

Frau-Josef Geruer

①

ZUSAMMENFASSUNG

Die Kinetik der Abbruchreaktion bei der anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat in den polaren Lösungsmitteln Tetrahydrofuran und Tetrahydropyran mit Natrium als Gegenion wurde mit Hilfe der Markierung der lebenden Enden mit Tritium untersucht.

Die Abnahme der Konzentration der aktiven Kettenenden gehorcht zunächst in dem Zeitraum, in dem auch das Kettenwachstum stattfindet, einer Kinetik 1. Ordnung. Später verlangsamt sich die Abbruchgeschwindigkeit. Sowohl der relative Anteil der abgebrochenen Ketten als auch die Abbruchgeschwindigkeit sind von der Anfangsmonomerkonzentration abhängig, während die aktuelle im System vorliegende Monomerkonzentration keinen Einfluß besitzt. Die Untersuchung der Aktivitätsverteilung in den Polymeren zeigt, daß das niedermolekulare Tailing aus unmarkierten, d. h. zum Zeitpunkt der Entnahme aus dem Reaktionssystem bereits abgebrochenen Polymerketten gebildet wird.

In der Literatur werden verschiedene Reaktionen des lebenden Kettenendes, die zum Abbruch führen können, diskutiert. Die kinetische Überprüfung dieser Reaktionsmechanismen zeigt aber, daß diese nicht als Ursache für die Abnahme der Konzentration der lebenden Enden in Frage kommen. Es wird deshalb ein neuer Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der in der Lage ist, dem Reaktionsverlauf gerecht zu werden.

Dieser Mechanismus beinhaltet, daß im Startschritt der Reaktion außer den lebenden Enden auch eine abbrechende Spezies gebildet wird, die im weiteren Reaktionsverlauf mit den lebenden Enden reagiert und zum Kettenabbruch führt. Daraus resultiert eine Kinetik 2. Ordnung für die Abbruchreaktion. Die scheinbare Kinetik 1. Ordnung für den Anfangsverlauf der Abbruchreaktion ergibt sich

daraus, daß sich hier die Konzentration der abbrechenden Spezies nur wenig ändert. Die Arrheniusauftragung der Geschwindigkeitskonstanten für den Abbruch ist linear. Für beide untersuchte Lösungsmittel werden nahezu identische Häufigkeitsparameter und Aktivierungsenergien erhalten. Die Anfangskonzentration der abbrechenden Spezies, die sich aus den Anpassungsrechnungen ergibt, ist proportional zur Anfangskonzentration von Monomeren und lebenden Enden und in beiden Lösungsmitteln von vergleichbarer Größenordnung.

Die Kinetik der Wachstumsreaktion in Tetrahydropyran als Lösungsmittel wurde ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Dabei erhält man um den Faktor 2 geringere Geschwindigkeitskonstanten als in Tetrahydrofuran, was an Hand der Ergebnisse in anderen polaren Lösungsmitteln erwartet werden konnte. Die geringere Wachstumsgeschwindigkeit in Tetrahydropyran ist somit als Ursache für den stärkeren Abbruch in diesem Lösungsmittel anzusehen, der dazu führte, daß bei Temperaturen oberhalb von -40°C nicht bis zu vollständigem Umsatz polymerisiert werden konnte.

Um weiteren Aufschluß über den Mechanismus der Abbruchreaktion zu erhalten, wurde die Polymerisation in der Startphase abgebrochen und die entstandenen oligomeren Reaktionsprodukte analysiert. Der Hauptbestandteil des Reaktionsgemisches wird durch die regulären Oligomeren der Zusammensetzung Initiator-(Methylmethacrylat)_n ($n = 1, 2, 3, \dots$) gebildet, die in reiner Form isoliert und charakterisiert werden konnten. Die Nebenprodukte bilden im wesentlichen zwei homologe Reihen. Die eine Serie besitzt cyclische Kettenenden, die aus einer Reaktion des lebenden Endes mit der drittletzten Estergruppe der eigenen Kette (backbiting-Reaktion) resultieren. Ihr Massenanteil nimmt aber mit steigendem Polymerisationsgrad sehr stark ab, so daß diese Reaktion als Abbruchreaktion bei Polymeren in Frage gestellt werden muß. Die andere Serie von Neben-

produkten besteht aus stark UV-absorbierenden, offenkettigen Verbindungen und besitzt unabhängig vom Polymerisationsgrad einen konstanten Massenanteil. Diese Verbindungen können deshalb als eigentliche Abbruchprodukte bei der Polymerisation angesehen werden. Weiterhin wurden neben anderen Nebenprodukten Folgeprodukte einer Vinylketonbildung in der Startphase der Reaktion gefunden. Alle diese Verbindungen bilden aber keine homologen Reihen, so daß sie nicht für den Abbruch während der Polymerisation relevant sind.