = 1,25$ wird bei allen Proben eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Methoden erreicht, allerdings stellt dieser Wert eher einen "Fitparameter" dar und kann nicht aus dem direkten Vergleich von g und g' ermittelt werden.

Es bleibt daher offen, ob der hier verwendete Flory-Fox-Exponent $\varepsilon = 1,25$ auch für andere Copolymere verwendet werden kann oder für jeden Polymertyp durch Vergleich mit spektroskopischen Daten neu bestimmt werden muss. Da bei den hier aufgezeigten Lösungsweg eine Vielzahl von Parametern und Annahmen eingehen, erscheint eine "Kalibration" von ε sinnvoll; die Copolymere des MTSHEMA-MMA-Systems werden im Folgenden unter Verwendung eines Flory-Fox-Exponentens von $\varepsilon = 1,25$ ausgewertet.

4.4 Variation der Molekulargewichtsverteilung und der Topologie im Falle der Homopolymerisation

4.4.1 Semi-Batch (langsameres Zutropfen)

Wie in den vorangehenden Kapiteln beschrieben, zeichnen sich die über SCVP synthetisierten Polymere durch eine breite Molekulargewichtsverteilung aus. Ein Weg, die Breite der Verteilung zu verringern, wurde bereits in Kap. 1.2.5 aufgezeigt. Wird ein AB^* -Monomer zu einem f -funktionaler Initiator J_f , der nur aktive Zentren des Typs B^* besitzt langsam zugegeben, kann bei gegebenem Polymerisationsgrad \bar{P}_n und der Annahme identischer Reaktivität der aktiven Zentren der Polydispersitätsindex auf $\bar{P}_w / \bar{P}_n = 1 + f^{-1}$ gesenkt und der Verzweigungsgrad auf $\overline{DB} = 2/3$ gesteigert werden.

Experimentell wurde die Kondensation unter Semi-Batch Bedingungen in Gegenwart eines Initiators durch Möck et al.²⁶³, Sunder et al.^{112-114,121,264-266} und Bharathi und Moore²⁶⁷ untersucht, wobei eine deutliche Verengung der Molekulargewichtsverteilung und eine Steuerung des Molekulargewichts über das AB_2 -Monomer/Katalysatorverhältnis gefunden werden konnte. Liegen die Initiatormoleküle in einem großen Unterschuss vor, findet man bimodale Verteilungen, wobei der breite niedermolekulare Anteil nicht durch den Initiator gestartet wurde, sondern durch Kondensation der AB_2 -Monomeren mit sich selbst entstanden ist, wie Bharathi und Moore²⁶⁷ durch Markierungsexperimente nachweisen konnten.

Bei der Durchführung einer Polymerisation von MTSHEMA im Semibatch in Gegenwart eines Initiators muss folgendes beachtet werden:

- Die Konzentration an AB^* -Monomeren im Reaktionsgemisch soll so gering als möglich sein. Um dies zu realisieren, muss das zugegebene MTSHEMA möglichst rasch und quantitativ umgesetzt werden; dies kann durch die Verwendung des "schnellen" Katalysators TASHF₂ (vgl. Kap. 4.1.3) verwirklicht werden.
- Die Kerneinheit des Polymers besteht aus einem Initiatormolekül ohne Doppelbindung; eine Cyclisierung wie in den bisherigen Versuchen sollte daher nicht auftreten können. Um weiterhin Backbiting-Reaktionen zurückzudrängen, wird die Polymerisation bei -20 °C ausgeführt.

In Fig. 4.4-1 ist die Mark-Houwink Auftragung für Polymer HIT 20 dargestellt, welches durch gleichzeitiges Zutropfen von MTSHEMA ($I_0 = 3,18\text{ molL}^{-1}$) und TASHF₂ ($C_0 = 6,97 \cdot 10^{-4}\text{ molL}^{-1}$) innerhalb 165 min zu einer vorgelegtem MTS-Lösung ($f = 1$; $J_0 = 0,069\text{ mmol}$; $I_0 / J_0 = 46$) bei -20 °C synthetisiert wurde ($I_0 / J_0 = 46$). Zur Bestimmung des Schrumpfungparameters g' (vgl. Fig. 4.4-2) wird das lineare Vergleichspolymer PIBHEMA (vgl. Fig. 4.3-3) herangezogen. Obwohl die Interpretation der Viskositätsdaten durch die starke Streuung der Werte beeinträchtigt wird, zeigt HIT 20 für ein Molekulargewicht $M \geq 10^4$ eine niedrigere Viskosität als das lineare

Vergleichspolymer. Die hiermit verbundene Abnahme des Schrumpfungsfaktors g' gibt einen deutlichen Hinweis auf eine verzweigte Struktur. Allerdings deutet das durch universelle Kalibrierung ermittelten Molekulargewicht, welches mit

$$\bar{P}_n = 3200/200 = 16; \quad \bar{P}_w/\bar{P}_n = 2,8$$

unter dem Initiatorverhältnis $I_M/J_{1,0} = \bar{P}_{n,theo} = 46$ liegt und der hohe Polydispersitätsindex (Theorie: $\bar{P}_w/\bar{P}_n = 2$) an, dass diese Polymerisation nicht ideal verlaufen ist.

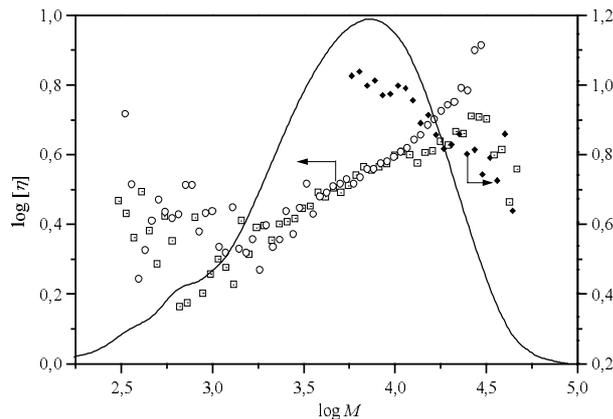


Fig. 4.4-1: Intrinsic Viskosität (\square) und Schrumpfungsfaktor g' (\blacklozenge) für im Semi-Batch in Gegenwart von MTS polymerisiertes PMTSEMA (HIT 20) und für das lineare Vinylanalogue PIBHEMA (\circ)

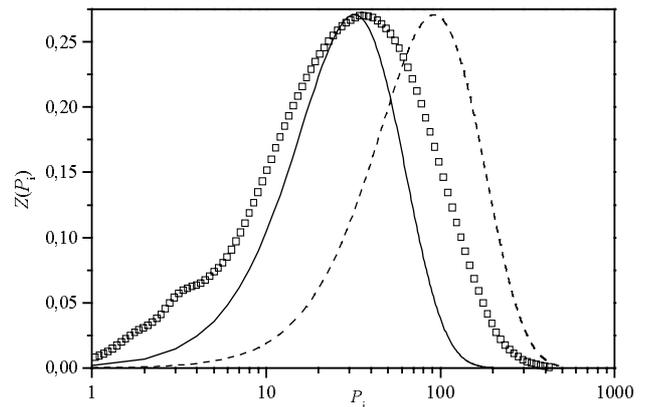


Fig. 4.4-2: Vergleich der höhennormierten z -Verteilung von HIT 20 (\square) und nach (4.4-1) berechneten Werten für $\bar{P}_n = 16$ (—) und $\bar{P}_n = 46$ (- -)

Ein Vergleich (Fig. 4.4-2) der aus der GPC erhaltene Verteilungskurve $\log w(P_i) = P_i w(P_i) = z(P_i)$ mit der nach Radke et al.¹³⁴ theoretisch berechneten z -Verteilung

$$z(i) = \frac{(P_i f / \bar{P}_n)^{f+1} \exp(-P_i f / \bar{P}_n)}{(f+1)!} = \frac{(P_i / \bar{P}_n)^2 \exp(-P_i / \bar{P}_n)}{2} \quad \text{für } f=1 \quad (4.4-1)$$

zeigt sowohl im hoch- als auch in niedermolekularen Bereich eine deutliche Verbreiterung der experimentell gefundenen Kurve gegenüber der Theorie. Im niedermolekularen Teil kann eine leichte Schulter erkannt werden, zu deren genaueren Untersuchung das Polymer auf der Säulenkombination "Idefix" vermessen und mit dem Eluogramm des Polymeren PIBHEMA verglichen wurde (Fig. 4.4-3).

Die Überlagerung mit dem Vergleichspolymeren PIBHEMA (Initiator MTS) (Fig. 4.4-3) zeigt keine Unterschiede in der Lage der Peaks. Die Daten im niedermolekularen Bereich bestätigen die gewünschte Initiierung der Polymerisation von MTSHEMA durch MTS; Selbstkondensation von MTSHEMA kann daher nur in geringem Ausmaß aufgetreten sein. Die Abwesenheit von Absorptionen im UV($\lambda = 300$ nm) schließt das Auftreten der Backbiting-Reaktion aus; die Breite der gefundenen Molekulargewichtsverteilung wird auf unterschiedliche Reaktivität der aktiven Zentren zurückgeführt.

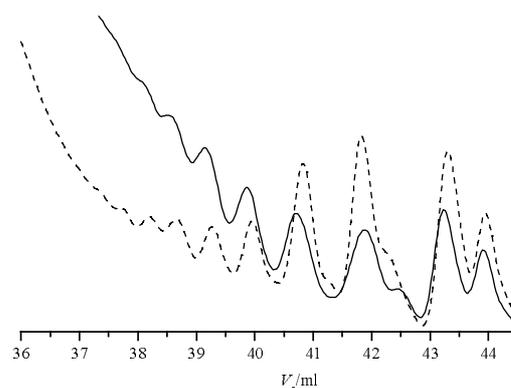


Fig. 4.4-3: Vergleich des niedermolekularen Anteile von Versuch HIT20 (—) mit dem linearen Vinylvergleichspolymeren PIBHEMA (- - -); Säulenkombination "Idefix"; höhennormierte RI-Signale

Die Ergebnisse der experimentellen Bestimmung der Anteile an strukturellen Einheiten und des Verzweigungsgrads durch ^{13}C -INGATED Spektroskopie zeigt Tab. 4.4-1. Verglichen mit dem Verzweigungsgrad des unter identischen Reaktionsbedingungen im Batch synthetisierten Polymeren H22_20_1, kann die nach der Theorie erwartete Erhöhung des Verzweigungsgrads nicht verifiziert werden.

Durch eine Reaktion im Semibatch in Gegenwart eines Initiators kann die Cyclisierung folglich zurückgedrängt werden; der Einfluss auf die Struktur ist entgegen den theoretischen Vorhersagen von Radke et al.¹³⁴ gering.

Tab. 4.4-1: Aus ^{13}C -INGATED Spektroskopie ermittelte Anteile an strukturellen Einheiten und Verzweigungsgrad der im Semibatch in Gegenwart von MTS synthetisierten Polymers HIT20 und Vergleich mit unter identischen Bedingungen im Batch hergestellten Probe H22_20; vgl. (Tab. 4.3-2).

Anteile	T	L_V	L_C	D	\overline{DB}
HIT20	0,04	0,57	0,01	0,21	0,42
H22_20_1	0,10	0,37	0,06	0,22	0,44

4.4.2 Verwendung als Precursor

Die Möglichkeit, PMTSHEMA als Makroinitiator zur Synthese von Sternmolekülen mit hyperverzweigtem Kern einzusetzen wurde bereits mehrfach angedeutet¹⁰⁴. Da hierfür nur initiierende und propagierende Einheiten des hyperverzweigten Polymers benötigt werden, wirkt sich die Cyclisierung nicht störend auf den weiteren Reaktionsverlauf aus.

In Fig. 4.4-5(a) sind die Eluogramme einer Stern-Synthese dargestellt. Hierbei wurde MTSHEMA ($I_0 = 2,59$ mmolL⁻¹) unter TBAB3ClB-Katalyse ($C_0 = 5,18 \cdot 10^{-4}$ molL⁻¹; $\chi = 5000$) bei Raumtemperatur polymerisiert, nach 20 min (vollständiger Umsatz nach GC) mit 20 mmol MMA versetzt und weitere 10 min zur Reaktion gebracht. Das Wachstum der Arme aus dem Kern heraus kann durch die Verschiebung des Peakmaximums zu kleineren Elutionsvolumina und durch die in Tab. 4.4-2 aufgeführten Molekulargewichte belegt werden.

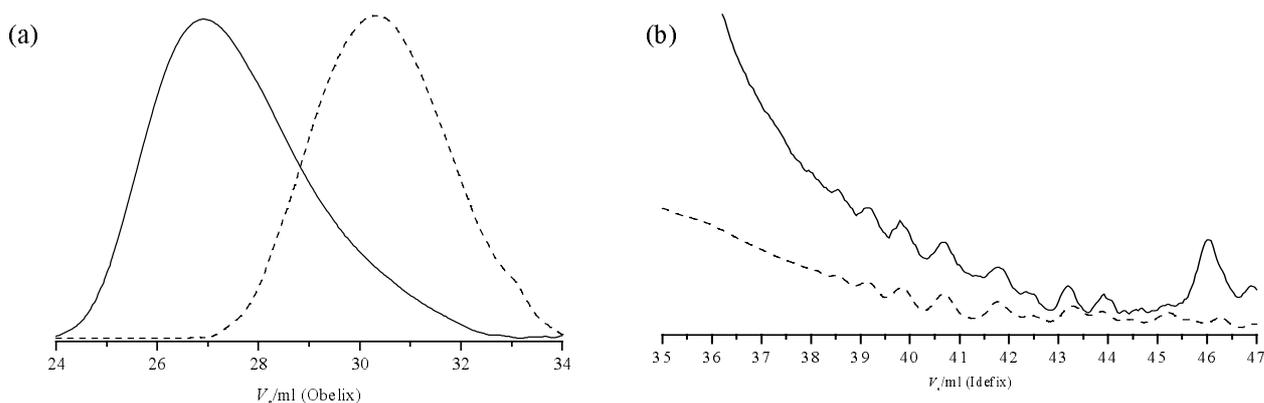


Fig. 4.4-5: (a) höhennormiertes Eluogramm des Precursors (- - -) und des daraus gebildeten Sterns (—) (Säulenkombination "Obelix") und (b) Vergrößerung des Oligomerenbereichs (Säulenkombination "Idefix")

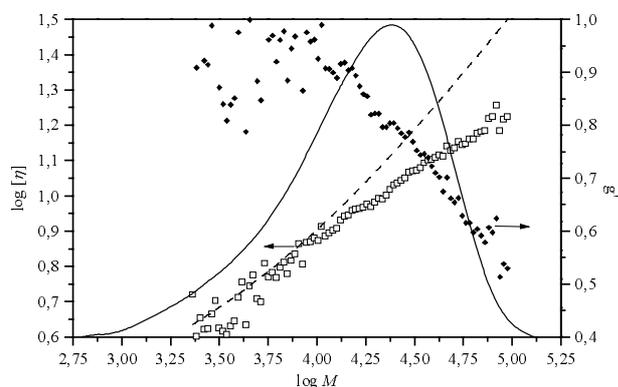


Fig. 4.4-4: Mark-Houwink-Auftragung für den Hyperstern (H16S) (□) und Bestimmung des Schrumpfungsp Parameters g' (◆); (- - -): intrinsische Viskosität von linearem PMMA

Tab. 4.4-2: Molekulargewichte (universelle Kalibrierung) des Precursors (H16_20) und des "Hypersterns" (H16S)

	M_n	D
Precursor (H16_20)	2 000	1,7
Stern (H16S)	10 300	2,2

Die Übereinstimmung der Peaks im niedermolekularen Bereich (Fig. 4.4-5(b)) deutet auf Anteile von unreaktiertem Precursor im Sternmolekül hin; aus dem Verhältnis der Flächen in Fig. 4.4-5(a) lässt sich eine Kopplungseffektivität von über 90 %

abschätzen. Da in der SCVP der Polymerisationsgrad der Anzahl an aktiven Zentren entspricht, kann nach Tab. 4.4-2 der Precursor als Makroinitiator einer Funktionalität $f = 10$ angesehen werden. Aus dem Zuwachs des Molekulargewichts des Sterns gegenüber dem Precursor wird der mittlere Polymerisationsgrad der PMMA-Arme auf $\bar{P}_{n,arm} = 8,3$ abgeschätzt. Der deutliche Unterschied im Verhalten der intrinsischen Viskosität des Sterns im Vergleich zu linearem PMMA (vgl. Fig. 4.4-4), welcher zu einem Rückgang des Schrumpfungsp Parameters der Viskosität auf $g' \leq 0,6$ führt, stellt ein deutliches Indiz für eine verzweigte Topologie des Polymeren dar.

4.4.3 Zusammenfassung

Durch eine Homopolymerisation im Semibatch in Gegenwart eines Initiators können hyperverzweigte Polymere dargestellt werden, deren Polydispersität gegenüber einer Homopolymerisation deutlich verringert ist; die theoretisch vorhergesagte Steigerung des Verzweigungsgrads mit dieser Methode konnte nicht belegt werden, allerdings wird die Cyclisierung durch diese Vorgehensweise – wie der Oligomerenbereich der Polymere zeigt – zurückgedrängt. In einem weiteren Versuch wurde die Eignung von lebendem PMTSEMA als Precursor für eine Stern-Synthese nach der "Core-First" Methode gezeigt. Da im Gegensatz zur "klassischen" "Core-First"-Synthese²⁶⁸⁻²⁷⁰, bei der ein multifunktionales Mikrogel als Initiator eingesetzt wird, eine separate Charakterisierung des Kerns möglich ist, stellt diese Methode eine Ergänzung zur Synthese von Sternmolekülen mit polaren Monomeren dar.

4.5 Variation der Molekulargewichtsverteilung und der Topologie im Falle der Copolymerisation mit Methylmethacrylat

4.5.1 Variation des Comonomerenverhältnis

Nach der in Kap. 1.2.6 aufgeführten Theorie, kann durch das Comonomerenverhältnis $\gamma = M_0/I_0$ sowohl auf die Molekulargewichtsverteilung als auch auf die Struktur des Polymeren ein Einfluss ausgeübt werden.

4.5.1.1 Ergebnisse

In Fig. 4.5-1 sind die Eluogramme der Copolymerisation unter TBABB-Katalyse bei konstantem Comonomerenverhältnis ($\chi = 2600$) von MTSHEMA mit MMA für verschiedene γ dargestellt. Der Umsatz an MMA war in allen Fällen vollständig. Der Effekt des Comonomerenverhältnis von γ auf das Molekulargewicht wird durch die Verschiebung der Polymerpeaks zu kleineren Elutionsvolumina hin deutlich.

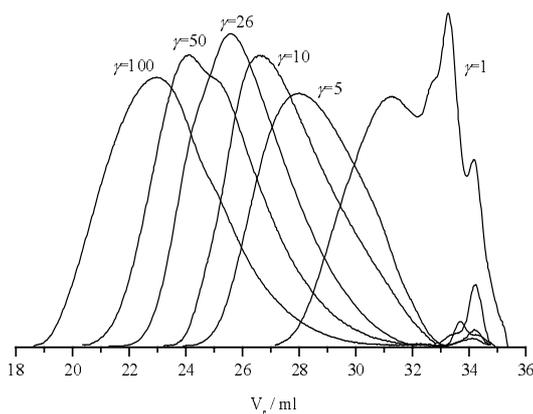


Fig. 4.5-1: Flächennormierte RI-Eluogramme der Copolymerisation von MTSHEMA mit MMA für unterschiedliche Comonomerenverhältnisse γ

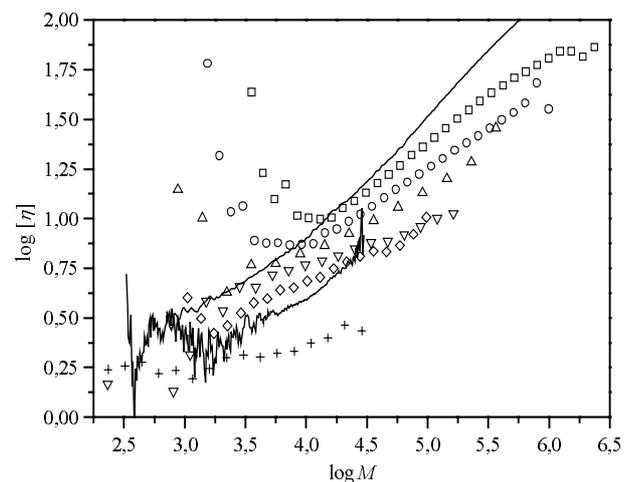


Fig. 4.5-2: Mark-Houwink Auftragung für verschiedene Comonomerenverhältnisse γ . (—): lineares PMMA; (---): lineares PIBHEMA. Symbole siehe Tab. 4.5-1

Die durch UNICAL ermittelten Molekulargewichte sind in Tab. 4.5-1 aufgeführt; die hierzu verwendeten Viskositätsdaten zeigt Fig. 4.5-2. Für alle in Fig. 4.5-2 diskutierten Copolymere zeigt die Mark-Houwink Auftragung eine geringere Steigung als für lineares PMMA. Diese Steigung – ausgedrückt durch den Mark-Houwink Exponenten α – nimmt für größere γ deutlich zu; dieses Verhalten wird in Kap. 4.5.1.3 genauer diskutiert.

Auch das Comonomerenverhältnis von $\gamma = 1,2$ folgt diesem Trend, hier wird aber eine geringere Viskosität als in den übrigen Fällen gefunden. Dieses Verhalten kann durch eine im Vergleich zu den übrigen Copolymeren unterschiedliche chemische Struktur erklärt werden: Für $\gamma = 1,2$ ähnelt die Struktur des Polymers noch stark der des PIBHEMA. Für ein gegebenem Molekulargewicht besitzt PIBHEMA – wie in Fig. 4.5-2 gezeigt – eine geringere intrinsische Viskosität als PMMA; dieser Effekt sollte daher noch bei $\gamma = 1,2$ zu beobachten sein. Für Comonomerenverhältnisse $\gamma \geq 5$ ist der Unterschied zu linearem PMMA vernachlässigbar.

Tab. 4.5-1: Molekulargewichte und Mark–Houwink Parameter der Copolymerisation von MTSHEMA mit MMA ($I_0 = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$; $C_0 = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$, Raumtemperatur)

Probenbez.	Symbol	γ	$10^{-3} M_w$ UNICAL	D	α
CM11/1	· · · + · · ·	1,2	2,2	3,7	0,21
CM40	- · · ◇ · · -	5,2	13	3,1	0,24
CM11/10	- · · ▽ · · - -	9,8	27	11,3	0,22
CM12	· · · △ · · · ·	26	67	2,9	0,34
CM11/50	- · · ○ · · -	46,8	116 103 ^{*)}	3,2 1,9 ^{*)}	0,41
CM11/100	- · · □ · · -	86,5	251 240 ^{*)}	3,2 2,3 ^{*)}	0,47

^{*)} Lichtstreuergebnisse;

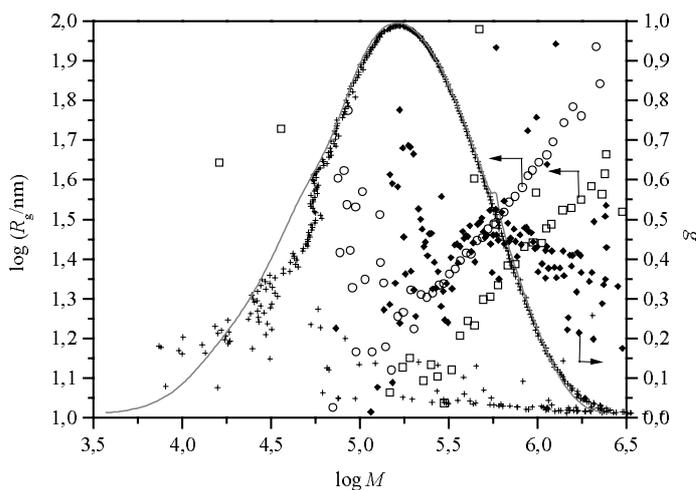


Fig. 4.5-3: MALLS-Ergebnisse der Probe CM11/100. (—): Konzentrationssignal RI; (· · ·): Konzentrationssignal MALLS; (□): R_g ; (◆): g ; (○): R_g von linearem PMMA

Für das hochmolekulare Polymer CM11/100 war es möglich, eine MALLS-Messung durchzuführen (Fig. 4.5-3). Die Molekulargewichtsmittelwerte sind in Tab. 4.5-1 aufgeführt und stimmen in guter Näherung mit denen der UNICAL überein. Aufgrund des niedrigen Molekulargewichts und des niedrigen Brechungsindexinkrements von $dn/dc = 0,086 \text{ mL/g}$ ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$, 25 °C) ist es schwierig, die Trägheitsradien zu bestimmen (vgl. Fig. 4.5-3).

Obwohl die Interpretation der Lichtstreudaten – wie aus Fig. 4.5-3 zu erkennen – unter starkem Rauschen leidet, konnte aus dem Skalenverhalten des Trägheitsradius mit dem Molekulargewicht ein Lichtstreuexponent von $\alpha_{LS} = 0,45$ bestimmt werden. Dieser korreliert – unter der Voraussetzung, dass das Polymer in einer selbstähnlichen Struktur vorliegt – nach

$$\alpha_{LS} = \frac{\alpha + 1}{3} \quad (4.5-1)$$

mit dem Mark–Houwink Exponenten α . Anwendung von Gleichung (4.5-1) ergibt für Probe CM11/100 für einen Mark–Houwink Exponenten $\alpha = 0,47$ zu einem berechneten Lichtstreuexponenten $\alpha_{LS} = 0,49$. Die qualitative Übereinstimmung zeigt, dass das synthetisierte Polymer den Skalengesetzen gehorcht und eine selbstähnliche Struktur aufweist.

Die Abhängigkeit des Schrumpfungparameters des Trägheitsradius vom gewichteten Polymerisationsgrad kann – wie bereits in Kap. 4.3.5 gezeigt – zur Abschätzung des Einbauverhältnisses γ' (vgl. Gleichung (4.3-12)) herangezogen werden. Aus der nichtlinearen Anpassung der MALLS-Daten des Polymers CM11/100 (Fig. 4.5-4) ergibt sich $(\gamma' + 1) = 377 \pm 7$, gleichbedeutend mit einem apparenten Verzweigungsgrad $\overline{DB}_{app} = 2/(\gamma' + 1) = 0,005$. Dieses Methacrylat wäre demnach um ein Viertel weniger stark verzweigt als es die Theorie für die SCVCP bei identischen Geschwindigkeitskonstanten voraussagt.

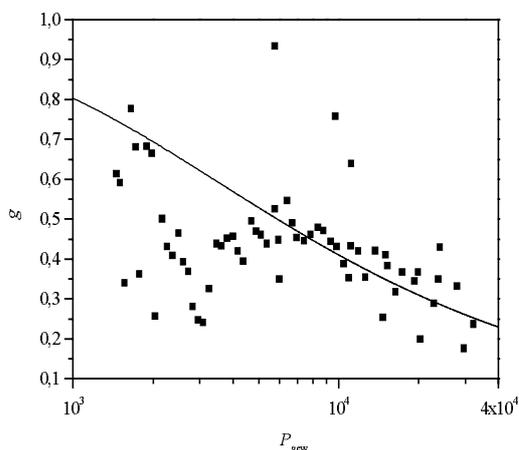


Fig. 4.5-4 Auftragung des Schrumpfungparameters g in Abhängigkeit des gewichteten Polymerisationsgrads P_{gew} (vgl. Gleichung (4.3-10) zur Ermittlung der Anzahl der tatsächlich eingebauten Verzweigungen Polymer CM11/100.

Da der in Kap. 4.3.5 durchgeführte Vergleich zwischen den aus MALLS und der NMR erhaltenen Verzweigungsgraden zeigt, dass der aus der Lichtstreuung ermittelten \overline{DB}_{app} systematisch zu groß ist. Da eine Auswertung von MALLS-Messungen für Polymere mit geringem Molekulargewicht nicht möglich ist, sollen im Folgenden Viskositätsmessungen zur Bestimmung des apparenten Verzweigungsgrads herangezogen werden. Hierzu muss – wie bereits in Kap. 4.3.5 diskutiert – der Schrumpfungparameter der Viskosität g' mit Hilfe der Flory-Fox-Beziehung in den Schrumpfungparameter der Trägheitsradien umgerechnet werden. Die Bestimmung des hierzu nötigen Exponenten ε für das Polymer CM11/100 zeigt Fig. 4.5-4, der sich aus der Anpassung ergebende Werte

von $\varepsilon \approx 0,93$ stimmt in guter Näherung mit den Ergebnissen der deuterierten Polymeren (Kap. 4.3.5) und den Resultaten von Jackson et al.¹²² überein.

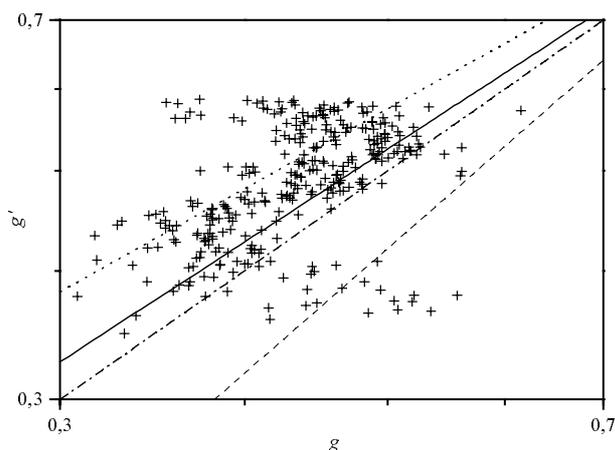


Fig. 4.5-5: Doppellogarithmischen Auftragung des Schrumpfungparameters der Viskosität g' als Funktion des Schrumpfungparameters des Trägheitsradius g und Anpassung für: $\varepsilon = 0,8$ (·····); $\varepsilon = 0,93$ (—); $\varepsilon = 1$ (- - - -); und $\varepsilon = 1,25$ (- - -). Probe CM11/100

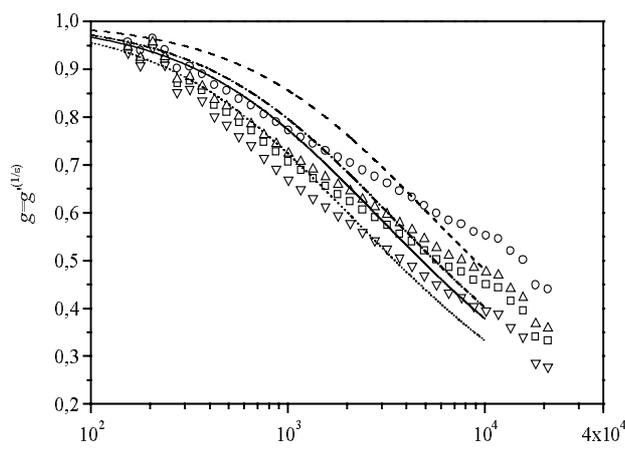


Fig. 4.5-6: Doppellogarithmische Auftragung des Schrumpfungparameters g' in Abhängigkeit des gewichteten Polymerisationsgrads P_{gew} für verschiedene Flory-Fox Parameter ε . Probe CM11/100. Symbole siehe Tab. 4.5-2.

Die entsprechende Auftragung zur Ermittlung des apparenten Verzweigungsgrads aus Viskositätsmessungen wird für Probe CM11/100 in Fig. 4.5-6 dargestellt; die für die verschiedenen Exponenten ε bestimmten Verzweigungsgrade \overline{DB}_{app} sind in Tab. 4.5-2 aufgeführt.

Es bleibt die Frage, welche der verwendeten Exponenten ε die beste Übereinstimmung mit der Realität ergibt, da die Anwendbarkeit der zugrundeliegenden Theorien recht umstritten ist. Da bei den spektroskopischen Messungen die beste Übereinstimmung in den Verzweigungsgraden für einen Flory-Fox Exponenten von $\varepsilon = 1,25$ gefunden werden konnte (vgl. Tab. 4.3-8

und Tab. 4.3-9), wird im Folgenden die Beziehung $g = g'^{(1/1,25)}$ verwendet. Hierbei sei nochmals darauf hingewiesen, dass diese Gleichung eine qualitative Abschätzung darstellt, da in die Berechnung eine Vielzahl von Annahmen über die Struktur des Polymeren in Lösung eingehen, die von Polymertyp zu Polymertyp verschieden sein können. Der so berechnete apparente Verzweigungsgrad kann daher nur zum Vergleich chemisch identischer Polymeren verwendet werden; ob eine Übertragung auf andere Polymersysteme möglich ist, bleibt offen..

Die Abhängigkeit von g' vom gewichteten Polymerisationsgrad $\overline{P}_{n,gew}$ und die Berechnung des apparenten Verzweigungsgrads \overline{DB}_{app} nach der in Kap. 4.3.5 beschriebenen Methode mit $\varepsilon = 1,25$ zeigt Fig. 4.5-7 für die übrigen in Tab. 4.5-1 aufgeführten Polymere. Für Comonomerenverhältnisse $\gamma \leq 50$ stimmt das in Fig. 4.5-7 gefundene Verhalten gut mit der Theorie überein. Die Ergebnisse des nichtlinearen Ausgleichs von Fig. 4.5-7 sind in Tab. 4.5-3 aufgeführt; eine Diskussion erfolgt in Kap. 4.5.1.3.

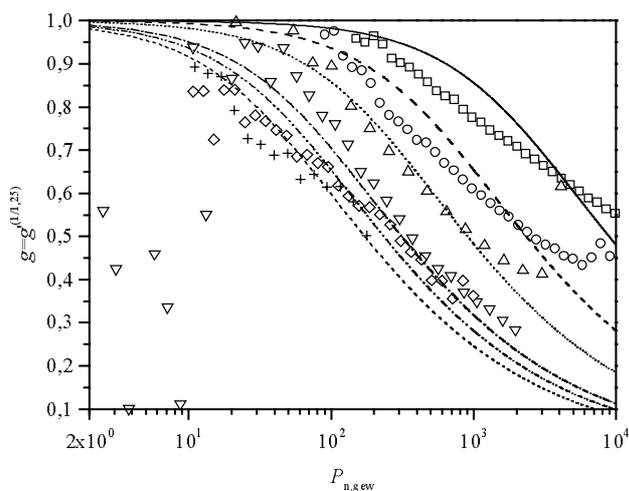


Fig. 4.5-7: Auftragung des Schrumpfungsparameters der Viskosität g' als Funktion des Molekulargewichts für verschiedene Comonomerenverhältnisse γ . Symbole siehe Tab. 4.5-3.

Tab. 4.5-2: Ergebnisse aus Fig. 4.5-6 nach Anpassung von Gleichung (4.3-11) für Polymer CM11/100

ε	Symbol	$(\gamma'+1)$	\overline{DB}_{app}
0,8	∇	224 ± 4	0,009
0,93	\square	307 ± 6	0,007
1	\triangle	358 ± 8	0,006
1,25	\circ	572 ± 14	0,003

Tab. 4.5-3: Über den Schrumpfungsparameter g' abgeschätzte Verzweigungsgrade der Copolymerisation von MTSHEMA mit MMA bei Variation des Comonomerenverhältnis γ

Probenbez.	Symbol	γ	\overline{DB}_{app}	$\overline{DB}_{theo}^a)$
CM11/1	$\cdots + \cdots$	1,2	0,177	0,486
CM40	$\cdots \diamond \cdots$	5,2	0,084	0,270
CM11/10	$\cdots \nabla \cdots$	9,8	0,099	0,168
CM12	$\cdots \triangle \cdots$	26	0,034	0,077
CM11/50	$\cdots \circ \cdots$	46,8	0,013	0,043
CM11/100	$\cdots \square \cdots$	86,5	0,003	0,023

^{a)} berechnet unter Annahme gleicher Reaktivität nach Kap. 4.3.5

4.5.1.2 Polymerisation mit deuteriertem MMA

Nach Kap. 1.2.4 beeinflusst das Verhältnis der in der Reaktion auftretenden Geschwindigkeitskonstanten stark die Molekulargewichtsverteilung und den Verzweigungsgrad des synthetisierten Polymers. Aufgrund des kinetischen Isotopeneffekts sollte die Polymerisationsgeschwindigkeit von MMA-d₈ geringer sein als die von MMA; das resultierende Polymer PMMA-d₈ sollte sich chemisch nur wenig von der nichtdeutერიerten Variante unterscheiden.

Ein Vergleich der Ergebnisse der Copolymerisation von deuteriertem und nichtdeuteriertem MMA mit MTSHEMA unter TBABB-Katalyse ermöglicht Fig. 4.5-8 anhand der RI-Eluogramme. Hierbei sind jeweils die nichtdeutერიerte Polymere CM11/100 ($\gamma = 86$) und CM12 ($\gamma = 26$) den deuterierten Proben CM31 ($\gamma = 86$) und CM30 ($\gamma = 23$) gegenübergestellt.

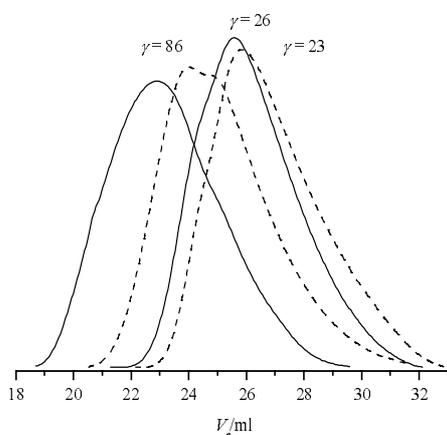


Fig. 4.5-8: Vergleich der RI-Eluogramme. (—): nichtdeutერიerte Proben CM11/100 ($\gamma = 86$) und CM12 ($\gamma = 26$); (- - -): deutერიerte Proben CM31 ($\gamma = 86$) und CM30 ($\gamma = 23$)

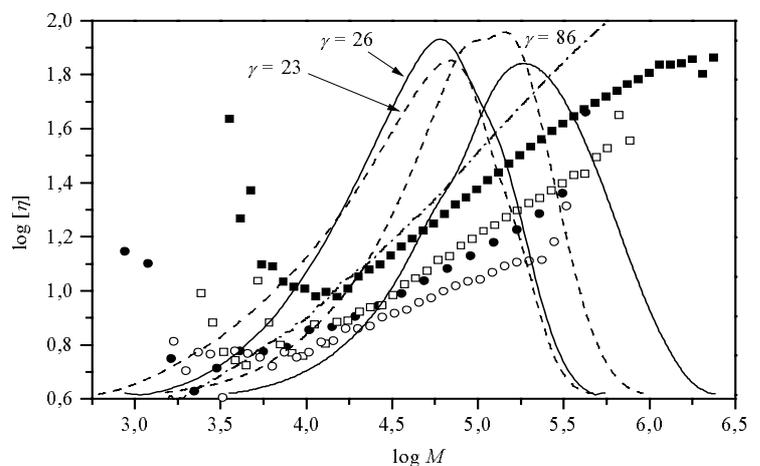


Fig. 4.5-9: Vergleich der intrinsischen Viskosität der nichtdeutერიerten Proben CM11/100 ($\gamma = 86$, ■) und CM12 ($\gamma = 26$, ●), RI-Signal (—) mit den deutერიerten Proben CM31 ($\gamma = 86$, □) und CM30 ($\gamma = 23$, ○) RI-Signal (- - -). Viskosität von linearem PMMA (- · - · -)

Aus Fig. 4.5-8 kann der Einfluss der Deuterierung auf die Molekulargewichtsverteilung des Polymers studiert werden. Sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Comonomerenverhältnissen eluiert das nichtdeutერიerte Polymer früher als das deutერიerte. Die über UNICAL ermittelte Molekulargewichtsverteilung ist in Fig. 4.5-9 skizziert und in Tab. 4.5-4 aufgeführt. Die deutერიerten Polymere weisen eine breite Verteilung auf; bei $\gamma = 86$ wird sogar eine bimodale Verteilung gefunden, deren Entstehung in Kapitel 4.5.3 erklärt wird.

Tab. 4.5-4: Molekulargewichte(UNICAL), Mark-Houwink Exponenten und Schrumpfungparameter g' abgeschätzte Verzweigungsgrade (vgl. Tab. 4.5-1 und Tab. 4.5-3) zum Vergleich der Copolymerisation von MMA mit MMA-d₈ mit MTSHEMA.

Probenbez.	Symbol	γ	$10^{-3}M_w$	M_w/M_n	α	\overline{DB}_{app}
CM30 [‡]	○	23	61,5	3,5	0,28	0,055
CM12	●	26	67,0	2,9	0,34	0,034
CM31 [‡]	□	86	118 120 [*])	2,8 2,0 [*])	0,43	0,022
CM11/100	■	86,5	251 240 [*])	3,2 2,3 [*])	0,47	0,003

^{*}) Ergebnisse der Lichtstreuung

[‡]) deuteriert; vgl. auch Tab. 4.3-9

Schrumpfungsparmeters der Viskosität und aus NMR-Messungen wurde bereits in Kap. 4.3.3 diskutiert; zum Vergleich von PMMA-d₈ mit PMMA ist der Verlauf von g' in Abhängigkeit vom Molekulargewicht in Fig. 4.5-10 für die in Tab. 4.5-4 aufgeführten Proben dargestellt.

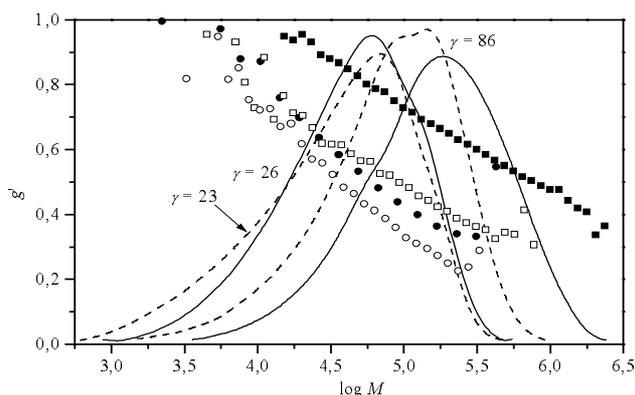


Fig. 4.5-10: Vergleich der Schrumpfungsparmeter der nichtdeuterierten Proben CM11/100 ($\gamma = 86$, ■) und CM12 ($\gamma = 26$, ●), (—): RI-Signal mit den deuterierte Proben CM31 ($\gamma = 86$, □) und CM30 ($\gamma = 23$, ○); (- - -): RI-Signale.

Auch im Viskositätsverhalten können Unterschiede ausgemacht werden. Bei gegebenem Molekulargewicht und Comonomerenverhältnis zeigen die deuterierten Proben eine geringere Viskosität als die nichtdeuterierten. obwohl für lineares PMMA und lineares PMMA-d₈ keine Unterschiede in den Mark-Houwink Parametern auftreten (vgl. Tab. 3.1-1). Die Bestimmung des apparenten Verzweigungsgrads \overline{DB}_{app} aus der Abhängigkeit des

Es fällt auf, dass die Schrumpfungsparmeter des Polymers CM11/100 linear mit dem Logarithmus des gewichteten Polymerisationsgrad skalieren; ein Verhalten dass bei der deuterierten Probe CM31 nicht gefunden werden kann. Signifikante Unterschiede in der Reaktionsführung zwischen den Versuchen CM11/100 und CM31 bestanden nur in der Absolutkonzentration an beiden Comonomeren, die im ersten Fall mit $M_0 = 1,63 \text{ molL}^{-1}$ ungewöhnlich hoch war und eine Abweichungen verursacht haben könnte. Weiterhin können die Unterschiede, die in Tab. 4.5-4 und Fig. 4.5-10 gefunden werden auf die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit von MMA und

MMA-d₈ zurückgeführt werden. Da wegen des sekundären kinetischen Isotopeneffekts die Polymerisation von MMA-d₈ langsamer abläuft, sollten die Copolymerisationsparameter r_I und q_A zu- bzw. r_M und q_M abnehmen (vgl. (1.2-33) und (1.2-34)) und damit Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Homopolymerisation $a = q_A/r_M$ (Gleichung (1.2-36)) größer werden. Damit wird nach Kap.1.2.7 die Polymerisation mehr in Richtung eines Hypersterns "verschoben" und nach Fig. 1.2-16 bei gegebenem Molekulargewicht eine geringerer Polydispersität und ein höherer Verzweigungsgrad erreicht; ein Trend der im Experiment (vgl. Tab. 4.5-3) tatsächlich bestätigt wird.

4.5.1.3 Diskussion

Fig. 4.5-11 zeigt experimentelle Ergebnisse der Copolymerisation von MTSHEMA und MMA bei annähernd vollständigem Umsatz an MMA ($x_M \geq 0,98$). Die Trends der experimentell bestimmten Molekulargewichtsmittelwerte stimmen mit den theoretischen Vorhersagen für identische Reaktivität der aktiven Zentren (1.2-23) bis (1.2-26)) überein; M_n und M_w sind proportional zu γ und das Comonomerenverhältnis hat keinen Einfluss auf die Polydispersität. Jedoch liegen die erhaltenen Molekulargewichte deutlich unter den theoretischen Vorhersagen; diese Abweichung kann auf die bei der Theorie gemachten Vereinfachungen (Vernachlässigung der Cyclisierung und des "excluded-volume"-Effekts; vgl. Kap. 4.2.5) zurückgeführt werden. Aufgrund dieser Nebenreaktionen ist es nicht möglich, aus den Daten, Rückschlüsse auf die Copolymerisationsparameter der SCVCP zu ziehen.

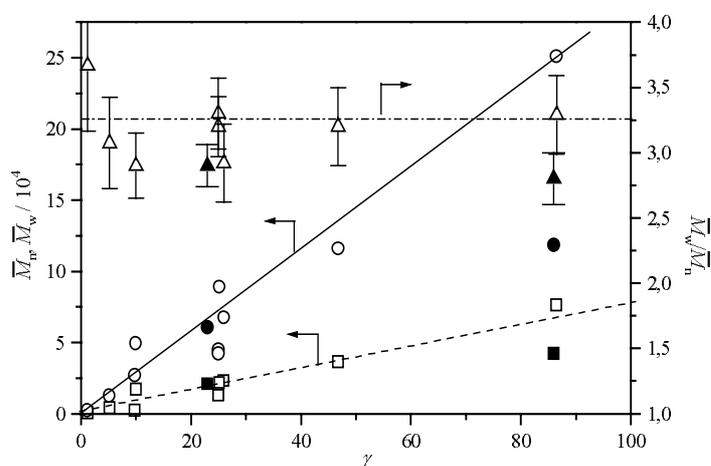


Fig. 4.5-11: Abhängigkeit des Zahlen- (\square, \blacksquare) und Massenmittels (\circ, \bullet) des Molekulargewicht und des Polydispersitätsindex ($\triangle, \blacktriangle$) vom Comonomerenverhältnis γ . Daten nach Tab. 4.5-1 und Tab. 4.5-4 für deuterierte ($\blacksquare, \bullet, \blacktriangle$) und nichtdeuterierte ($\square, \triangle, \circ$) Proben.

Die Abhängigkeit des Mark-Houwink Exponenten vom Comonomerenverhältnis γ kann in Fig. 4.5-12 verfolgt werden, wo α als Funktion von $1/\gamma$ aufgetragen ist. Man erkennt, dass schon ein geringer Anteil an MTSHEMA-Einheiten ausreicht um das Viskositätsverhalten des Polymers in Lösung deutlich zu ändern. Die Auftragung von α als Funktion von $1/\gamma$ für PMMA- d_8 zeigt einen ähnlichen Verlauf, allerdings ist der Mark-Houwink Exponent der deuterierten Proben bei gegebenem Comonomerenverhältnis etwas niedriger.

Nach Gleichung (1.2-31) kann bei einer Auftragung des Verzweigungsgrads in Abhängigkeit von $1/\gamma$ eine Gerade mit der Steigung zwei erwartet werden. Experimentell kann dies nicht bestätigt werden (Fig. 4.5-13), für große Comonomerenverhältnisse wird eine passable Anpassung mit einer Steigung von eins erreicht, die allerdings bei kleinem γ deutlich abflacht. Weitere Einblicke in die Topologie der verzweigten Polymere ergibt der direkte Vergleich der strukturabhängigen Parameter α und \overline{DB}_{app} , der in Fig. 4.5-14 dargestellt ist. Nach Gleichung (1.2-31) ist der Verzweigungsgrad antiproportional zum Comonomerenverhältnis γ und dieses nach Fig. 4.5-9 proportional zum Molekulargewicht. Da andererseits der Mark-Houwink Exponent α die Proportionalitätskonstante zwischen $\log M$ und $\log [\eta]$ darstellt, sollte die Auftragung des Logarithmus von \overline{DB} in Abhängigkeit von α zu einer linearen Beziehung führen, die tatsächlich in Fig. 4.5-14 gefunden werden kann. Der Verzweigungsgrad kann somit mit dem Mark-Houwink Exponent α korreliert werden, wobei nicht vergessen werden darf, dass diese Abschätzung nur qualitativ gilt. Sie wird auch bedeutungslos, wenn α den Wert für lineare Polymere erreicht.

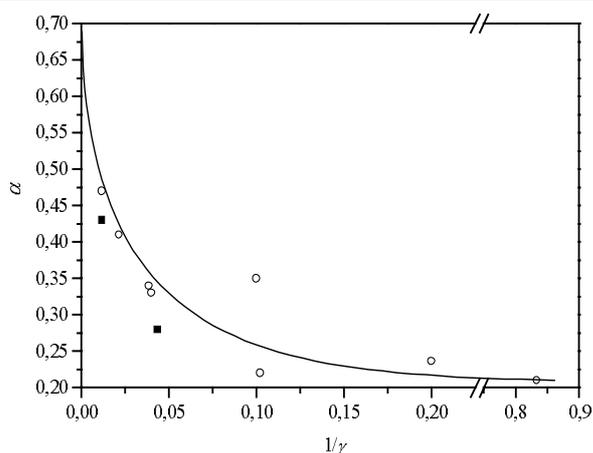


Fig. 4.5-12: Abhängigkeit des Mark-Houwink Exponenten α vom reziproken Comonomerenverhältnis. (○): nichtdeuterierte Polymere (■): deuteriertes PMMA. Zum Vergleich ist für $\gamma = 0$ der Exponent von linearem PMMA $\alpha = 0,688$ dargestellt.

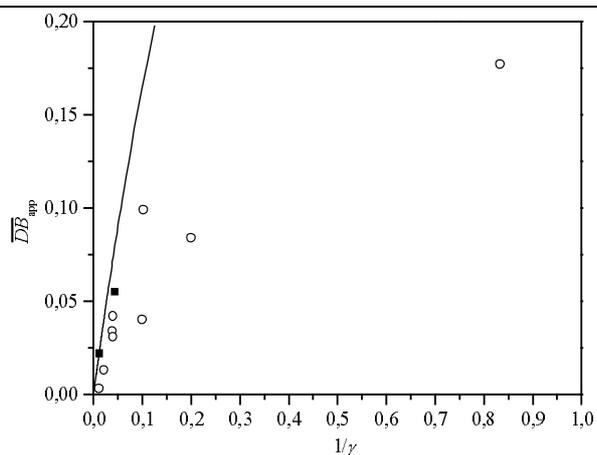


Fig. 4.5-13: Zusammenhang zwischen apparenten Verzweigungsgrad und reziproken Comonomerenverhältnis für nichtdeuteriertes (○) und deuteriertes (■) Polymer; (—): Theorie nach Gleichung (1.2-30); (---): Ausgleich für $\overline{DB} = 1/\gamma$.

Die apparenten Verzweigungsgrade der deuterierten Proben (vgl. Kap. 4.3.2) sind bei gegebenem γ höher als die der nichtdeuterierten, was durch Unterschiede in der Reaktivität beider Monomere erklärt werden kann. Wie bereits erwähnt, sollte die Copolymerisation von MMA mit MTSHEMA ein kleineres r_1 und ein größeres α aufweisen als die Reaktion mit MMA-d₈. Fig. 4.5-15 bestätigt diese Annahme; werden die Messpunkte für das deuterierte Polymer mit den Parametern $r_1 = 1$ und $\alpha = 0,1$ angeglichen, so erhält man für $r_1 = \alpha = 0,1$ im Fall des nichtdeuterierten Polymers den besten Ausgleich.

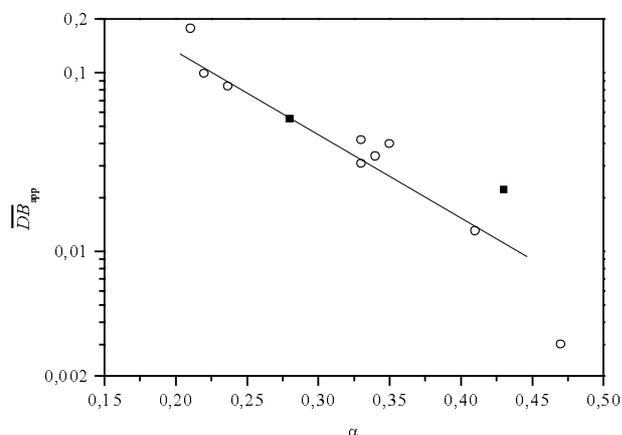


Fig. 4.5-14: Auftragung des apparenten Verzweigungsgrads \overline{DB}_{app} als Funktion des Mark-Houwink Exponenten α für nichtdeuteriertes (○) und deuteriertes (■) PMMA.

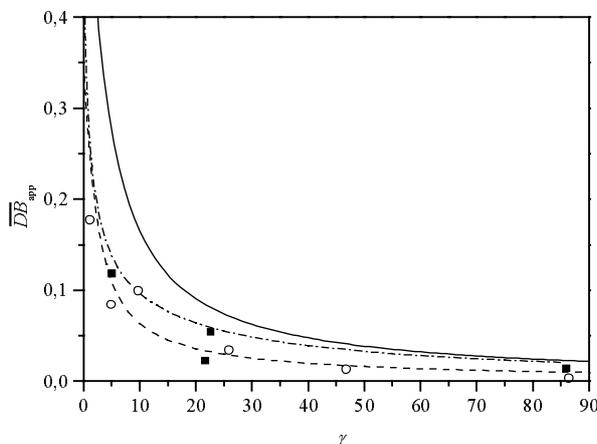


Fig. 4.5-15: Auftragung des Verzweigungsgrads \overline{DB} als Funktion von γ und Vergleich mit der Theorie. (○): nichtdeuterierte Polymere; (■): deuteriertes PMMA; (—): Verlauf für identische Reaktivität; (- · - · -): $r_1 = 1; \alpha = 0,1$; (- - -): $r_1 = 0,1; \alpha = 0,1$.

Es ist somit möglich, die aus der Theorie für nicht identische Reaktivität der aktiven Zentren vorhergesagten Trends experimentell zu bestätigen. Da zur Berechnung der apparenten Verzweigungsgrade die Theorie für identischer Geschwindigkeitskonstanten verwendet wird, hat dies etwas von einem Zirkelschluss. Allerdings konnte in Kap. 4.3.5 gezeigt werden, dass für ein gegebenes System die über den Schrumpfungparameter und die über NMR-Spektroskopie bestimmten Verzweigungsgrade in guter Näherung übereinstimmen. Da in Fig. 4.5-15 die

Verzweigungsgrade zweier Systeme, die sich in der Chemie nur in geringem Maße unterscheiden, verglichen werden, sollte der durch die Verwendung der Theorie gemachte Fehler für beide Polymere ähnlich sein und so die Durchführung des Vergleichs rechtfertigen.

4.5.2 Variation der Polydispersität durch Polymerisation unter Semibatch-Bedingungen in Abwesenheit von Initiator

Im Gegensatz zur Homopolymerisation existieren für die Copolymerisation keinerlei theoretische Voraussagen, wie sich die Art der Zugabe beider Comonomere auf die Verteilung und die Struktur des späteren Polymeren auswirkt. Analog den Ergebnissen der Homopolymerisation sollte die langsame Zugabe eines Gemischs aus "linearem" und AB^* -Monomer zu einem f -funktionalen Initiator zu einer Verringerung der Polydispersität führen, allerdings wurden hierüber keine experimentellen Ergebnisse veröffentlicht.

In den folgenden Versuchen werden die Auswirkungen der Art der Zugabe des MTSHEMA/MMA-Gemischs und der TBABB-Katalysatorlösung bei Raumtemperatur auf die Molekulargewichtsverteilung und die Struktur des Polymeren in Lösung untersucht. Beim Lauf CM14, dessen Ergebnisse in Fig. 4.5-16 dargestellt sind, wurde im Unterversuch CM14T1 ein Teil der TBABB-Lösung vorgelegt und sowohl das Comonomerengemisch ($\gamma = 10$) als auch den Rest der Katalysatorlösung so zugetropft, dass ein Katalysatorverhältnis von $\chi = 1100$ erreicht wurde. Im Unterversuch CM14T2 wurde bei sonst identischen Bedingungen die Reihenfolge der Zugabe verändert: Ein Teil des Comonomerengemischs wurde vorgelegt, die Polymerisation wurde durch Zugabe des Katalysators gestartet und durch Zutropfen des restlichen MTSHEMA/MMA-Gemischs fortgeführt. Ein Vergleich der in Fig. 4.5-16 und Tab. 4.5-4 wiedergegebenen Molekulargewichtsverteilung mit dem unter sonst identischen Bedingungen im Batch hergestellten Polymer, zeigt deutliche Unterschiede. Findet man im Batch nur einen monomodalen Peak mit einem Polydispersitätsindex von $M_w/M_n = 3,0$, den geringsten apparenten Verzweigungsgrad und den höchsten Mark-Houwink Exponenten, so produziert das Semi-Batch-Verfahren eine multimodale Verteilung mit ausgeprägtem Tailing im niedermolekularen Bereich und deutlich höheren Molekulargewichten. Hierbei wird eine exakte Ermittlung von α durch ein Abknicken der Mark-Houwink Auftragung für höhere Molekulargewichte etwas erschwert; es wurden deshalb nur der Bereich $\log M \leq 5,5$ zur Bestimmung herangezogen.

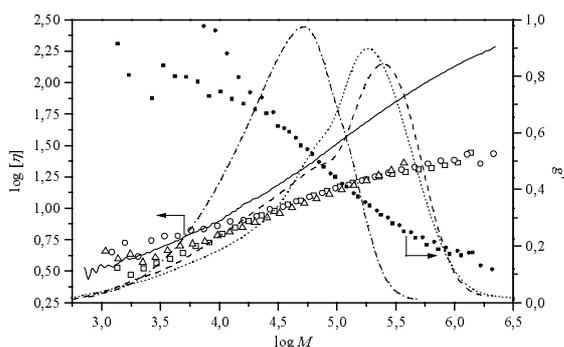


Fig. 4.5-16: *intrinsic Viskosität* (○, □, △), *Schrumpungsparameter* (■, ●, ▲) und *RI-Signale* (· · · ·, - - -, - · - ·) der Copolymerisation von MTSHEMA mit MMA unter Semibatch- und Batch-Bedingungen. Lauf CM14 ($I_0 = 5,2 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$; $\gamma = 10$; $\chi = 2500$, TBABB). Symbole siehe Tab. 4.5-5. (—): *intrinsic Viskosität von linearem PMMA*.

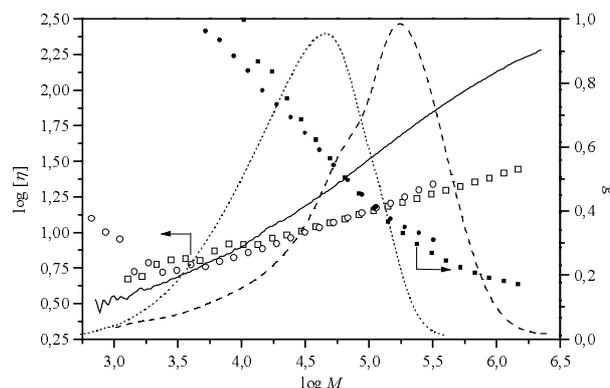


Fig. 4.5-17: *Viskositätsergebnisse* (○, □), *Schrumpungsparameter* (■, ●) und *RI-Signale* (· · · ·, - - -, - · - ·) der Copolymerisation von MTSHEMA mit MMA unter Semibatch- und Batch-Bedingungen; Lauf CM15 ($I_0 = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$; $\gamma = 25$; $\chi = 700$). Symbole siehe Tab. 4.5-5. (—): *intrinsic Viskosität von linearem PMMA*.

Im Versuch CM15 (Fig. 4.5-17) wurde bei einem Comonomerenverhältnis $\gamma = 25$ und einem Katalysatorverhältnis von $\chi = 700$ von Beginn an sowohl das MTSHEMA/MMA-Gemisch als auch die TBABB-Lösung langsam zugegeben. Wie im vorangehenden Versuch zeigt die durch Zutropfen erhaltene Probe ein Tailing mit ausgeprägter Schulter im niedermolekularen Bereich, einen etwas niedrigeren Mark-Houwink Exponenten und ein deutlich höheres Molekulargewicht als die im Batch synthetisierte Probe (vgl. Tab. 4.5-5 Fig. 4.5-17). Der Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und *intrinsic Viskosität* ist in beiden Fällen doppellogarithmisch aufgetragen linear, der aus dem Schrumpungsparameter g' ermittelte *apparente Verzweigungsgrad* des Batch-Versuchs liegt über dem des Tropfversuchs; ob aufgrund der Unsicherheiten bei der Bestimmung von \overline{DB}_{app} hieraus quantitative Schlüsse gezogen werden können, ist fraglich.

Fig. 4.5-18 stellt die Copolymerisation mit MMA-d₈ unter Semibatch-Bedingungen ohne Initiator für $\gamma = 22$ und $\chi(\text{TBABB}) = 700$ dar. Es fällt auf, dass das Tailing im niedermolekularen Bereich sehr stark ausgeprägt ist, wobei in diesem "Schwanz" mindestens zwei weitere Unterverteilungen erkannt werden können. Die über UNICAL und MALLS ermittelten Molekulargewichte sind in Tab. 4.5-5 aufgeführt, auch hier kann durch langsames Zutropfen das Molekulargewicht gegenüber einer im Batch synthetisierten Probe wesentlich erhöht werden.

Die Abweichung der mit MALLS und UNICAL ermittelten Molekulargewichten (vgl. Tab. 4.5-5) erklärt sich aus der Breite der Molekulargewichtsverteilung. In der Lichtstreuung werden die Polymere im niedermolekularen Bereich nicht mehr detektiert, folglich geht ein Teil des Tailings nicht in die Berechnung der Molekulargewichtsverteilung mit ein und das bestimmte Molekulargewicht wird über-, bzw. die Polydispersitätsindex unterschätzt. Ein Vergleich der Viskositäten im niedermolekularen Bereich mit einem im Batch hergestellten Polymer (CM30, MMA₈, $\gamma = 23$;

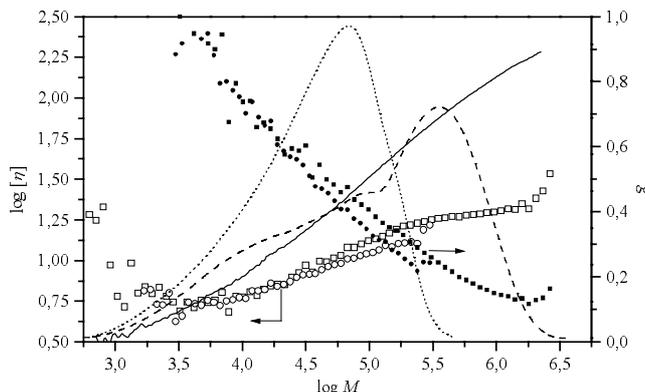


Fig. 4.5-18: intrinsische Viskosität (O, □), Schrumpfungparameter (■, ●) und RI-Signale (· · · ·, - - -) der Copolymerisation von MTSHEMA mit MMA₈ unter Semibatch- und Batchbedingungen ($I_0 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$; $\gamma = 22$; $\chi = 700$, TBABB). Symbole siehe Tab. 4.5-5. (—): intrinsische Viskosität von linearem PMMA

$\chi = 1700$) zeigt keine signifikanten Unterschiede. Im Bereich hoher Molekulargewichte kann – wie im Versuch CM14T1 – ein Abknicken der intrinsischen Viskosität beobachtet werden, was auf einen Wechsel der Polymerstruktur in diesem Bereich hindeutet. Auch hier zeigt die durch Zutropfen erhaltene Probe einen etwas geringeren Verzweigungsgrad als das Batch-Polymer CM30. Da in beiden Fällen der NMR-spektroskopisch ermittelte Verzweigungsgrade verwendet wurde, sollte hier zumindest der Fehler in der Bestimmung des Verzweigungsgrads vergleichbar sein. Die Ergebnisse der Semibatch-Versuche und der Vergleich mit im Batch hergestellten Polymere zeigt Tab. 4.5-5.

Tab. 4.5-5: Molekulargewichte, Mark-Houwink Exponenten und chromatographisch ermittelte Verzweigungsgrade Lauf CM14 ($I_0 = 5,2 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$; $\gamma = 10$; $\chi = 2500$)

Probenbez.	Symbol		γ	$10^{-3}M_w$	D	α	\overline{DB}_{app}
CM14T1 [‡])	□, ■, - - -	Fig. 4.5-16	10	193 227 ^{*)}	8,6 2,7	0,28	0,036
CM14T2 [‡])	O, ●, · · · ·		10	193 200 ^{*)}	8,0 2,3	0,29	0,029
CM14 ^{+))}	△, ▲, - · ·		10	49,5	2,9	0,35	0,040
CM15T [‡])	□, ■, - - -	Fig. 4.5-17	25	186 208 ^{*)}	5,6 2,2	0,26	0,027
CM15B ^{+))}	O, ●, · · · ·		25	45 43 ^{*)}	3,2 2,3	0,33	0,031
CM32 [‡])	□, ■, - - -	Fig. 4.5-18	22	272 323 ^{*)}	12,7 4,3	0,26	0,022
CM30 ^{+))}	O, ●, · · · ·		23	60,5	3,5	0,28	0,055

*) Lichtstreuungsergebnisse; +) Batch ‡) Semi-Batch

Sämtliche im Semibatch ohne Initiator hergestellten Polymere besitzen wesentlich höhere Molekulargewichte und eine breite Verteilung mit Tailing im niedermolekularen Bereich. Versuchsweise wird das Auftreten dieses Tailings durch zwei unterschiedlich gebildete aber strukturell ähnliche Spezies erklärt: Durch langsames Zutropfen wird ständig neues Monomer (M und AB*) nachgeführt, das sich teilweise an bestehende Makromoleküle anlagert und teilweise selbst

den Kern eines neuen Polymers bildet. Da ein weiterer Teil der Makromoleküle durch Cyclisierung die vinyliche Doppelbindung verliert und dadurch zum Makroinitiator wird, liegen eine große Anzahl unterschiedlicher, aber strukturell ähnlicher Molekültypen vor, die zusammen diese breite Verteilung hervorrufen. Das Molekulargewicht der Polymere kann – wie aus Tab. 4.5-5 ersichtlich – durch das Comonomerenverhältnis beeinflusst werden; ob die Molekulargewichtsverteilung durch γ analog der Batch-Reaktion beeinflusst werden kann, ist zu vermuten, kann aber durch die geringe Anzahl der Daten nicht bewiesen werden.

Die Ergebnisse des mit deuteriertem MMA ausgeführten Versuchs weichen von den übrigen Versuchen ab. Zum einen ist der Polydispersitätsindex deutlich höher, zum anderen wird bei der Mark-Houwink Auftragung im hohen Molekulargewichtsbereich eine wesentlich stärkere Abweichung von der geforderten Linearität als bei den nichtdeuterierten Proben gefunden. Dies ist wahrscheinlich auf den Isotopeneffekt, bzw. auf unterschiedliche Copolymerisationsparameter zurückzuführen, wobei der Beweis mit den vorliegenden Daten nicht erfolgen kann.

4.5.3 Variation der Polydispersität durch Polymerisation unter Semibatch-Bedingungen in Anwesenheit von Initiator

Analog der Kap. 1.2.5 vorgestellten Theorie der Homopolymerisation im Semibatch in Gegenwart eines f -funktionalen Initiators, werden im Folgenden die Ergebnisse einer entsprechenden Copolymerisation von MTSHEMA und MMA im Semibatch in Gegenwart eines Initiators diskutiert, für die bisher keine Theorie existiert. Zur einfacheren Beschreibung der Reaktionsbedingungen wird für die folgenden Versuche das Initiatorverhältnis μ und der theoretische Polymerisationsgrad $M_{n,theo}$ analog zur Homopolymerisation definiert als

$$\mu = \frac{M_0 + I_0}{J_0} = \frac{I_0(1 + \gamma)}{J_0}, \quad \text{und} \quad M_{n,theo} = \frac{M_0 \cdot m_M + I_0 \cdot m_I}{J_0}. \quad (4.5-2)$$

Hierbei beschreibt J_0 die Konzentration des f -funktionalen Initiators und m_M bzw. m_I das Molekulargewicht des linearen bzw. des AB^* -Monomers, wobei für große Comonomerenverhältnisse $\mu \cdot m_M \approx M_{n,theo}$ gilt. Die Verwendung eines Initiators macht eine Modifikation der Definition des Katalysatorverhältnisses χ notwendig, da dieses das molare Verhältnis an aktiven Zentren zum Katalysator angeben soll. Es gilt

$$\chi = \frac{f I_0 + I_{M,0}}{C_0}. \quad (4.5-3)$$

Als monofunktionaler Initiator wurde MTS verwendet (vgl. 1.3.1), die Synthese des bifunktionalen Initiators DIMTS ist in Kap. 3.1.2.3 beschrieben.

Die Eluogramme einer Copolymerisation im Semibatch für ein Comonomerenverhältnis $\gamma = 25$ bei Initiatorverhältnissen von $37 \leq \mu \leq 365$ und Raumtemperatur ($640 > \chi(TBABB) > 380$) sind in Fig. 4.5-19 dargestellt. Weiterhin findet sich darin das Ergebnis eines unter identischen Bedingungen im Batch und im Semibatch ohne Initiator ausgeführten Versuchs.

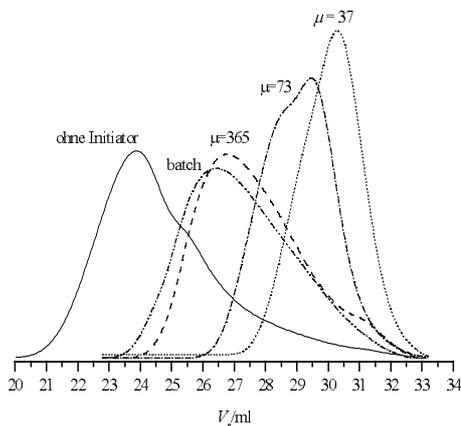


Fig. 4.5-19: Eluogramme der Copolymerisation von MMA mit MTSHEMA im Semibatch in Gegenwart von MTS für verschiedene Initiatorverhältnisse μ . Linientypen siehe Tab. 4.5-6

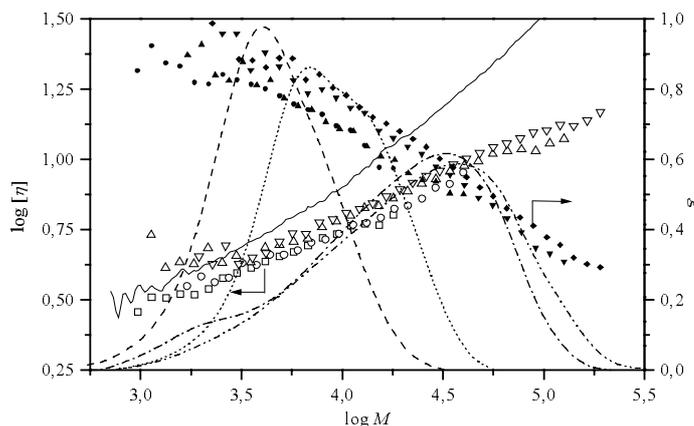


Fig. 4.5-20: Mark-Houwink Auftragung ($\square, \circ, \triangle, \nabla$) und Abhängigkeit des Schrumpfungsp Parameters g^1 ($\blacksquare, \bullet, \blacktriangle, \blacktriangledown$) der Copolymerisation von MMA mit MTSHEMA im Semibatch in Gegenwart von MTS für verschiedene Initiatorverhältnisse μ . Linientypen des RI-Signals und Symbole siehe Tab. 4.5-6. (—): intrinsische Viskosität von linearem PMMA

Wie Fig. 4.5-19 zeigt, beeinflusst die Gegenwart eines Initiators sowohl das Molekulargewicht als auch die Breite der Verteilung. Findet sich für $\mu = 37$ ein enges monomodales Eluogramm, so wird das Peakmaximum bei steigendem μ zu kleineren Elutionsvolumina verschoben. Hiermit geht eine Verbreiterung der Verteilung einher und für $\mu = 365$ kann nur ein geringer Unterschied zum Batch-Versuch gefunden werden. Ohne Initiator wird – wie bereits im vorangehenden Kapitel diskutiert – ein hochmolekulares Polymer mit einer sehr breiten Verteilung erzeugt. Die Mark-Houwink Auftragungen dieses Laufs zeigt Fig. 4.5-20, die Molekulargewichtsverteilung findet sich in Tab. 4.5-6. Für kleine Initiatorverhältnisse stimmt das durch UNICAL erhaltene Molekulargewicht in guter Näherung mit $M_{n,theo}$ überein (man beachte, dass der systematische Fehler der universellen Kalibrierung für geringes Molekulargewicht größer wird!); für einen großen Überschuss an Initiator kann der Polymerisationsgrad nicht mehr über μ kontrolliert werden.

Tab. 4.5-6: Ergebnisse der Copolymerisation von MTSHEMA mit MMA im Semibatch in Gegenwart von MTS ($f = 1; I_0 = 8,86 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}; \gamma = 25; \chi = 400$)

μ	Symbol	$10^{-3} M_{n,theo}$	$10^{-3} M_n$ UNICAL	M_w / M_n	α	\overline{DB}_{app}
37	■, □, - - -	3,8	4,5	1,6	0,27	0,097
73	●, ○, ····	7,5	7,0	1,8	0,27	0,081
365	△, ▲, - - - -	38	11	3,1	0,30	0,050
Batch	▽, ▼, - · - ·	-	42	3,3	0,29	0,042

Der in Fig. 4.5-20 dargestellten Vergleich der Viskositätsdaten des Semibatch- mit dem Batch Versuch zeigt eine Übereinstimmung innerhalb des experimentellen Fehlers. Die Mark-Houwink Auftragung ist für alle Proben linear, der Wert des Mark-Houwink Exponenten α nimmt mit dem Initiatorverhältnis zu (vgl. Tab. 4.5-6), es ist allerdings fraglich, ob ein allgemeines Gesetz daraus abgeleitet werden kann.

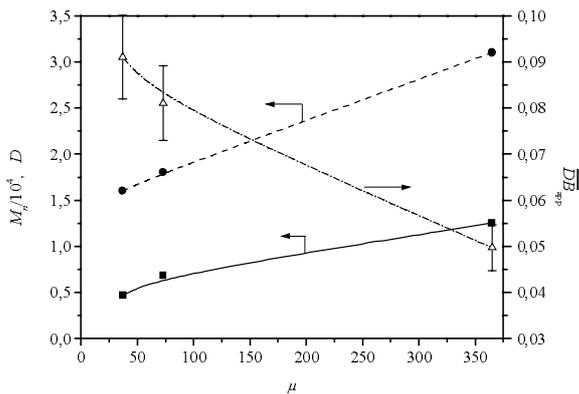


Fig. 4.5-21: Abhängigkeit der Zahlenmittel des Molekulargewichts (—■—), des Polydispersitätsindex (- - ● - -) und des apparenten Verzweigungsgrad (- · - · △ · - ·) vom Initiatorverhältnis μ eines monofunktionalen Initiators unter Semibatch Bedingungen

Fig. 4.5-21 stellt die Abhängigkeit des Molekulargewichts, des Polydispersitätsindex und des Verzweigungsgrads vom Initiatorverhältnis μ dar. Wie schon angedeutet, scheint ein linearer Zusammenhang zwischen μ und dem Molekulargewicht, bzw. dem Polydispersitätsindex zu bestehen, der (noch) nicht durch eine entsprechende Theorie untermauert werden kann. Auch zwischen dem apparenten Verzweigungsgrad \overline{DB}_{app} und dem Initiatorverhältnis findet sich nach Fig. 4.5-21 eine Abhängigkeit; es kann durch die Copolymerisation im Semi-Batch sowohl die Struktur als auch die Molekulargewichtsverteilung der Polymere über das Initiatorverhältnis μ beeinflusst werden.

Gemäß der Theorie für die Homopolymerisation, sollte die Erhöhung der Funktionalität des Initiators f zu einer Verringerung der Polydispersität führen. Die Synthese des entsprechenden bisfunktionellen Silylketenactetal DIMTS ist in Kap. 3.1.2.3 beschrieben; der Initiator konnte aufgrund des hohen Siedepunkts nicht vollständig von der einfach silylierten Verbindung abgetrennt werden, die ein AB*-Monomer darstellt und daher die Polymerisation nicht verhindern sollte.

Die Eluogramme des Laufs CM26, bei dem für $\gamma = 26$ die Copolymerisation von MTSHEMA/MMA im Semibatch (MTS, $f = 1$; $\mu = 65$) mit der Copolymerisation unter Verwendung von DIMTS ($f = 2$; $\mu = 32$) und einer Batch-Polymerisation verglichen wird, zeigt Fig. 4.5-22. Als Katalysator wurde in allen Fällen TBABB ($620 > \chi > 480$) bei Raumtemperatur eingesetzt.

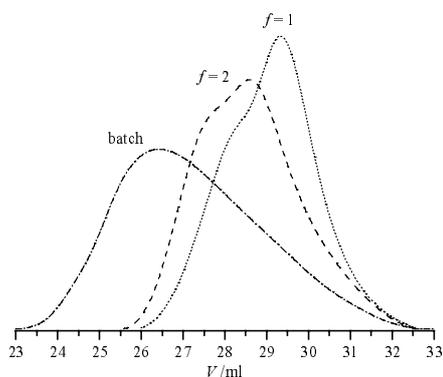


Fig. 4.5-22: Eluogramme der Copolymerisation von MMA mit MTSHEMA im Semibatch in Gegenwart von Initiatoren verschiedener Funktionalität (· · · · ·): $f = 1$; (- - -): $f = 2$; (—): Batch.

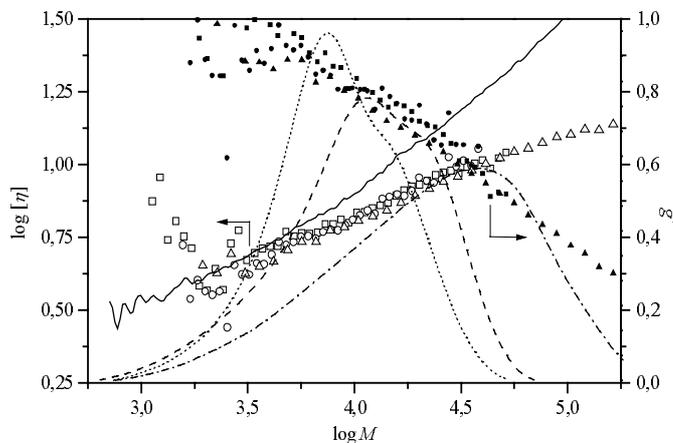


Fig. 4.5-23: Mark-Houwink Auftragung ($\square, \circ, \triangle$) und Abhängigkeit des Schrumpfungparameters g' ($\blacksquare, \bullet, \blacktriangle$) der Copolymerisation von MMA mit MTSHEMA im Semibatch in Gegenwart von MTS für verschiedene Initiatorfunktionalitäten f . Linientypen des RI-Signals und Symbole siehe Tab. 4.5-7. (—): intrinsische Viskosität von linearem PMMA.

Wie aus den Ergebnissen der vorangehenden Versuchen zu vermuten, kann durch die Gegenwart eines Initiators die Polydispersität deutlich gemindert werden. Die Eluogramme der Versuche im Semibatch zeigen in beiden Fällen eine bimodale Verteilung, die besonders deutlich bei Verwendung von DIMTS zu Tage tritt. Die Molekulargewichtsdaten finden sich in Tab. 4.5-7. Auch hier kann – analog zu den Ergebnissen des vorangehenden Versuchs – das Molekulargewicht über das Initiator/Monomer-Verhältnis μ grob eingestellt werden, wobei die Übereinstimmung zwischen $M_{n,theo}$ und M_n für DIMTS nicht so gut ist. Es kann daher angenommen werden, dass hier neben den mit DIMTS gestarteten Makromolekülen ein größerer Teil der Polymerisation durch Selbstkondensation von AB*-Monomeren initiiert wurde.

Leider kann in diesem Versuch die in Fig. 4.5-23 gezeigte Erhöhung des Verzweigungsgrads durch den Einsatz von Initiator-molekülen nicht bestätigt werden; die am stärksten verzweigten Polymere werden in der Batch-Reaktion detektiert. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass der Verzweigungsgrad von einer Vielzahl unterschiedlicher Faktoren beeinflusst wird von denen nur einer das Initiatorverhältnis μ darstellt.

Tab. 4.5-7: Ergebnisse der Copolymerisation von MTSHEMA mit MMA im Semibatch in Gegenwart von mono- und bifunktionalem Initiator ($I_0 = 3,45 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$; $\gamma = 25$; $\chi = 500$).

f	μ	Symbol	$10^{-3} M_{n,theo}$	$10^{-3} M_n$ UNICAL	M_w/M_n	α	\overline{DB}_{app}
2	65	■, □, - - -	6,5	8,2	1,9	0,31	0,035
1	65	●, ○, · · ·	6,9	6,7	1,7	0,34	0,034
-	Batch	△, ▲, - · -	-	42	3,3	0,29	0,042

Insgesamt kann durch den Einsatz eines f -funktionalen Initiators im Semibatch das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung gegenüber einer Batch-Polymerisation deutlich beeinflusst werden. Für niedrige Initiator/Comonomer-Verhältnisse wird eine Kontrolle des Polymerisationsgrads über μ erzielt, wobei die Polydispersität im Vergleich zu einer Batch-Polymerisation ohne Initiator gesenkt wird. Für größeres μ geht die Kontrolle über den Reaktionsverlauf verloren, die Verteilung wird bimodal und für sehr große μ können keine Unterschiede zu einer Batch-Polymerisation ausgemacht werden. Es kann – durch Analogschluss zu den Ergebnisse von Bharathi und Moore²⁶⁷ – vermutet werden, dass die bei größerem μ auftretende Schulter auf Makromoleküle zurückzuführen ist, welche – trotz des langsamen Zutropfens – als Kern kein Initiator-molekül besitzen, sondern im Laufe der Reaktion durch eine "konventionelle" SCVCP gebildet werden.

Ein Effekt der Initiatorfunktionalität auf die Molekulargewichtsverteilung kann in den vorliegenden Versuchen nicht gefunden werden. Die Ergebnisse bei Verwendung des monofunktionalen und des bifunktionalen Initiators unterscheiden sich kaum voneinander; möglicherweise liegt diese Beobachtung in der Verunreinigung des bifunktionellen Initiators durch AB*-Monomer begründet.

Im Viskositätsverhalten können nur geringe Unterschiede zwischen den Batch und den im Semibatch hergestellten Polymeren festgestellt werden. Der niedrige Mark-Houwink Exponent und die Abnahme des Schrumpfungsfaktor der Viskosität belegen eindeutig, dass verzweigte Strukturen vorliegen und die Gestalt des Polymer weitgehend identisch bleibt.

Zusammenfassend bietet die SCVCP im Semibatch in Gegenwart eines Initiators die Möglichkeit, die Molekulargewichtsverteilung gezielt zu beeinflussen und somit die Eigenschaften des verzweigten Polymers den Erfordernissen entsprechend anzupassen.

4.5.4 Veränderung der Topologie

In den vorangehenden Kapitel konnte gezeigt werden, dass durch eine SCVCP unter Semibatch-Bedingungen in Gegenwart eines Initiators die Molekulargewichtsverteilung des entstandenen Polymers stark beeinflusst werden kann. Wird anstelle des Initiators ein Makroinitiator in situ verwendet, sollte ein analoger Effekt auf die Molekulargewichtsverteilung auftreten. Die Struktur des erhaltenen Makromoleküls sollte sich demgegenüber unterscheiden, da hier eine lineare Kette mit einem verzweigten Teil des Moleküls verbunden wird. Zum Beispiel führt eine von einem monofunktionalen Initiator gestartete lineare Kette zu einem Makromolekül mit einem hyperverzweigten Kopf und einem linearen Schwanz (ähnlich eines Lollys), während die Verwendung einer bifunktionellen Kette eine hantelförmige Struktur erwarten lässt. Nach den Ergebnissen von Radke und Müller²⁷¹, welche den Trägheitsradius und den hydrodynamischen Radius eines hantelförmigen Moleküls durch eine Irrflugstatistik simulierten, sollten sich diese Strukturen sich im Viskositätsverhalten sowohl von einem hyperverzweigten als auch von einem linearen Polymer unterscheiden.

4.5.4.1 Lolly-Topologie

Zur Synthese eines PMMA mit einer Topologie eines Lollys wurde als Precursor ein monofunktionelles PMMA durch die Polymerisation von 0,29 mmol MTS mit 21,5 mmol MMA in situ hergestellt ($J_0 = 5,47 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$; $C_0 = 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$; $\bar{P}_{n,theo} = 75$; $\bar{P}_n = 89$; $M_w / M_n = 1,2$) und dazu innerhalb von 225 min ein Gemisch aus MMA und MTSHEMA ($\gamma = 26$) und TBABB-Lösung ($\chi = 900$) zugetropft. Die Eluogramme des Precursors und des erhaltenen "Lollys" sind in Fig. 4.5-24 dargestellt – aus den Flächenverhältnissen kann unter der Annahme eines konstanten Brechungsindexinkrements eine Blockeffektivität von 85 % abgeschätzt werden; das Initiatorverhältnis berechnet sich damit zu $\mu = 105$.

Wie aus Fig. 4.5-24 zu erkennen, eluiert das durch die langsame Zugabe eines MTSHEMA/MMA-Gemischs zu einem PMMA-Precursor erhaltene Makromolekül wesentlich früher als der Precursor; der verzweigte Teil des Polymeren ist erfolgreich auf den linearen Precursor aufgewachsen. Nach Fig. 4.5-24 kann die Blockeffektivität durch die Flächenmethode nur grob abgeschätzt werden. Obwohl das errechnete Eluogramm in Fig. 4.5-24 bei einem Elutionsvolumen von $V_e = 28,75 \text{ ml}$ die Grundlinie erreicht, steigt das Signal für kleinere Elutionsvolumina wieder an. Dies deutet auf das Vorliegen von Makromolekülen an, die sich erst durch Zugabe des MTSHEMA/MMA-Gemischs gebildet haben und daher nicht auf den linearen Precursor aufgewachsen sein können.

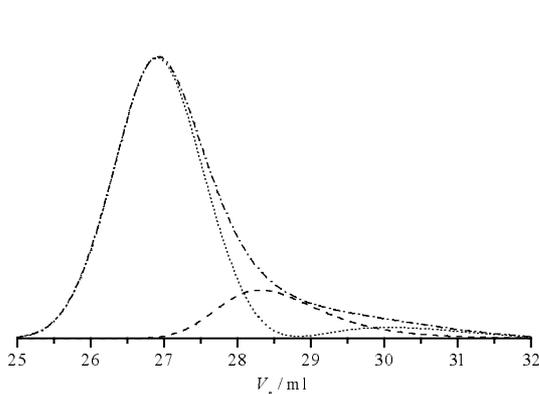


Fig. 4.5-24: Eluogramme der "Lolly-Synthese" (- · - · -): RI-Signal des resultierenden Polymers; (- - -): RI-Signal des linearen PMMA-Precursors; (· · · · ·): berechnetes RI-Signal des "Lollys" nach Abzug des Precursors

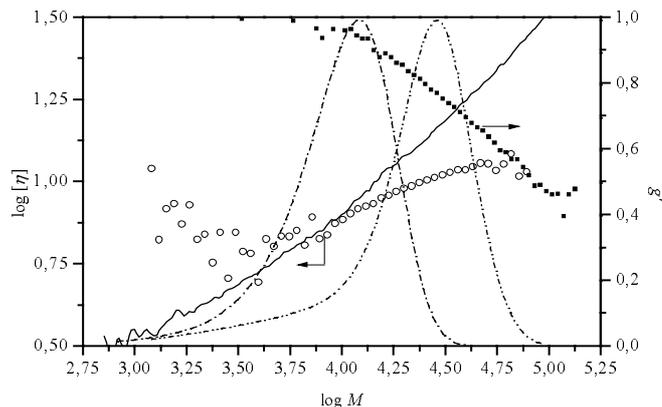


Fig. 4.5-25: Mark-Houwink Auftragung (O) und Abhängigkeit des Schrumpfungsparameters g' (■) vom Molekulargewicht bei der Copolymerisation von MMA mit MTSHEMA im Semibatch RI-Signal: (- · - · -) mit monofunktionalen PMMA Precursor RI-Signal: (· · · · ·). Zum Vergleich (—): intrinsische Viskosität von linearem PMMA

Diese Interpretation wird durch die in Tab. 4.5-8 aufgeführten Molekulargewichtsmittelwerte unterstützt. Kann im Falle des Precursors der Polymerisationsgrad über das Initiator/Monomer-Verhältnis eingestellt werden, geht die Kontrolle über das Molekulargewicht beim Aufwachsen des verzweigten Molekülteils verloren.

Die Mark-Houwink Auftragung des entsprechenden Polymeren zeigt Fig. 4.5-25; die Molekulargewichtsverteilung ist in Tab. 4.5-8 (S.117) aufgeführt. Nach Fig. 4.5-25 erhält man für den Lolly einen engen, monomodalen Polymerpeak, mit starkem Tailing in den niedermolekularen Bereich. Für sich genommen, besitzt der hochmolekulare Anteil des Lollys eine engere Verteilung ($M_w/M_n = 1,1$) als der Precursor, wie bei der Kopplung zweier Verteilungen zu erwarten.

Die Auftragung des Logarithmus der intrinsischen Viskosität als Funktion des Logarithmus des Molekulargewichts zeigt für große Polymerisationsgrade eine zunehmende Abweichung vom Verlauf für lineares PMMA. Dieses Verhalten entspricht den Erwartungen, da mit steigendem Molekulargewicht ein Wechsel der Topologie von linear zu verzweigt erfolgen sollte, der eine Bestimmung des Mark-Houwink Exponenten durch linearen Ausgleich nicht ermöglicht.

4.5.4.2 Hantel

Das Hantelmolekül CM27 wird analog zum "Lolly" CM26 hergestellt; zur Synthese des Precursors wurden 0,304 mmol an DIMTS mit 14,6 mmol MMA zu Reaktion gebracht ($J_0 = 8,4 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$; $C_0 = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$), sodass sich ein rechnerischer Polymerisationsgrad von $\bar{P}_{n,theo} = 49$ für das Precursormolekül ergibt. Zu diesem Precursor ($\bar{P}_n = 8600$; $M_w/M_n = 1,7$) wurden anschließend sowohl das MTSHEMA/MMA-Gemisch ($\gamma = 26$) als auch die TBABB-Lösung ($\chi = 1600$) innerhalb von 240 min zugetropft, womit das Initiatorverhältnis auf $\mu = 55$ abgeschätzt werden kann. Die Eluogramme der Polymere zeigt Fig. 4.5-26.

Im Gegensatz zu Fig. 4.5-24 unterscheiden sich die Elutionsvolumina des Precursors nur wenig von denen der resultierenden Hantel. Die Flächenmethode ergibt eine Blockeffektivität, die mit 40 % deutlich unter der des vorangegangenen Versuchs liegt. Der hohe Polydispersitätsindex des Precursors von $\bar{P}_w/\bar{P}_n = 1,7$ deutet auf eine Verunreinigung des DIMTS mit einem AB*-Molekül hin, diese Hypothese wird durch das Tailing des Precursors zu kleinen Molekulargewichten unterstützt. Die Viskositätsdaten sind in Form eines Mark-Houwink Plots in Fig. 4.5-27 dargestellt

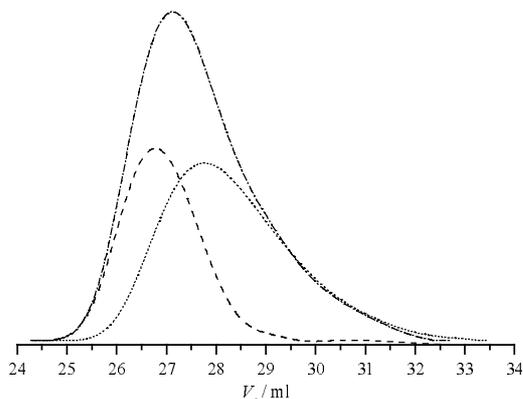


Fig. 4.5-26: Eluogramme der Synthese des Hantelmoleküls CM27. (- · - · -): RI-Signal CM27; (- - -): RI-Signal des linearen PMMA-Precursors; (· · · · ·): berechnetes RI-Signal des Hantelmoleküls nach Abzug des Precursors

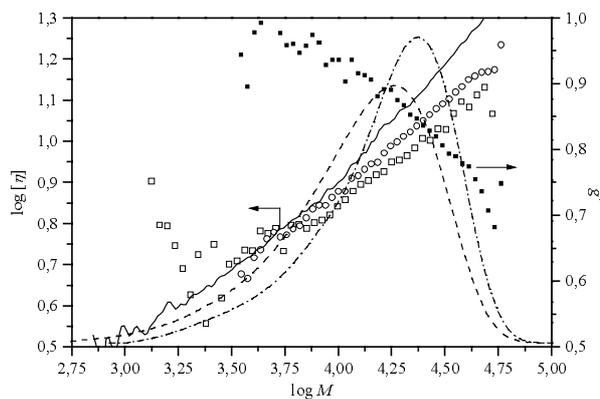


Fig. 4.5-27: Mark-Houwink Auftragung (O) und Abhängigkeit des Schrumpfungsparameters g' (■) vom Molekulargewicht bei der SCVCP von MMA mit MTSHEMA im Semibatch RI-Signal: (- · - · -) mit bisfunktionellem PMMA Precursor RI-Signal: (· · · · ·). Zum Vergleich (—):intrinsische Viskosität von linearem PMMA

Wie in Versuch CM26 erscheint der hochmolekulare Polymerpeak in Fig. 4.5-27 deutlich enger als der Precursor; auch hier kann dieser Effekt auf die Kopplung zweier Verteilungen zurückgeführt werden. In der Mark-Houwink Auftragung wird sowohl bei dem Precursor als auch beim späteren Hantelmolekül eine Abweichung von Verlauf für linearen PMMA gefunden. Dies unterstreicht nochmals die Vermutung, dass im vorliegenden Versuch das DIMTS mit einem AB*-Monomer verunreinigt war und damit der Precursor selbst schon eine verzweigte Struktur hatte.

Tab. 4.5-8: Ergebnisse der Versuche zur Variation der Topologie; vgl. Fig. 4.5-25 und Fig. 4.5-27

f	$\bar{P}_n^{+)}$	$D^{+)}$	μ	γ	$10^{-3} M_w$ UNICAL	M_w/M_n	$10^{-3} M_w^{*})$ UNICAL	$M_w/M_n^{*})$
1	8 900	1,3	105	26	26,5	1,6	30,3	1,1
2	8 200	1,7	55	26	19,8	1,7	21,3	1,6

^{+)Precursor; ^{*)ohne Reste an Precursor}}

Insgesamt haben die Versuche gezeigt, dass Blockcopolymer mit einer linearen Kette und einem verzweigten Teil synthetisiert werden können. Neben den in den vorangehenden Kapiteln beschriebenen Möglichkeiten, stellt die Synthese dieser neuartigen Blockcopolymer – insbesondere bei der Verwendung unterschiedlicher Typen von linearen Monomeren – eine faszinierende Möglichkeit dar, die Struktur und die Chemie verzweigter Makromoleküle zu beeinflussen.

4.5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Copolymerisation

Durch die Copolymerisation von MMA mit MTSHEMA können hochverzweigte Methacrylate bei Raumtemperatur hergestellt werden, wobei der Verzweigungsgrad und das Viskositätsverhalten in Lösung durch das Comonomerenverhältnis γ gesteuert werden kann. Bei einer Batch-Reaktion kann typischerweise ein von γ unabhängige Polydispersitätsindex von $M_w/M_n \approx 3$ erreicht werden. Engere Verteilungen werden durch langsame Zugabe beider Comonomere und des Katalysators zu einem f -funktionalen Initiatormolekül realisiert. Hierbei wird die beste Kontrolle bei kleinen Initiatorverhältnissen erreicht; da auch das erreichbare Molekulargewicht bei einer Semibatch-Reaktion durch μ gesteuert wird, besitzen unter diesen Bedingungen synthetisierten Polymere geringe Polymerisationsgrade. Bei größeren Initiatorverhältnissen wird die Verteilung bimodal; als Erklärungshypothese wird dies auf die Existenz von Makromolekülen zurückgeführt, deren Polymerisation *nicht* von einem Initiatormolekül sondern von einer initiierenden Einheit des MTSHEMA gestartet wurde. Unterstützt wird diese Vermutung durch die experimentellen Ergebnisse von Bharathi und Moore²⁶⁷ und durch die Beobachtung, dass die langsame Zugabe von MTSHEMA und TBABB *ohne Initiator* zu sehr breiten Verteilungen und hohen Molekulargewichten führt.

Die Copolymerisation stellt somit eine effiziente Methode dar, verzweigte Polymere herzustellen, deren physikalischen und chemischen Eigenschaften durch die Wahl des linearen Monomers, bzw. mit Hilfe des Comonomerenverhältnis und der Art der Reaktionsführung über einen weiten Bereich den Erfordernissen angepasst werden können.

4.6 Vergleich der Viskosität in Lösung mit der Viskosität in der Schmelze von verzweigtem PMMA

Das viskoelastische Verhalten von Polymerschmelzen wird stark durch die Größe und der Topologie der Makromoleküle beeinflusst. Durch viskoelastische Spektroskopie von Schmelzen linearer monodisperser Ketten können Informationen über die Ketten- und Segmentrelaxationszeiten erhalten werden, wobei durch das Skalenverhalten Rückschlüsse über die Größe und Verteilung möglich sind. Die Situation verkompliziert sich für andere Topologien als der linearen, da bisher Skalengesetze weder formuliert noch experimentell bestätigt wurden. Besonders im Verhalten von verzweigten Polymeren deren Größe und die Topologie nicht genau bekannt sind und eine breite Verteilung aufweisen, können undefinierte Effekte auftreten. Um diese zu umgehen, bietet sich die Auftrennung eines hochverzweigten Polymers durch präparativer GPC in engere Fraktionen an.

Während die viskoelastischen Eigenschaften von Sternen durch mehrere Autoren untersucht wurden, findet sich in der Literatur nur wenig über entsprechende Forschungen an Kaskadenpolymeren. So fanden Uppuluri et al.¹⁹⁴ für Polyamidoamin-Dendrimere (PMAM)³⁰ bei niedrigen Frequenzen ein ideal viskoses Verhalten, wobei für Generationen 1 bis 3 der gesamte Frequenzbereich durch ein einfaches Maxwell-Modell beschrieben werden kann. Für höhere Generationen kann eine Anpassung der Daten nur mit Hilfe eines gekappten Rouse-Spektrums erfolgen, wobei der

Exponent des bei kleineren Generationen gültigen Skalengesetzes $\tau \propto M^{3,1}$ deutlich abnimmt. Diesen Wandel im rheologischen Verhalten erklären die Autoren durch eine Änderung der Bewegung des Dendrimers. Nach dieser Hypothese wird ab der vierten Generation das Dendrimer zu groß, als dass es sich als einzelne kinetische Einheit durch die Schmelze bewegen kann. Stattdessen erfolgt eine elastische Deformation in einzelne Untereinheiten, die in ihrer Größe der Generation 3 entsprechen. Diese Dendrons können sich voneinander unabhängig bewegen und ergeben so eine Verteilung an möglichen Relaxationszeiten.

Es bleibt fraglich, inwieweit die an Dendrimern gewonnenen Ergebnisse auf hyperverzweigte Strukturen übertragen werden können. Untersuchungen von Sendijarevic und McHugh²⁷², die Polypropylenimin-Dendrimere²⁷³ mit hyperverzweigten Polyestern²⁷⁴ und hyperverzweigten Polyetherimiden²⁷⁵ verglichen, fanden größere Unterschiede in den mechanisch dynamischen Eigenschaften zwischen den hyperverzweigten Polyestern und Polyetherimiden als zwischen Dendrimer und hyperverzweigtem Polyester. So deutet die Anpassung der Daten nach Rouse und die Abwesenheit eines Kautschukplateaus im Falle des Dendrimers und des Polyesters auf eine Abwesenheit von Verschlaufungen in der Schmelze hin, während im Fall des hyperverzweigten Polyetherimids ein höherer Anteil an Überlappungen und Verschlaufungen vermutet werden kann.

4.6.1 GPC-Trennung

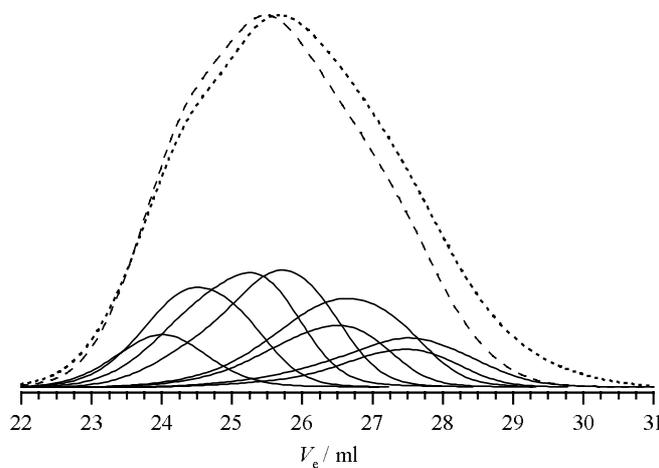


Fig. 4.6-1: Trennung des Polymers CM 12 (Feed) in einzelne Fraktionen durch präparative GPC. (—): RI-Signale der Fraktionen; (- - -): berechnetes RI-Signal des Feeds, (· · · · ·): gefundenes RI-Signal des Feeds.

Um Effekte, die auf die Polydispersität des verzweigten Copolymeren aus MTSHEMA und MMA CM12 ($\gamma = 26$) (vgl. Tab. 4.5-3; $\overline{DB} = 0,034$) zurückzuführen sind, weitgehend auszuschließen, wurde diese Probe mittels präparativer GPC in neun Fraktionen aufgeteilt (vgl. Fig. 4.6-1).

In Fig. 4.6-1 sollten bei gegebenem Elutionsvolumen die Summe der gewichteten RI-Signale der einzelnen Fraktion dem RI-Signal des Feeds entsprechen. Diese Bedingung wird in Fig. 4.6-1 innerhalb des experimentellen Fehlers gut erfüllt. Die Abweichung für höhere Elutionsvolumina erklärt sich dadurch, dass nur für $V_e > 29$ ml Fraktionen an Polymer aufgenommen wurden.

4.6.2 Eigenschaften in Lösung

Jede der acht Fraktionen wurde einzeln mit GPC-UNICAL und im Fall der Fraktionen 1 bis 7 zusätzlich mit GPC-MALLS charakterisiert. Die hieraus erhaltenen Kalibrationskurven stimmen in guter Näherung mit der des Feeds überein (vgl. Fig. 4.6-2 und Fig. 4.6-3) und weichen von der für lineares PMMA gemessenen Kurve deutlich ab.

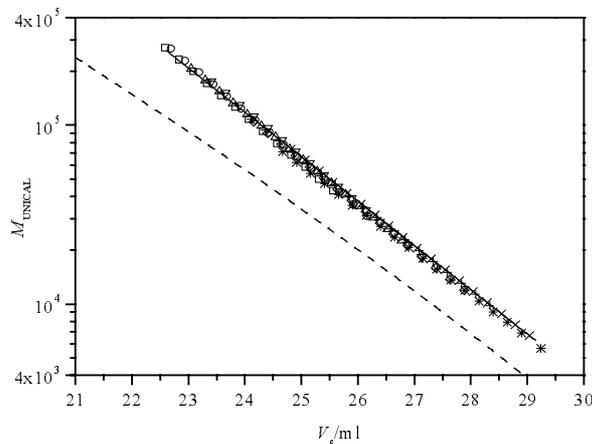


Fig. 4.6-2: UNICAL-Kalibrationskurve der unterschiedlichen Fraktionen und Vergleich mit dem Feed (—). Symbole siehe Tab. 4.6-1. (- - -): lineares PMMA

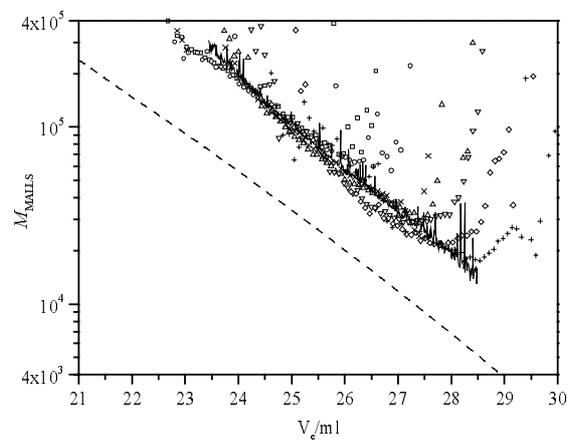


Fig. 4.6-3: MALLS-Kalibrationskurve der unterschiedlichen Fraktionen und Vergleich mit dem Feed (—). Symbole siehe Tab. 4.6-1. (- - -): lineares PMMA

Die aus Fig. 4.6-2 und Fig. 4.6-3 ermittelte Molekulargewichtsverteilung und intrinsischen Viskositäten sind in Tab. 4.6-1 aufgeführt.

Tab. 4.6-1: Molekulargewicht, intrinsische Viskosität und Ergebnisse der rheologischen Messungen von verzweigtem PMMA (Feed) und der einzelnen Fraktionen

Fraktion	Symbol	UNICAL					MALLS		Rheologie	
		$M_w/10^4$	D	$M_\eta/10^4$	$[\eta]/\text{mLg}^{-1}$	α	$M_w/10^4$	D	$\tau_s/10^4 \text{ s}$	τ_d/s
Feed		5.52	2.05	4.54	14.94	0.407	5.80	1.84	55.9	92.16
2	□	12.06	1.19	11.34	22.86	0.283	15.05	1.12	10.91	160
3	○	9.64	1.22	8.97	19.56	0.320	10.09	1.04	10.99	16.5
4	△	7.20	1.25	6.65	18.02	0.329	7.09	1.15	29.30	65.4
5	▽	5.58	1.30	5.06	16.12	0.333	5.74	1.26	9.48	20.1
6	◇	3.52	1.34	3.24	14.00	0.379	4.42	1.28	9.37	5.01
7	+	3.26	1.33	2.98	12.95	0.369	3.05	1.16	9.53	1.94
8	×	2.18	1.32	1.98	10.87	0.402	2.46	1.12	6.05	0.6
9	*	2.00	1.40	1.80	11.60	0.417	/	/	6.11	0.47

Die aus diesen Daten ermittelte Mark-Houwink Auftragung zeigt Fig. 4.6-5. Hiernach unterscheiden sich die intrinsischen Viskositäten der einzelnen Fraktionen kaum voneinander und vom Feed. Gegenüber linearem PMMA weisen sämtliche hyperververzweigte Polymere einen geringen Exponenten α auf (vgl. Tab. 4.6-1). Allerdings müssen die in Tab. 4.6-1 angegebenen Mark-Houwink Exponenten der Fraktionen mit Vorsicht interpretiert werden, da deren Bestimmung aus engen Polymerproben bedingt durch Axialdispersion zu apparenten Werten führt (vgl. auch die Ergebnisse von Wyatt,²³⁹ der einen analogen Effekt bezüglich des Trägheitsradius nachgewiesen hat). Zur

Überprüfung der Mark–Houwink Gleichung für die untersuchten hyperverzweigten Polymere wurde in Fig. 4.6-4 die mittlere intrinsische Viskosität jeder Fraktion $[\eta]$, gegen das Viskositätsmittel des Molekulargewichts aufgetragen. Hierbei sei nochmals betont, dass in dieser Darstellung die *Mittelwerte* jeder *Fraktion* verwendet wurden, während in Fig. 4.6-5 die Ergebnisse der *GPC–Streifens* jeder *Fraktion* dargestellt sind. Linearer Ausgleich von Fig. 4.6-4 ergibt eine Steigung von $\alpha = 0,402$, die sehr gut mit dem aus der Viskositätsmessung des Feeds bestimmten Wert übereinstimmt.

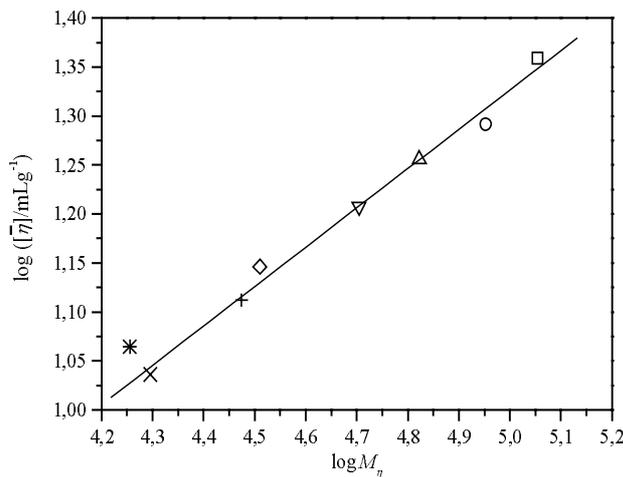


Fig. 4.6-4: Mark–Houwink Plot der intrinsischen Viskosität der einzelnen Fraktionen. Symbole siehe Tab. 4.6-1

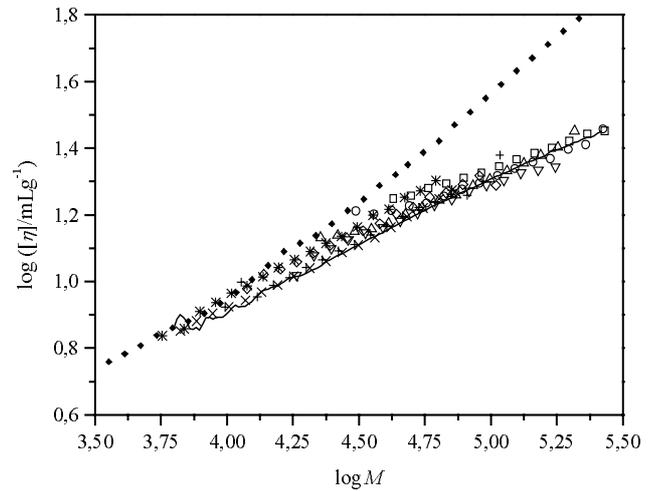


Fig. 4.6-5: Mark–Houwink Auftragung für die Fraktionen an verzweigtem PMMA (Symbole siehe Tab. 4.6-1).

(—): Feed; (◆): intrinsische Viskosität von linearem PMMA

4.6.3 Eigenschaften in der Schmelze

Typische Ergebnisse der viskoelastischen Spektroskopie von linearem PMMA sind in Fig. 4.6-6 dargestellt.

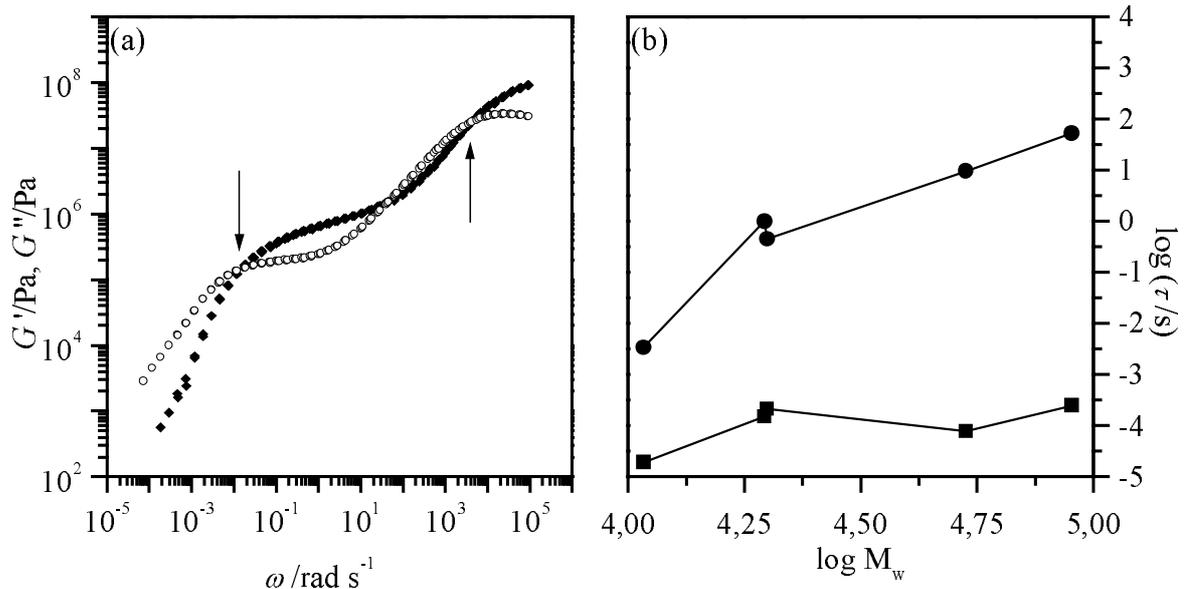


Fig. 4.6-6: (a): Dynamische Moduli G' (◆) und G'' (○) von linearem PMMA ($M_w = 90\,000$) als Funktion der Scherfrequenz bei einer Referenztemperatur $T_{ref} = 130\text{ °C}$. (b): Abhängigkeit der Relaxationszeit der Kette τ_c (■) und der Segmente τ_s (●) als Funktion des Molekulargewichts der PMMA–Proben

Die Masterkurven der Frequenzabhängigkeit des Speicher- und Verlustmoduls zeigen für lineares PMMA zwei deutlich unterscheidbare Relaxationsprozesse: Bei hohen Frequenzen findet sich die Segment-Relaxation τ_s , welche den Glaszustand vom Bereich der lokalen Segmentbeweglichkeit trennt und bei niedrigen Frequenzen tritt die Kettenrelaxation τ_c auf, die den Übergang vom Kautschuk-Plateau^a zum terminalen Fließen markiert. Beide Prozesse können am Schnittpunkt der G'' - und G' -Abhängigkeit von der Frequenz erkannt werden und sind in Fig. 4.6-6(a) durch Pfeile angedeutet. Die Relaxationszeiten beider Prozesse wurden für lineares PMMA mit unterschiedlichen Molekulargewichten bestimmt, die Ergebnisse sind in Fig. 4.6-6(b) dargestellt. Um einen von den experimentellen Bedingungen unabhängige Parameter zu erhalten, wird hier und im Folgenden das Verhältnis der Relaxationszeiten τ_c/τ_s verwendet.

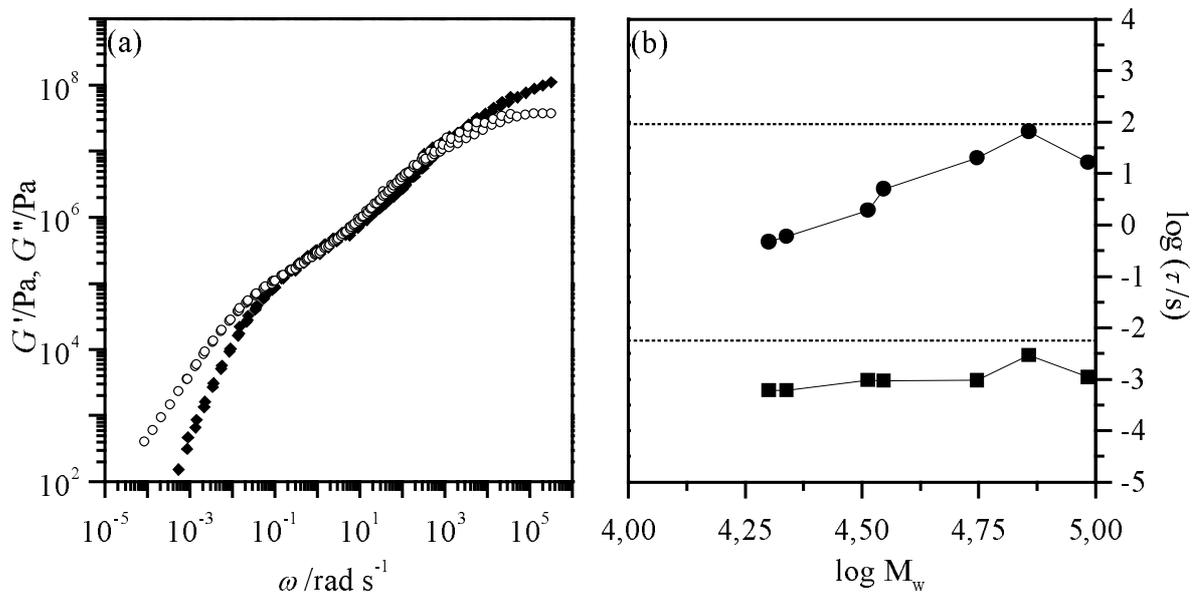


Fig. 4.6-7: (a): Dynamische Moduln G' (\blacklozenge) und G'' (\circ) von verzweigtem PMMA, Fraktion 3 als Funktion der Scherfrequenz bei einer Referenztemperatur $T_{ref} = 130$ °C. (b): Abhängigkeit der Relaxationszeit der Kette τ_c (\blacksquare) und der Segmente τ_s (\bullet) als Funktion des Molekulargewichts für alle Fraktionen. Die Relaxationszeiten des Feeds sind durch strichlierte Linien wiedergegeben.

Fig. 4.6-7(a) zeigt ein typisches viskoelastisches Spektrum von verzweigtem PMMA in der Schmelze. Im Bereich kleiner Frequenzen hängt der Verlustmodul G'' linear von der Frequenz ab, was nach der Rouse Theorie auf ein Newtonisches-Fließverhalten der Probe hindeutet. Analog zum linearen PMMA können zwei unterschiedliche Relaxationsprozesse gefunden werden, allerdings weniger deutlich ausgeprägt. Der Bereich zwischen beiden Übergängen zeigt kein Kautschukplateau – gleichbedeutend mit der Abwesenheit von Verschlaufungen. Der parallele Verlauf von G'' und G' in diesem Bereich deutet ein extrem breites internes Relaxationsspektrum an, wie für selbstähnliche Strukturen zu erwarten. Da in diesem Fall die Bestimmung der Relaxationszeiten aus dem Zusammentreffen der G'' - und G' -Abhängigkeit nicht möglich ist, wurden τ_s und τ_c aus dem Schnittpunkt der Extrapolation der Frequenzabhängigkeit bei hohen und niedrigen Frequenzen bestimmt. Die Ergebnisse für alle Fraktionen sind in Tab. 4.6-1 aufgeführt und in Fig. 4.6-7(b) als Funktion des Molekulargewichts dargestellt.

^aIm Kautschukplateau erfolgt die Verbindung der Ketten durch Verschlaufung

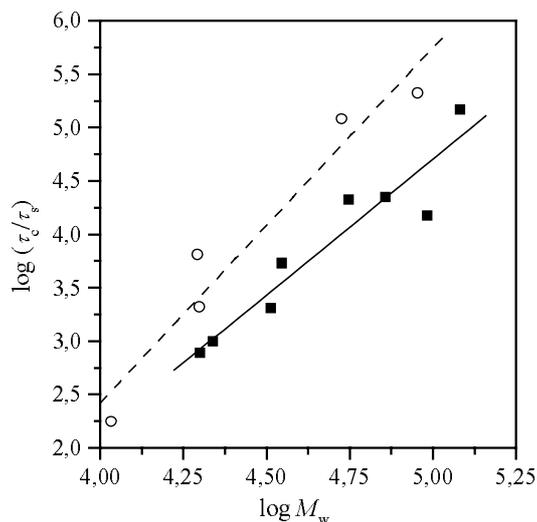


Fig. 4.6-8: Abhängigkeit der auf die Relaxationszeit der Segmente normierte Relaxationszeit der Ketten vom Molekulargewicht für lineares (○) und verzweigtes (■) PMMA

Der Vergleich der Abhängigkeit der auf die Relaxationszeit der Segmente τ_s normierte Relaxationszeit der Kette τ_c vom Molekulargewicht von linearem und verzweigtes PMMA ist in Fig. 4.6-8 dargestellt. In beiden Fällen kann das Verhalten durch ein Skalengesetz angepasst werden, allerdings mit unterschiedlichen Exponenten. So wird im Falle von linearem PMMA mit 3,32 ein charakteristischer Wert für unverzweigte Strukturen^{276,277} gefunden, während der Exponent im Falle des verzweigten PMMA mit 2,25 deutlich niedriger liegt.

Die geringe Abhängigkeit der Relaxationszeiten vom Molekulargewicht deutet auf unterschiedliche Mechanismus der Kettenbewegung von linearen und hyperverzweigten Polymeren hin. In Anlehnung an die von Uppuluri et al.¹⁹⁴ für Polyamidoamin-Dendrimere (PMAM) gefundenen Ergebnisse kann folgender, hypothetischer Mechanismus für die Bewegungen in der Schmelze postuliert werden: Die Größe der hyperverzweigten Moleküle verbietet, dass diese sich als eine einzelne kinetische Einheit mit einer definierten Relaxationszeit durch die Schmelze bewegen. Statt dessen können kleinerer Äste des Moleküls sich unabhängig voneinander bewegen und deformiert werden, was sich in der experimentell gefundenen Überlagerung vieler unterschiedlicher Relaxationszeiten niederschlägt.

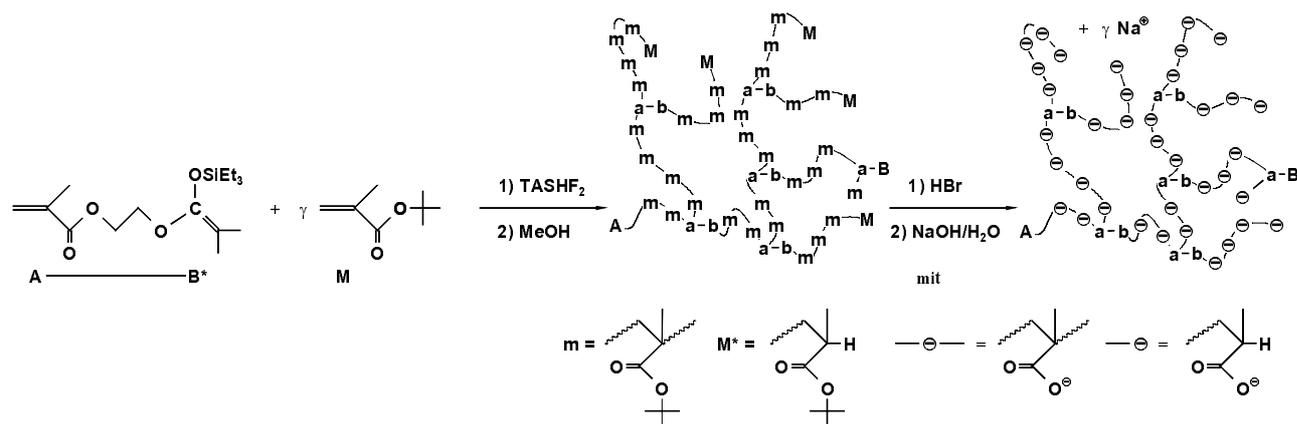
Es ist erstaunlich, dass trotz des geringen Verzweigungsgrads (vgl. Tab. 4.5-3 $\overline{DB} = 0,034$) kein Kautschukplateau gefunden wird, was auf die Abwesenheit von Verschlaufungen hindeutet. Die Eigenschaften in der Schmelze des untersuchten hyperverzweigten PMMA unterscheiden sich damit nicht wesentlich von dem Verhalten von Dendrimern.

4.7 Copolymerisation mit tert-Butylmethacrylat und Reaktion zu hyperverzweigter Methacrylsäure

4.7.1 Vorbemerkung

Das Verhalten von verzweigten Polyelektrolyten wurde bisher in der Literatur kaum beschrieben.²⁷⁸⁻²⁸¹ Dies kann verschiedene Ursachen haben: Zum einen wird das Verständnis des Verhaltens von verzweigten Polyelektrolyten durch die komplexe Theorie erschwert; zum anderen existieren wenige experimentelle Methoden, die den gezielten Einbau von Verzweigungen in das Polyelektrolyt-Molekül ermöglichen.

In den bisherigen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass die SCVCP von MTSHEMA mit MMA zu (hyper)verzweigten Polymeren führt, deren Verzweigungsgrad über das Comonomerenverhältnis kontrolliert werden kann. Aufbauend auf den Ergebnissen von Doherty und Müller¹⁷⁹, welche die mit MTS initiierte GTP von *tert*-Butylmethacrylat (*t*BMA) in THF untersuchten, sollte die SCVCP von MTSHEMA mit *t*BMA zu einem hochverzweigten Poly(*tert*-Butylmethacrylat) führen. Dieses Makromolekül ergibt nach Verseifung der *tert*-Butylgruppen²⁸² hochverzweigte Polymethacrylsäure, deren Verzweigungsgrad durch das Comonomerenverhältnis γ beeinflusst werden kann. Schema 4.7-1 zeigt die zugrundeliegende Synthesestrategie.



Schema 4.7-1: Synthesestrategie zu hyperverzweigter Polymethacrylsäure durch SCVCP von MTSHEMA mit *t*BMA

4.7.2 Selbstkondensierende Vinyl-Copolymerisation von MTSHEMA mit *t*BMA

Nach den Ergebnissen von Doherty und Müller¹⁷⁹ gelingt die GTP von *t*BMA nur unter TASHF₂-Katalyse, wobei zum Erreichen der Reaktionskontrolle das Bifluorid mehrmals nachgefüttert werden muss.

Wie in Kap. 4.5 bereits beschrieben, kann durch Veränderungen der Reaktionsführung sowohl die Molekulargewichtsverteilung als auch die Topologie verändert werden. Zur Herstellung unterschiedlicher Polymethacrylsäuren wurde die Copolymerisation mit *t*BMA bei Raumtemperatur unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Der Versuch CT11 stellt einen konventionellen Batch-Versuch dar, bei dem die Polymerisation des vorgelegte Comonomerengemisch durch Zugabe von TASHF₂ gestartet wurde. Polymer CT12 wurde durch gleichzeitiges Zutropfen der Comonomer und der Katalysatorlösung in Abwesenheit eines Kernmoleküls synthetisiert, während im Versuch CT15 MTS als monofunktionaler Initiator vorgelegt wurde, zu dem das Comonomerengemisch und die Katalysatorlösung langsam zugegeben wurden. Zur Synthese von Polymer CT16 wurde mittels SCVP von MTSHEMA in situ ein multifunktionaler Kern hergestellt (dessen Funktionalität gemäß $f = \bar{P}_n \approx 12$ beträgt, vgl. Tab. 4.7-1) zu dem sowohl das Comonomerengemisch als auch die Katalysatorlösung zugetropft wurden.

Die GPC-Eluogramme dieser Versuche sind in Fig. 4.7-1 dargestellt; die Reaktionsparameter und die aus der universellen Kalibrierung ermittelten Molekulargewichte (siehe auch folgendes Kapitel) sind in Tab. 4.7-1 aufgeführt.

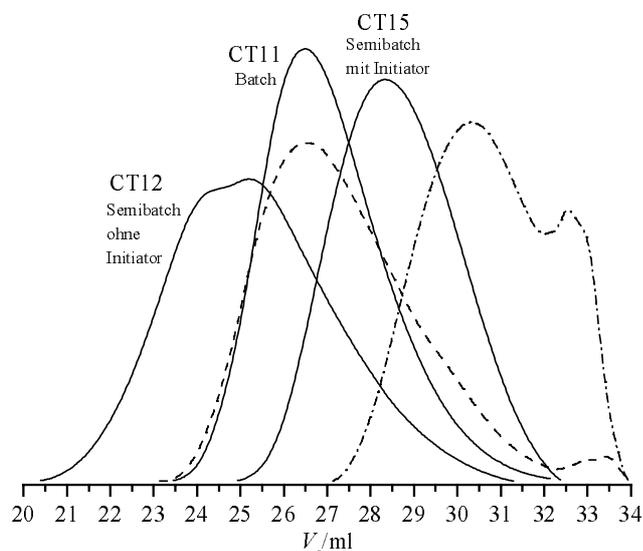


Fig. 4.7-1: Flächennormierte RI-Eluogramme der Copolymerisation von MTSHEMA mit tBMA für die in Tab. 4.7-1 aufgeführten Versuche; (- · - · -): CT16-Precursor; (- - -): CT16

Obwohl die Versuche CT12, CT15 und CT16 bei einem identischen Comonomerenverhältnis $\gamma = 25$ durchgeführt worden sind, ist die Form der Eluogramme unterschiedlich. So wird bei der langsamen Zugabe der Comonomere (CT12) ein breiter bimodaler Peak gefunden, während bei Verwendung von MTS als monofunktionale Kerneinheit, das Eluogramm monomodal bleibt.

Im Versuch CT16 weist zwar die niedermolekulare Flanke eine ähnlich Form wie der multimodale hyperverzweigte Precursor auf, doch zeigt der breite hochmolekulare Peak, dass lebendes PMTSHEMA als multifunktionaler Initiator für die Copolymerisation von MTSHEMA mit tBMA dienen kann. Aus den mit der Einwaage gewichteten Flächenverhältnisse von Precursor zu Polymer kann die Effektivität dieser Kopplung auf 95 % abgeschätzt werden.

Tab. 4.7-1: Reaktionsparameter, Molekulargewichtsverteilung und Mark-Houwink Exponenten der Copolymerisation von MTSHEMA mit tBMA unter TASHF γ -Katalyse.

Bez.	Synthese	Symbol	I / molL^{-1}	γ	χ	μ	$M_{n,\text{theo}}$	M_n UNICAL	M_w/M_n	α
CT11	Batch	□	0,12	6,6	1 600	–	–	17	2,5	0,29
CT12	Semibatch ohne Initiator	○	0,02	25	410	–	–	36 49 ^{†)}	2,7 2,0 ^{†)}	0,51
CT15	Semibatch mit Initiator	△	$8,5 \cdot 10^{-3}$	25	270	76	11	9,6	1,8	0,36
CT16P ^{*)}	hyperverzweigter Initiator	▼	0,06	–	$1,1 \cdot 10^4$	–	–	2,4	3,2	0,22
CT16	Semibatch	▽	$7,94 \cdot 10^{-3}$	25	1 300	51	7,3	13	2,8	0,47

^{*)} Precursor-Synthese;

^{†)} GPC-MALLS $dn/dc(\lambda = 633 \text{ nm}) = 0,071 \text{ mLg}^{-1}$

4.7.3 Charakterisierung der unverseiften Polymere

Die Molekulargewichtsverteilung der unverseiften Polymere wurde durch GPC-UNICAL und GPC-LS ermittelt. Die entsprechenden Mark-Houwink Auftragungen sind in Fig. 4.7-2 gezeigt; die Mittelwerte sind in Tab. 4.7-1 angegeben.

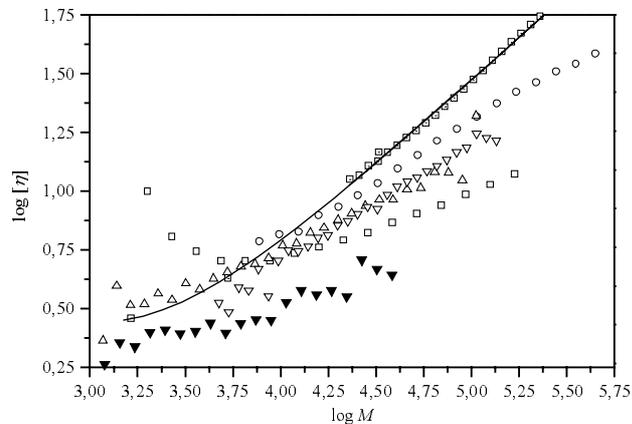


Fig. 4.7-2: Mark-Houwink Auftragung für die Copolymerisation von MSTHEMA mit tBMA, Symbole siehe Tab. 4.7-1

(—□—):intrinsische Viskosität von linearem PtBMA.

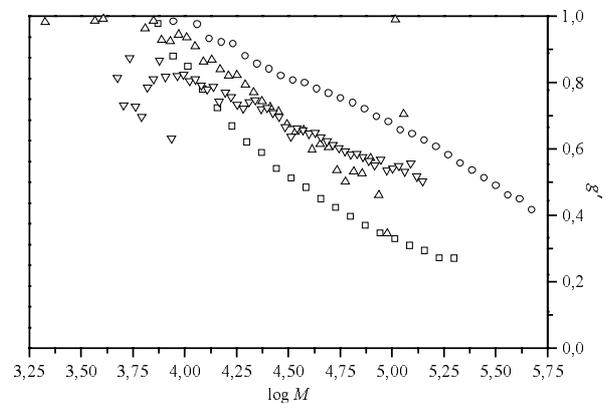


Fig. 4.7-3: Auftragung des Schrumpfungparameters der Viskosität g' als Funktion des Molekulargewichts für die Copolymerisation von MSTHEMA mit tBMA. Symbole siehe Tab. 4.7-1

Tab. 4.7-1 zeigt – analog zur Copolymerisation von MMA – dass die Gegenwart eines Kernmoleküls das Molekulargewicht und die Polydispersität des späteren Makromoleküls beeinflusst. Im Versuch CT15 gelingt diese Kontrolle weniger gut als in Kap. 4.5.3; der Vergleich mit dem Semibatch-Versuch CT12 weist eine Verringerung des Polydispersitätsindex um das Anderthalbfache aus. Durch die Verwendung von PMTSEMA als Makroinitiator wird keine gute Kontrolle der Copolymerisation erreicht; zwar ist das Massenmittel des Molekulargewichts der Probe CT16 deutlich niedriger als von CT12, jedoch unterscheiden sich beide Proben in der Polydispersität kaum voneinander.

Die Mark-Houwink Auftragungen der in Tab. 4.7-1 aufgeführten Polymere zeigt Fig. 4.7-2. Bei allen Polymeren steigt die intrinsische Viskosität weniger stark mit dem Molekulargewicht an, als für lineares P/BMA. Diese Tatsache und die in Fig. 4.7-3 gefundene Abnahme des daraus errechneten Schrumpfungparameters der Viskosität g' mit zunehmenden Molekulargewicht belegen die verzweigte Struktur der Polymere. Erstaunlich ist hierbei der Effekt der Reaktionsführung bei gegebenem γ auf das Viskositätsverhalten. So übertrifft der Mark-Houwink Exponent des durch Zutropfen der Comonomere ohne Initiator erhaltenen Polymers CT12 den des in Gegenwart von MTS hergestellten Polymers CT15 um das anderthalbfache; während bei analoger Vorgehensweise und MMA als Comonomer der Unterschied wesentlich geringer ausfällt (vgl. in Kap. 4.5.3). Eine exakte Erklärung kann im Rahmen dieser Arbeit nicht gegeben werden, die Ergebnisse von Mai¹⁷⁵, der die Gruppenübertragungs-Copolymerisation von MMA und tBMA untersuchte, deuten darauf hin, dass sich die Copolymerisationsparameter der SCVCP von MMA und tBMA deutlich unterscheiden und daher unterschiedliche in der SCVCP Molekulargewichtsverteilungen erwarten werden können.

4.7.4 Verseifung

Zur sauer katalysierte Verseifung werden typischerweise 2 g verzweigtes Poly(*tert*-butylmethacrylat) in einem Dioxan/Methanol-Gemisch gelöst, mit 10 ml Bromwasserstoffsäure (47 %) versetzt und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Die verzweigte Polymethacrylsäure wird aus Diethylether gefällt, getrocknet und in verdünnter Natronlauge gelöst. Das Natriumsalz der Polymethacrylsäure wird durch Ausfällen in Methanol und anschließende Gefriertrocknung aus Wasser als weißes Polymer gewonnen. Ausbeute: 75 %.

4.7.5 Charakterisierung durch wässrige GPC

Die Charakterisierung der verseiften Polymere erfolgte durch wässrige GPC bei einer Salzkonzentration von 0,1 mol/l NaNO₃. Die zur Auswertung benötigte universelle Kalibrationskurve basiert auf Messungen von linearen Pullulanen bei Flussraten von $\dot{V} = 0,5$ ml/min und $\dot{V} = 1$ ml/min. Man erkennt aus Fig. 4.7-4, dass bei der geringeren Flussrate speziell im niedermolekularen Bereich die bessere Trennung erreicht werden kann.

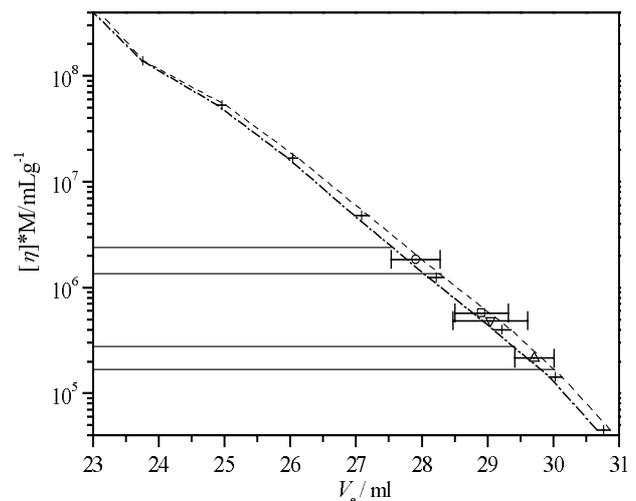


Fig. 4.7-4: Ergebnisse der wässrigen GPC-Messung. Universelle Kalibrationskurve für Pullulane (+) bei Flüssen von 1 ml/min (- · - · -) und 0,5 ml/min (- - -). Die offenen Symbole (vgl. Tab. 4.7-2) gegeben den Mittelwert des bei $\dot{V} = 1$ ml/min und $\dot{V} = 0,5$ ml/min bestimmten Peakmaximums der verzweigten Polymethacrylsäuren an.

Weiterhin sind in Fig. 4.7-4 die Peakmaxima der in Tab. 4.7-1 aufgeführten verzweigten Polymethacrylsäuren dargestellt, wobei das linke Ende des Fehlerbalkens dem Elutionsvolumen bei $\dot{V} = 1$ ml/min und das rechte Ende bei $\dot{V} = 0,5$ ml/min entspricht. Es fällt auf, dass im

Falle der verzweigten Polymere das Elutionsvolumen des Peakmaximums wesentlich stärker von der Flussrate abhängt, als bei den als Standard verwendeten Pullulanen. Zum Teil kann dieser Unterschied mit dem Polydispersitätsindex der Methacrylsäuren korreliert werden (vgl. Tab. 4.7-1 mit der Breite der Fehlerbalken in Fig. 4.7-4), jedoch legen die Unterschiede von über 20 % im $M \cdot [\eta]$ nahe, dass bei dieser Messung die Bedingungen des Größenausschluss nicht streng eingehalten werden konnten.

Da die Integrale über das RI-Signal direkt der injizierten Masse proportional sind (vgl. Kap. 3.4.2), sollte im Falle einer GPC-Trennung die Fläche unter dem RI-Signal unabhängig von der verwendeten Flussrate sein. Das Ergebnis des Vergleichs der Integrale über das RI-Signal bei verschiedenen Flussraten zeigt Tab. 4.7-2; hierbei ist zur Abschätzung der Fehlerbreite auch die Reproduzierbarkeit einer Wiederholungsmessung bei $\dot{V} = 0,5$ ml/min aufgeführt.

Tab. 4.7-2: Flussabhängigkeit des Integrals über das RI-Signal in der wässrigen GPC. Δ gibt die Standardabweichung zur Messung1 bei $\dot{V} = 0,5$ ml/min in Prozent an.

Probe	Symbol	$\dot{V} = 0,5$ ml/min		$\dot{V} = 1$ ml/min
		Fläche	$\Delta / \%$	$\Delta / \%$
CT11	□	3,43	1,8	+28,5
CT12	○	4,51	3,8	+23,2
CT15	△	6,06	2,5	+ 1,8
CT16	▽	3,49	20,5	+28,3

Nach Tab. 4.7-2 treten bei einer Flussrate von $\dot{V} = 0,5$ ml/min in der Fläche über das RI-Signal zwischen den Wiederholungsmessungen nur geringe Abweichungen auf. Vergleicht man die Flächen unter den Peaks bei verschiedenen Flussraten miteinander, so werden bei höherer Flussrate (bis auf einen Ausreißer) Signale mit größerer Fläche (gleichbedeutend mit einer größeren eluierten Masse) detektiert. Dieser Effekt, der auch von Held²⁸³ im Falle von GPC-Viskositätskopplung von Acrylsäuresternpolymeren gefunden werden konnte, deutet ein Versagen der GPC-Trennung im Falle verzweigter Polyelektrolyte an. Über dessen Ursachen kann aufgrund der geringen Anzahl an zur Verfügung stehenden Daten nur spekuliert werden; so werden in der Literatur für vergleichbare Fälle^{283,284} Absorption des Analyten am Säulenmaterial oder die Bildung von Aggregaten diskutiert.

Nach Kap. 3.4.3.2 muss bei der Bestimmung der Molekulargewichte durch universelle Kalibrierung die Auftrennung der Probe in monodisperse Fraktion gewährleistet und die Bestimmung der intrinsischen Viskosität möglich sein. Die Ergebnisse von Tab. 4.7-2 zeigen, dass diese Bedingungen hier nicht erfüllt werden können, da das Integral über das RI-Signal eine Funktion der Flussrate darstellt und so die zur Berechnung der intrinsischen Viskosität benötigte Konzentration nicht bestimmt werden kann. Den Vergleich der aus den Ergebnissen der organischen GPC (vgl. Tab. 4.7-1) berechneten Molekulargewichte mit den bei unterschiedlichen Flussraten der wässrigen GPC erhaltenen Molekulargewichten zeigt Tab. 4.7-3.

Tab. 4.7-3: Vergleich der aus den Ergebnissen von Tab. 4.7-1 berechneten und den aus universeller Kalibration erhaltenen Molekulargewichten von verzweigter Polymethacrylsäure.

Probe	berechnet		$\dot{V} = 0,5$ ml/min		$\dot{V} = 1,0$ ml/min	
	M_n	M_w	M_n	M_w	M_n	M_w
CT11	14 100	35 200	23 500	61 500	56 400	83 400
CT12	28 100	75 900	31 800	81 000	61 100	130 100
CT15	7 500	13 500	13 700	20 100	25 100	33 400
CT16	10 100	28 400	14 300	33 200	35 300	56 200

Tab. 4.7-3 unterstreicht, dass die aus der wässrigen GPC ermittelten Molekulargewichte bestenfalls eine grobe Abschätzung der Realität darstellen. Während bei einer Flussrate von $\dot{V} = 0,5$ ml/min eine ungefähre Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Molekulargewichte gefunden wird, übersteigen die bei höherem Fluss ermittelten Werte sogar Molekulargewichte der unverseiften Proben.

4.7.6 Zusammenfassung

Nach den Ergebnissen dieses Kapitels können hochverzweigte Polymethacrylsäuren durch Copolymerisation von MTSHEMA mit *t*BMA und anschließender sauer katalysierter Verseifung hergestellt werden. Die Ergebnisse GPC-Viskositätskopplung der unverseiften Poly-*tert*-Butylmethacrylate zeigen, dass – analog der Copolymerisation mit MMA – die Architektur durch die Art der Reaktionsführung stark variiert werden kann. Eine entsprechende Charakterisierung der verseiften Polymethacrylsäuren durch GPC-Viskositätskopplung im wässrigen Medium gelang nur bedingt, da die durch den RI detektierte Konzentration von der Flussrate abhängt. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die zur GPC-Messung gewählten Bedingungen nicht optimal waren; eine Optimierung konnte im Rahmen der Arbeit nicht mehr angegangen werden.

5 Ausblick

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die nucleophil katalysierte SCVP von MTSHEMA und SCVCP mit MMA einen bequemen Zugang zu hoch- und hyperverzweigten Methacrylaten bietet, deren Viskositätseigenschaften sich wesentlich von linearem PMMA unterscheiden. Dieses Polymerisationssystem zeigt damit sowohl bei theoretischen Untersuchungen als auch bei der praktischen Anwendungen Zukunftsperspektiven. Es können nicht nur hoch- und hyperverzweigte Methacrylate hergestellt werden, man erhält weiterhin die Möglichkeit den Verzweigungsgrad und die Eigenschaften der synthetisierten Polymere gezielt zu beeinflussen.

Die kinetischen Untersuchungen speziell zur SCVCP mit nicht identischer Reaktivität stehen noch am Anfang. Insbesondere wird das Verständnis des Einfluss der unterschiedlichen Reaktivitäten der aktiven Zentren auf die Kinetik, Molekulargewichtsverteilung und den Verzweigungsgrad durch die große Anzahl untereinander gekoppelter Parameter erschwert. Es bleibt zu hoffen, dass durch die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse zumindestens einige Zusammenhänge qualitativ gedeutet werden konnten.

Ein weiterer wichtiger Aspekt zukünftiger Untersuchungen kann sich besonders mit der Erhöhung des Verzweigungsgrads beschäftigen, was den Weg zum Einsatz hyperverzweigter Polymere anstelle von Dendrimeren ebnet. Entsprechende Forschungen müssten zum Einen die gezielten Beeinflussung der Reaktivität der aktiven Zentren und zum Anderen das Zurückdrängen von Nebenreaktionen zu Ziel haben.

Insbesondere die Möglichkeit, durch die SCVCP hochverzweigte Polyelektrolyte herzustellen, birgt ein enormes Entwicklungspotenzial. Hier konnten bisher nur orientierende Versuche durchgeführt werden, systematische Untersuchungen dieses attraktiven Forschungsgebiet stellen Herausforderungen dar, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr angegangen werden konnten.

6 Literatur

- 1) T. Zincke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **2**, 737 (1869)
- 2) H. G. Elias, "Makromoleküle. Band 1. Grundlagen. Struktur - Synthese - Eigenschaften", 5., völlig neubearbeitete Auflage, Hüthing & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York, 1990
- 3) J. M. DeSimone, *Science* **269**, 1060 (1995)
- 4) Y. Gnanou, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C36**, 77 (1996)
- 5) J. R. Schaefgen, P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2709 (1948)
- 6) M. Morton, T. E. Helminiak, S. D. Gadkary, F. J. Bueche, *J Polym. Sci.* **57**, 471 (1962)
- 7) J. E. L. Roovers, S. Bywater, *Macromolecules* **5**, 385 (1972)
- 8) N. Hadjichristidis, L. J. Fetters, *Macromolecules* **13**, 1914 (1980)
- 9) J. Roovers, L.-L. Zhou, P. M. Toporowski, M. van der Zwan, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **26**, 4324 (1993)
- 10) S. Bywater, *Adv. Polym. Sci.* **30**, 89 (1979)
- 11) K. Matyjaszewski, P. J. Miller, J. Pyun, G. Kickelbick, S. Diamanti, *Macromolecules* **32**, 6526 (1999)
- 12) S. Angot, K. S. Murthy, D. Taton, Y. Gnanou, *Macromolecules* **31**, 7218 (1998)
- 13) G. D. Andrews, L. R. Melby, "New Monomers and Polymers", B. M. Culbertson and C. U. J. Pittman Eds., Plenum, New York, 1984, S. 357
- 14) T. Q. Nguyen, H. H. Kausch, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **6**, 391 (1985)
- 15) K. Hatada, T. Nishiura, T. Kitayama, M. Tsubota, *Polymer Bull.* **36**, 399 (1996)
- 16) J. Ueda, M. Matsuyama, M. Kamigaito, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **31**, 557 (1998)
- 17) N. Hadjichristidis, *J. Polym. Sci., Part A.* **37**, 857 (1999)
- 18) N. Hadjichristidis, S. Pispas, M. Pitsikalis, H. Iatrou, C. Vlahos, *Adv. Polym. Sci.* **142**, 71 (1999)
- 19) R. Knischka, P. J. Lutz, *Macromolecules* **33**, 315 (2000)
- 20) G. O. Schulz, R. Milkovich, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **22(7)**, 1633 (1984)
- 21) G. O. Schulz, R. Milkovich, *J. Appl. Polym. Sci.* **27**, 4773 (1982)
- 22) A. D. Jenkins, E. Tsartolia, D. R. M. Walton, J. Horska-Jenkins, P. Kratochvil, J. Stejskaj, *Makromol. Chem.* **191**, 2511 (1990)
- 23) M. Gauthier, M. Möller, *Macromolecules* **24**, 4548 (1991)
- 24) M. Gauthier, M. Möller, W. Burchard, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **34**, 60 (1993)
- 25) M. Gauthier, M. Möller, W. Burchard, *Macromol. Symp.* **77**, 43 (1994)
- 26) M. Gauthier, L. Tichagwa, J. S. Downey, S. Gao, *Macromolecules* **29**, 519 (1996)
- 27) S. S. Sheiko, M. Gauthier, M. Möller, *Macromolecules* **30**, 2343 (1997)
- 28) M. A. Hempenius, W. Michelberger, M. Möller, *Macromolecules* **30**, 5602 (1997)
- 29) M. Gauthier, W. Li, L. Tichagwa, *Polymer* **38**, 6363 (1997)
- 30) D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **17**, 117 (1985)
- 31) D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **29**, 138 (1990)
- 32) C. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1010 (1990)
- 33) C. J. F. Hawker, J.M.J., *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7638 (1990)
- 34) J. Issberner, R. Moors, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **106**, 2507 (1994)
- 35) J. M. J. Fréchet, *Science* **263**, 1710 (1994)

- 36) B. I. Voit, *Acta Polym.* **46**, 87 (1995)
- 37) G. R. Newkome, N. Moorefield, F. Vögtle, "*Dendritic Molecules*", VCH, Weinheim, New York, 1996
- 38) H. Frey, K. Lorenz, C. Lach, *Chemie in unserer Zeit* **30**, 75-85 (1996)
- 39) F. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.* **97**, 1681 (1997)
- 40) S. Erlander, D. French, *J. Appl. Polym. Sci.* **20**, 7 (1956)
- 41) W. Burchard, I. Kratz, Pfannemüller, *Makromol. Chem.* **150**, 63 (1971)
- 42) G. Galinski, W. Burchard, *Macromolecules* **30**, 4445 (1997)
- 43) C. E. Ioan, T. Aberle, W. Burchard, *Macromolecules* **32**, 7444 (1999)
- 44) G. V. Schulz, *Z. Phys. Chem., Abt. B* **44**, 22 (1939)
- 45) P. J. Flory, "*Principles of Polymer Chemistry*", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953, SS. 361-370
- 46) B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **17**, 1301 (1949)
- 47) M. Gordon, G. N. Malcolm, *Proc. R. Soc., London, Ser. A* **295**, 29 (1966)
- 48) G. R. Dobson, M. Gordon, *J. Chem. Phys.* **43**, 705 (1965)
- 49) K. Dušek, *Makromol. Chem., Suppl.* **2**, 35 (1979)
- 50) W. Burchard, *Adv. Polym. Sci.* **48**, 4 (1983)
- 51) I. J. Good, *Proc. R. Soc., London, Ser. A* **272**, 54 (1963)
- 52) D. A. Tomalia, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **101**, 243 (1996)
- 53) E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis*, 155 (1978)
- 54) N. Moszner, T. Völkel, V. Rheinberger, *Macromol. Chem. Phys.*, 621 (1996)
- 55) J. F. G. A. Jansen, E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Science* **266**, 1226 (1994)
- 56) J. F. G. A. Jansen, E. W. Meijer, E. M. M. de Brabander-van den Berg, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 4417 (1995)
- 57) G. R. Newkome, C. D. Weis, Moorefield, C.N., I. Weis, *Macromolecules* **30**, 2300 (1997)
- 58) R. Dagani, *Chemical & Engineering News*, 30 (1996)
- 59) C. Valério, J.-L. Fillaut, J. Ruiz, J. Guittard, J.-C. Blais, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 2588 (1997)
- 60) J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, I. Gitsov, J. W. Leon, *J. Macromol. Sci., Chem. Pure Appl. Chem.* **A33**, 1399 (1996)
- 61) C. J. Hawker, R. Lee, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4583 (1991)
- 62) Y. H. Kim, *Macromol. Symp.* **77**, 21 (1994)
- 63) D. Hölter, A. Burgath, H. Frey, *Acta Polym.* **48**, 30 (1997)
- 64) D. Yan, A. H. E. Müller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **30**, 7024 (1997)
- 65) K. L. Wooley, C. J. Hawker, R. Lee, J. M. J. Fréchet, *Polym. J.* **26**, 187 (1994)
- 66) L. J. Hobson, W. J. Feast, *Chem. Commun.*, 2067 (1997)
- 67) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2718 (1953)
- 68) C. Märker, *Zeitschrift f. Ch.* **8**, 225 (1865)
- 69) Friedel, Crafts, *Bull. Soc. Chim. France* **43**, 53 (1885)
- 70) DR Pat. 280595, Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. (1914)
- 71) DR Pat. 280377, Badische Anilin und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. (1915)
- 72) DR Pat. 416904, Farbwerke, vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. (1925)
- 73) A. S. Baker, D. J. Walbridge, US Pat. 3,669,939, Imperial Chemical Industries Limited, London, England (1972)

- 74) Y. H. Kim, O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 4592 (1990)
- 75) Y. H. Kim, O. W. Webster, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **29(2)**, 310 (1988)
- 76) Y. H. Kim, O. W. Webster, *Macromolecules* **25**, 5561 (1992)
- 77) M. Johansson, E. Malmström, A. Hult, *Trends Polym. Sci* **4**, 398 (1996)
- 78) J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, "Synthesis and Properties of Dendrimers and Hyperbranched Polymers" in: "Comprehensive Polymer Science", Vol. 2nd Supplement, G. Allen, S. L. Aggarwal and S. Russo Eds., Pergamon, Oxford, 1996, S. 71
- 79) W. Devonport, C. J. Hawker, *Polymer News* **21**, 370 (1996)
- 80) E. Malmström, A. Hult, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C37**, 555 (1997)
- 81) Y. H. Kim, *J. Polym. Sci., Part A* **36**, 1685 (1998)
- 82) Y. H. Kim, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **80(1)**, 61 (1999)
- 83) C. J. Hawker, *Adv. Polym. Sci.* **147**, 114 (1999)
- 84) A. Hult, M. Johansson, E. Malmström, *Adv. Polym. Sci.* **143**, 1 (1999)
- 85) S. Aoshima, J. M. J. Fréchet, R. B. Grubbs, M. Henmi, L. Leduc, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **36**, 531 (1995)
- 86) J. M. J. Fréchet, M. Henmi, I. Gitsov, S. Aoshima, M. R. Leduc, R. B. Grubbs, *Science* **269**, 1080 (1995)
- 87) J. M. J. Fréchet, S. Aoshima, US Pat. 5,587,446, Cornell Research Foundation, Inc. (1996)
- 88) J. P. Kennedy, K. C. Frisch, US Pat. 4,327,201, The University of Akron (1982)
- 89) O. Nuyken, F. Gruber, S. D. Pask, A. Riederer, M. Walter, *Makromol. Chem.* **194**, 3415 (1993)
- 90) A. H. E. Müller, D. Yan, M. Wulkow, *Macromolecules* **30**, 7015 (1997)
- 91) S. A. Bruno, US Pat. 5,332,852, du Pont de Nemours, E. I. and Company (1994)
- 92) K. Sakamoto, T. Aimiya, M. Kira, *Chem. Lett.*, 1245 (1997)
- 93) P. F. W. Simon, Diplomarbeit, Universität Mainz, 1996
- 94) P. F. W. Simon, W. Radke, A. H. E. Müller, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **38(1)**, 498 (1997)
- 95) P. F. W. Simon, W. Radke, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **18**, 865 (1997)
- 96) P. F. W. Simon, W. Radke, D. Yan, A. H. E. Müller, K. Matyjaszewski, *Polym. Mat. Sci. Eng.* **77**, 212 (1997)
- 97) O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5706 (1983)
- 98) O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. RajanBabu, *J. Macromol. Sci., Chem.* **A21**, 943 (1984)
- 99) W. R. Hertler, T. V. RajanBabu, D. W. Ovenall, G. S. Reddy, D. Y. Sogah, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 5841 (1988)
- 100) I. B. Dicker, G. M. Cohen, W. B. Farnham, W. R. Hertler, E. D. Laganis, D. Y. Sogah, *Macromolecules* **23**, 4034 (1990)
- 101) O. W. Webster, *Science* **251**, 887 (1991)
- 102) O. W. Webster, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **80(1)**, 281 (1999)
- 103) S. G. Gaynor, S. Edelman, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **29**, 1079 (1996)
- 104) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, R. B. Grubbs, J. Dao, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 10763-10764 (1995)
- 105) K. Matyjaszewski, S. G. Gaynor, A. Kulfan, M. Podwika, *Macromolecules* **30**, 5192 (1997)
- 106) K. Matyjaszewski, S. C. Gaynor, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **30**, 7034 (1997)
- 107) K. Matyjaszewski, S. G. Gaynor, *Macromolecules* **30**, 7042 (1997)
- 108) M. W. Weimer, J. M. J. Fréchet, I. Gitsov, *J. Polym. Sci., Part A* **36**, 955 (1998)

- 109) K. Matyjaszewski, J. Pyun, S. C. Gaynor, *Macromol. Rapid Commun.* **19**, 665 (1998)
- 110) X. Zhang, W. Lui, Y. Chen, A. Gong, C. Chen, F. Xi, *Polym. Bull.* **43**, 2934 (1999)
- 111) H. T. Chang, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 2313 (1999)
- 112) A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **32**, 4240 (1999)
- 113) A. Sunder, H. Frey, R. Mülhaupt, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **80(1)**, 203 (1999)
- 114) A. Sunder, M. Krämer, R. Hanselmann, R. Mülhaupt, H. Frey, *Angew. Chem.* **111**, 3758 (1999)
- 115) W. Burchard, *Adv. Polym. Sci.* **143**, 113 (1999)
- 116) H. Frey, D. Hölter, *Acta Polym.* **50**, 67 (1999)
- 117) G. I. Litvinenko, P. F. W. Simon, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **32**, 2410 (1999)
- 118) J. M. J. Fréchet, S. Aoshima, US Pat. 5,663,260, Cornell Research Foundation, Inc. (1997)
- 119) J. E. Puskas, M. Grasmüller, *Macromol. Symp.* **132**, 117-126 (1998)
- 120) M. Grasmüller, Dissertation, Technische Universität München, München, 1998
- 121) A. Sunder, R. Mülhaupt, H. Frey, *Macromolecules* **33**, 309 (2000)
- 122) C. Jackson, Y.-J. Chen, J. W. Mays, *J. Appl. Polym. Sci.* **59**, 179 (1996)
- 123) D. P. Gates, S. A. Svejda, E. Oñate, C. M. Killian, L. K. Johnson, P. S. White, M. Brookhart, *Macromolecules* **33** (2000)
- 124) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 6414 (1995)
- 125) L. Izzo, L. Caporaso, G. Senatore, L. Oliva, *Macromolecules* **32**, 6913 (1999)
- 126) B. Hazer, *Macromol. Rep. A28 (Suppl.1)*, 47 (1991)
- 127) B. Hazer, *Makromol. Chem.* **193**, 1081 (1992)
- 128) A. Baskan, S. Denizligil, Y. Yagci, *Polym. Bull.* **36**, 27 (1996)
- 129) G. Cheng, P. F. W. Simon, M. Hartenstein, A. H. E. Müller, *Macromol. Rapid Commun.*, accepted (2000)
- 130) P. F. W. Simon, A. H. E. Müller, *Macromol. Theory Simul.* accepted (2000)
- 131) S. Choi, R. M. Briber, B. J. Bauer, A. Topp, M. Gauthier, L. Tichagwa, *Macromolecules* **32**, 7879 (1999)
- 132) U. Beginn, C. Drohmann, M. Möller, *Macromolecules* **30**, 4112 (1997)
- 133) D. Hölter, H. Frey, *Acta Polym.* **48**, 298 (1997)
- 134) W. Radke, G. I. Litvinenko, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **31**, 239 (1998)
- 135) R. Hanselmann, D. Hölter, H. Frey, *Macromolecules* **31**, 3790 (1998)
- 136) G. V. Schulz, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **B43**, 25 (1939)
- 137) G. I. Litvinenko, P. F. W. Simon, A. H. E. Müller, *submitted to Macromolecules*
- 138) L. Gold, *J. Chem. Phys.* **28**, 91 (1958)
- 139) K. Matyjaszewski, A. H. E. Müller, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **38(1)**, 6 (1997)
- 140) M. Szwarc, *Nature (London)* **178**, 1168 (1956)
- 141) M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2656 (1956)
- 142) O. W. Webster, W. B. Farnham, D. Y. Sogah, E. P. O. Pat. EP Pat. 68,887, E. I. du Pont de Nemours & Co. (1983)
- 143) W. B. Farnham, D. Y. Sogah, US Pat. 4,414,372, E. I. du Pont de Nemours & Co. (1983)
- 144) O. W. Webster, US Pat. 4,417,034, E. I. du Pont de Nemours & Co. (1983)
- 145) W. B. Farnham, D. Y. Sogah, US Pat. 4,524,196, E. I. du Pont de Nemours & Co. (1985)
- 146) K. Steinbrecht, Dissertation, Gesamthochschule Essen, 1988

- 147) F. Bandermann, K. Steinbrecht, R. Witkowski, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **29(2)**, 97 (1988)
- 148) H.-S. Yu, W.-J. Choi, K.-T. Lim, S.-K. Choi, *Macromolecules* **21**, 2893 (1988)
- 149) K. Narasaka, K. Soai, Y. Aikawa, T. Mukaiyama, *Bull Chem. Soc. Jpn* **49**, 779 (1976)
- 150) K. Narasaka, K. Soai, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.*, 1223 (1974)
- 151) W. R. Hertler, D. Y. Sogah, O. W. Webster, B. M. Trost, *Macromolecules* **17**, 1415 (1984)
- 152) M. T. Reetz, R. Ostarek, K. E. Piejko, D. Arlt, B. Bömer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 1108 (1986)
- 153) F. Bandermann, R. Witkowski, *Makromol. Chem.* **187**, 2691 (1986)
- 154) A. D. Jenkins, *Polymer Bull. (Berlin)* **20**, 243 (1988)
- 155) J. J. Kozakiewicz, N. S. Kurose, D. R. Draney, S. Y. Huang, J. Falzone, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **28(2)**, 347 (1987)
- 156) W. B. Farnham, D. Y. Sogah, W. J. Middleton, Eur. Pat. Appl. EP Pat. 121,439, E. I. du Pont de Nemours & Co. (1983)
- 157) W. B. Farnham, W. J. Middleton, D. Y. Sogah, US Pat. 4,598,161, E. I. du Pont de Nemours & Co. (1986)
- 158) W. B. Farnham, D. Y. Sogah, W. J. Middleton, E.P.O. Pat. EP Pat. 184863 A2, E. I. du Pont de Nemours & Co. (1986)
- 159) I. B. Dicker, W. B. Farnham, W. R. Hertler, E. D. Laganis, D. Y. Sogah, T. W. Del Pesco, P. H. Fitzgerald, US Pat. US 4,588,795, E. I. du Pont de Nemours & Co. (1986)
- 160) D. Y. Sogah, W. B. Farnham, "Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry" in: "Chemistry of Functional Groups", Wiley, New York, 1986, S. 219
- 161) W. B. Farnham, D. Y. Sogah, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **27(1)**, 167 (1986)
- 162) J. C. Martin, E. F. Perozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3155 (1974)
- 163) W. B. Farnham, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4608 (1981)
- 164) D. A. Dixon, W. B. Farnham: "Abstracts of papers, 193rd ACS national meeting", Denver, Colorado, 1987, SS. Inor,348
- 165) D. A. Dixon, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **58**, 590 (1988)
- 166) P. M. Mai, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **8**, 99 (1987)
- 167) P. M. Mai, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **8**, 247 (1987)
- 168) A. H. E. Müller, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **32**, 87 (1990)
- 169) M. A. Müller, M. Stickler, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **7**, 575 (1986)
- 170) R. P. Quirk, G. P. Bidinger, *Polymer Bull. (Berlin)* **22**, 63 (1989)
- 171) R. Noyori, I. Nishida, J. Sakata, M. Nishizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1223 (1980)
- 172) A. H. E. Müller, Habilitationsschrift, Universität Mainz, 1990
- 173) W. R. Hertler, *Macromolecules* **20**, 2976 (1987)
- 174) E. Nakamura, K. Hashimoto, I. Kuwajima, *Tetrahedron Lett.* **24**, 2079 (1978)
- 175) P. M. Mai, Dissertation, Universität Mainz, 1990
- 176) R. P. Quirk, J. Ren, *Macromolecules* **25**, 6612-6620 (1992)
- 177) O. W. Webster, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **70/71**, 75-81 (1993)
- 178) A. H. E. Müller, *Macromolecules* **27**, 1685 (1994)
- 179) M. A. Doherty, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem.* **190**, 527 (1989)
- 180) W. J. Brittain, I. B. Dicker, *Macromolecules* **22**, 1054 (1989)
- 181) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1561 (1940)
- 182) F. Gores, unpublished results

- 183) P. J. Flory, T. G. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1904 (1951)
- 184) M. Wintermantel, M. Schmidt, A. Becker, R. Dorn, A. Kühn, R. Lösch, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **40**, 331 (1992)
- 185) A. Blumen, H. Schnörer, *Angew. Chem.* **102**, 158-170 (1990)
- 186) P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.* **21**, 1272 (1953)
- 187) D. H. King, D. F. James, *J. Chem. Phys.* **78**, 7473 (1983)
- 188) P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.* **55**, 572 (1971)
- 189) M. Doi, S. F. Edwards, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **74**, 1789 (1978)
- 190) M. Doi, S. F. Edwards, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **74**, 1802 (1978)
- 191) M. Doi, S. F. Edwards, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **74**, 1818 (1978)
- 192) M. Doi, S. F. Edwards, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **75**, 38 (1979)
- 193) S. Uppuluri, S. E. Keinath, D. A. Tomalia, P. R. Dvornic, *Macromolecules* **31**, 4498 (1998)
- 194) S. Uppuluri, F. A. Morrison, P. R. Dvornic, *Macromolecules* **33**, 2551 (2000)
- 195) C. J. Hawker, P. J. Farrington, M. E. Mackay, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **117**, 4409 (1995)
- 196) C. Cai, Z. Y. Chen, *Macromolecules* **31**, 6393 (1998)
- 197) P. J. Farrington, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, M. E. Mackay, *Macromolecules* **31**, 5043 (1998)
- 198) S. Jahromi, J. H. M. Palmen, P. A. M. Steeman, *Macromolecules* **33**, 577 (2000)
- 199) C. M. Nunez, B. S. Chiou, A. L. Andradý, S. A. Khan, *Macromolecules* **33**, 1720 (2000)
- 200) P. Debye, E. Hückel, *Phys. Z.* **24**, 185 (1923)
- 201) M. Le Bret, B. H. Zimm, *Biopolymer* **23**, 271 (1984)
- 202) G. S. Manning, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **23**, 117 (1972)
- 203) J. Skolnick, M. Fixman, *Macromolecules* **10**, 944 (1977)
- 204) T. Odijk, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **15**, 477 (1977)
- 205) O. Kratky, G. Porod, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **68**, 1106 (1949)
- 206) H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Kötz, B. Philipp, C. Seidel, D. Stscherbina, "Polyelectrolytes: Formation, Characterization and Application", Hanser Verlag, München, 1994
- 207) J. Cohen, Z. Priel, Y. Rabin, *J. Phys. Chem.* **88**, 7111 (1988)
- 208) I. Noda, T. Horikawa, T. Kato, T. Fujimoto, M. Nagasawa, *Macromolecules* **3**, 795 (1970)
- 209) R. Brüßau, N. Goetz, W. Mächtle, J. Stölting, *Tenside Surf. Det.* **28**, 396 (1991)
- 210) I. Ojima, M. Kumagai, *J. Organomet. Chem.* **111**, 43 (1976)
- 211) P. M. Mai, Diplomarbeit, Universität Mainz, 1985
- 212) D. Y. Sogah, W. R. Hertler, O. W. Webster, G. M. Cohen, *Macromolecules* **20**, 1473 (1987)
- 213) I. B. Dicker, W. R. Hertler, G. M. Cohen, W. B. Farnham, E. Del Laganis, D. Y. Sogah, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **28**(1), 106 (1987)
- 214) W. J. Middleton, US Pat. 3,940,402,, E. I. du Pont de Nemours & Co. (1976)
- 215) W. J. Middleton, *Organic Synthesis* **64**, 221 (1985)
- 216) J. M. Catala, M. Clauss, *Makromol. Chem.* **193**, 2199 (1992)
- 217) R. J. Weagley, H. W. Gibson, *Synthesis*, 552 (1986)
- 218) L. Lochmann, M. Rodová, J. Petránek, D. Lím, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **12**, 2295 (1974)
- 219) D. Doskocilová, B. Schneider, J. Stoker, S. Sevcik, M. Prádný, L. Lochmann, *Makromol. Chem* **186**, 1905 (1985)

- 220) L. Lochmann, J. Trekoval, *Makromol. Chem.* **183**, 1361 (1982)
- 221) H. J. Adler, L. Lochmann, S. Pokorny, W. Berger, J. Trekoval, *Makromol. Chem.* **183**, 2901 (1982)
- 222) M. Stickler, Dissertation, Universität Mainz, 1977
- 223) P. Kilz, A. H. E. Müller, *unpublished results*
- 224) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, "*Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*", 5., überarb. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1995, S. 364
- 225) W. W. Yau, *Chemtracts, Macromol. Chem.* **1**, 1 (1990)
- 226) C. Jackson, H. G. Barth, W. W. Yau, *Proceedings, Waters Intl. GPC Symposium* (1991)
- 227) R. A. Sanayei, K. G. Suddaby, K. F. O'Driscoll, *Makromol. Chem.* **194**, 1965 (1993)
- 228) C. Jackson, *J. Chrom.* **662**, 1 (1994)
- 229) M. D. Zammit, T. D. Davis, *Polymer* **38**, 4455 (1997)
- 230) E. Bergstrand, "*Grundlagen der Optik*" in: "*Handbuch der Physik*", Vol. XXIV, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1956, S. 37
- 231) E. E. Bell, "*Licht und Materie Ia*" in: "*Handbuch der Physik*", Vol. XXV/2a, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1967
- 232) M. Born, "*Optik*", 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1972
- 233) M. A. Haney, *American Laboratory* **17**, 41 (1985)
- 234) M. A. Haney, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 3037 (1985)
- 235) M. A. Haney, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 3023 (1985)
- 236) W. Radke, Dissertation, Universität Mainz, Mainz, 1996
- 237) H. Benoît, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Decker, J. G. Zilliox, *J. Chem. Phys.* **63**, 1507 (1966)
- 238) R. A. Sanayei, K. G. Suddaby, A. Rudin, *Makromol. Chem.* **194**, 1953 (1993)
- 239) P. J. Wyatt, *Anal. Chim. Acta* **272**, 1 (1993)
- 240) B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **13**, 141 (1945)
- 241) B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **16**, 1093 (1948)
- 242) P. Kratochvil, "*Classical Light Scattering from Polymer solutions*", Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1987
- 243) B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **16**, 1099 (1948)
- 244) P. J. Wyatt, *J. Chrom. A* **648**, 27 (1993)
- 245) D. W. Shortt, *J. Chrom. A* **686**, 11 (1994)
- 246) W. Radke, P. F. W. Simon, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **29**, 4926 (1996)
- 247) W. Radke, A. H. E. Müller, "*Strategies in Size-Exclusion Chromatography*", P. Dubin and M. Potschka Eds., ACS Symp. Ser. 635, 1996, S. 2
- 248) F. Gores, A. H. E. Müller, *unpublished results*
- 249) K. Dušek, J. Šomvárský, M. Smrcková, W. J. Simonsick, L. Wilczeck, *Polym. Bull.* **42**, 489 (1999)
- 250) K. Dušek, J. Šomvárský, M. Smrcková, W. J. Simonsick, L. Wilczek, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **80(1)** (1999)
- 251) D. Yan, Z. Zhou, *Macromolecules* **32**, 819 (1999)
- 252) F. Chu, C. J. Hawker, P. J. Pomery, D. J. T. Hill, *J. Polym. Sci., Part A* **35**, 1627 (1997)
- 253) V. Percec, P. Chu, M. Kawasumi, *Macromolecules* **27**, 4441 (1994)
- 254) B. H. Zimm, R. W. Kilb, *J. Polym. Sci.* **37**, 19 (1959)
- 255) W. E. Goode, F. H. Owens, W. L. Myers, *J. Polym. Sci.* **47**, 75 (1960)
- 256) L. Vancea, S. Bywater, *Macromolecules* **14**, 1776 (1981)

- 257) R. C. Ferguson, D. W. Ovenall, *Macromolecules* **20**, 1245 (1987)
- 258) D. Kunkel, Dissertation, Universität Mainz, 1992
- 259) T. Konishi, Y. Tamai, M. Fuji, Y. Einaga, H. Yamakawa, *Polym. J.* **21**, 329 (1989)
- 260) R. C. Ferguson, D. W. Ovenall, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **26(1)**, 182 (1985)
- 261) W. H. Stockmeyer, M. Fixman, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **57**, 334 (1953)
- 262) J. G. Kirkwood, Risemann, J., *J. Chem. Phys.* **16**, 565 (1948)
- 263) A. Möck, A. Burgath, R. Hanselmann, H. Frey, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **80(1)**, 173 (1999)
- 264) A. Sunder, M.-F. Quincy, R. Mülhaupt, H. Frey, *Angew. Chem.* **111**, 3107 (1999)
- 265) A. Sunder, R. Mülhaupt, R. Haag, H. Frey, *Macromolecules* **33** (2000)
- 266) A. Sunder, T. Bauer, R. Mülhaupt, H. Frey, *Macromolecules* **33**, 1330 (2000)
- 267) P. Bharathi, J. S. Moore, *Macromolecules* (2000)
- 268) H. Eschwey, M. L. Hallensleben, W. Burchard, *Makromol. Chem.* **173**, 235 (1973)
- 269) P. Lutz, P. Rempp, *Makromol. Chem.* **189**, 1051 (1988)
- 270) D. Rein, P. Rempp, P. J. Lutz, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **67**, 237 (1993)
- 271) W. Radke, A. H. E. Müller, *Macromol. Theory Simul.* **5**, 759 (1996)
- 272) I. Sendjarevic, A. McHugh, *Macromolecules* **33**, 590 (2000)
- 273) E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **105**, 1370 (1993)
- 274) E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, *Macromolecules* **28**, 1698 (1995)
- 275) D. S. Thompson, L. J. Markoski, J. S. Moore, *Macromolecules* **32**, 4764 (1999)
- 276) T. Pakula, S. Geyler, T. Edling, D. Boese, *Rheol. Acta* **35**, 631 (1996)
- 277) T. Pakula, D. Vlassopoulos, G. Fytas, J. Roovers, *Macromolecules* **32**, 8931 (1998)
- 278) J. W. Mays, *Polym. Commun.* **31**, 170 (1990)
- 279) E. Amis, *Prepr., Am. Chem. Soc., Polym. Mater. Sci. Eng. Div.* **77**, 230 (1997)
- 280) R. Rulkens, M. Schulze, G. Wegner, *Macromol. Rapid Commun.* **15**, 669 (1994)
- 281) C. W. Lantman, W. J. MacKnight, R. D. Lundberg, "Comprehensive Polymer Science", Vol. 2, G. Allen and J. C. Bevington Eds., Pergamon, Oxford, 1989
- 282) J. G. Hawke, V. R. Stimson, *J. Chem. Soc.*, 4676 (1956)
- 283) D. Held, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, 2000
- 284) E. Malmström, A. Hult, *Macromolecules* **29**, 1222-1228 (1996)

7 Danksagung

Herrn Prof. Dr. AM danke ich für attraktive Thematik, die gewährten Freiräume in denen ich auch meinen eigenen Kopf durchsetzen durfte, die Betreuung, die auch nach seinem Wechsel an die Universität Bayreuth kaum nachließ und die Möglichkeit diese Arbeit noch in Mainz beendenden zu können.

Ebenfalls stehe ich in der Schuld von Herrn Glasbläsermeister JL, der nicht nur die von mir zerbrochenen Glasgeräte schnell wieder in gebrauchsfähigen Zustand brachte sondern auch durch seine Neukonstruktionen einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit leistete.

Frau GRO wird mich nach Abschluss dieser Arbeit nicht mehr weitervermitteln müssen. Dafür und für die Unterstützung bei der Hilfe der Erledigung der Einstellungsformalitäten an der Universität B geht ein "Danke" nach FR.

Der Firma mit den drei Buchstaben möchte ich für die Unterstützung mit Rat, Tat und Standards danken, die weit über das normale Maß hinausgegangen sind. Dem Arbeitskreis R danke ich für die Leihgabe der präparativen GPC-Säulen, an denen ich sehr viel Freude hatte und ohne die keine Viskoelastische Spektroskopie möglich gewesen wäre. Diese wurde freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. TP durchgeführt, dem ich für die zahlreichen Diskussionen danken möchte. Auch das MMA-d₈ wurde mir von dieser Organisation zur Verfügung gestellt; hier geht mein Dank an Herrn Prof. Dr. MS.

Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. AA, Frau Prof. Dr. GL (Moskau) und Herrn Dr. AY (St. Petersburg) für ihre Einladung und Gastfreundschaft danken, bei dem ich nicht nur etwas über die Theorie der Kinetik sondern auch etwas über die Russische Seele lernen konnte.

Für die gute Zusammenarbeit, tatkräftige Unterstützung und die sinnvollen bzw. unsinnigen Kommentare möchte ich mich bei allen ehemaligen, gegenwärtigen und zukünftigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe–Mainz bedanken. Besonders geht der Dank an IA und PB für deren Hilfe bei der Durchführung der Versuche und Erledigung der tausend Kleinigkeiten im Labor, HK für die Diskussionen bei der Niederschrift der Arbeit und ganz besonders an DH ohne die ich nur die Hälfte über den Aufbau, den Betrieb und die Auswertung von GPC-Messungen gelernt hätte.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich während des Studiums im allen Belangen unterstützt haben, meinem Bruder und meinen Freunden, insbesondere SE, HH und AR, der durch seinen Tod das Ende der Arbeit nicht mehr erleben konnte. Last but not least, geht ein Dank an VG ohne deren Hilfe die Arbeit noch mehr Fehler enthielte... .

