

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Kinetik der mit Tris(dimethylamino)sulfoniumhydrogendifluorid nukleophil katalysierten Gruppentransferpolymerisation (GTP) von Methylmethacrylat (MMA) in Tetrahydrofuran und dessen Copolymerisation mit *tert*-Butylmethacrylat untersucht. Zur Beschreibung der Reaktion wird ein ideales kinetisches Schema unter der Annahme einer "lebenden" Polymerisation mit vorgelagertem Aktivierungsgleichgewicht abgeleitet. Dessen Gültigkeit wird durch Bestimmung der Reaktionsordnungen, der Aktivierungsparameter, der Molekulargewichtsverteilungen und der Mikrostruktur der Polymeren, sowie der Reaktivitätsparameter der Copolymerisation überprüft. Im Vergleich mit der anionischen und radikalischen Polymerisation und Copolymerisation von MMA wird ein neuer Zwei-Schritt-Mechanismus für die GTP vorgeschlagen. Im Gegensatz zum konzertiert assoziativen Mechanismus von Sogah und Webster wird - analog zur anionischen Polymerisation - zuerst Monomeres addiert und dann in einem zweiten Schritt der Trimethylsilylrest übertragen.

Abweichungen von der idealen Kinetik in der Startphase (Induktionsperioden) werden rechnerisch auf eine langsame Initiierung der Reaktion zurückgeführt. Dies wird experimentell durch kinetische Versuche mit dem Additionsprodukt aus Initiator und einer Monomereinheit MMA bewiesen. Die Ursache hierfür liegt in der Kettenlängenabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit ($k_1 < k_p$) und/oder der Aktivierungsgleichgewichtskonstanten ($K_1^* < K_p^*$).

Das Aktivierungsgleichgewicht ist auch Ursache dafür, daß man im Gegensatz zur anionischen Polymerisation auch bei Raumtemperatur eng verteilte Produkte erhalten kann. Die Gleichgewichtskonstante K^* bestimmt die Konzentration der aktiven Zentren durch Verdünnung mit "schlafenden" Zentren. Dadurch wird die apparente Geschwindigkeit der Reaktion erniedrigt. Die Geschwindigkeit des Katalysator-austausches beeinflusst die Molekulargewichtsverteilung.