

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

Dissertation

zur Erlangung des Grades
'Doktor der Naturwissenschaften'

bei den naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz
(Fachbereich Chemie und Pharmazie)

vorgelegt von
Helmut Schlaad
geboren in Bad Kreuznach

Mainz 1997

Dekan: Prof. Dr. Gerd Dannhardt
1. Berichterstatter: Prof. Dr. Axel H. E. Müller, Mainz
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Reimund Stadler, Bayreuth/Mainz
Tag der mündlichen Prüfung: 01. August 1997

Die vorliegende Arbeit wurde
unter Betreuung von Prof. Dr. Axel H. E. Müller
in der Zeit vom Oktober 1993 bis Mai 1997
am Institut für Physikalische Chemie der
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
angefertigt

Für Simone

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Charakteristika lebender Polymerisationen	8
1.2	Anionische Polymerisation	9
1.2.1	Strukturen und Mechanismen	9
1.2.2	Anionische Polymerisation in polaren Lösungsmitteln	11
1.2.3	Anionische Polymerisation in unpolaren Lösungsmitteln	11
1.3	Gruppentransferpolymerisation	14
1.4	Koordinative Polymerisation	15
1.5	Radikalische Polymerisation	16
2	Problemstellung	18
3	Experimentelle Methoden	19
3.1	Kinetische Untersuchungen	19
3.1.1	Reagenzien	19
3.1.2	Reaktionsapparatur	20
3.1.3	Versuchsablauf	21
3.1.4	Bestimmung der effektiven Reaktionstemperatur	22
3.1.5	Bestimmung des Monomerumsatzes	22
3.1.6	Bestimmung der Konzentration aktiver Zentren	23
3.1.7	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten	23
3.1.8	Bestimmung der Copolymerisationsparameter	24
3.2	Polymercharakterisierung	26
3.2.1	Gelpermeationschromatographie	26
3.2.2	MALDI-TOF-Massenspektrometrie	29
3.2.3	NMR-Spektroskopie	30
3.3	Strukturuntersuchungen an Esterenolaten	31
3.3.1	NMR-Untersuchungen	31
3.3.1.1	Reagenzien	31
3.3.1.2	Probenvorbereitung und Messung	31
3.3.2	Quantenchemische Berechnungen	32
3.4	Strukturuntersuchungen an lebenden Polymeren	33

4 Ergebnisse und Diskussion.....	34
4.1 Polymerisation mit Aluminiumalkylen und Lithium als Gegenion	34
4.1.1 Struktur polymerisationsaktiver Spezies	36
4.1.1.1 NMR-Untersuchungen.....	36
4.1.1.2 Quantenchemische Berechnungen.....	38
4.1.2 Kinetische Untersuchungen.....	40
4.1.2.1 Kinetische Modelle	40
4.1.2.2 Kritischer Monomerumsatz und Polymerisationsgrad.....	45
4.1.2.3 Koordinatives Netzwerk lebender Polymerketten.....	49
4.1.2.4 Sol/Gel-Gleichgewicht	51
4.1.2.5 Einfluß von Pivalinsäuremethylester.....	52
4.1.2.6 Kinetisches Modell.....	56
4.1.3 Temperaturabhängigkeit der Wachstumskonstanten.....	60
4.1.4 Taktizitäten	63
4.1.5 Konzepte zur Optimierung der Reaktionsbedingungen	63
4.2 Polymerisation mit Aluminiumalkylen und Tetraalkylammoniumsalzen.....	66
4.2.1 Struktur polymerisationsaktiver Spezies	67
4.2.2 Kinetische Untersuchungen.....	70
4.2.2.1 Reaktionsordnungen und Gleichgewichte zwischen aktiven Spezies	70
4.2.2.2 Einfluß verschiedener Tetraalkylammoniumsalze	78
4.2.2.3 Einfluß der Reaktionstemperatur.....	80
4.2.3 Homo- und Copolymerisation anderer (Meth)acrylate.....	82
4.2.3.1 <i>tert</i> -Butylmethacrylat	82
4.2.3.2 <i>tert</i> -Butylacrylat	87
4.2.3.3 Methacryloyl-funktionalisiertes Polymethylmethacrylat	88
5 Zusammenfassung.....	90
6 Ausblick.....	92
7 Literaturverzeichnis.....	93

1 Einleitung

Seit ihrer Entdeckung im Jahr 1956 durch Michael Szwarc^{1,2} gewinnt die 'lebende' Polymerisation von Vinylmonomeren kontinuierlich an technischer Bedeutung, was maßgeblich auf die breite Palette der mit ihr zugänglichen Polymeren zurückzuführen ist. So können etwa Polymere mit kontrolliertem Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung, Blockcopolymere mit thermoplastisch-elastomeren, schlagzäh-modifizierten oder amphiphilen Eigenschaften wie auch Polymere mit gezielt eingestellten und definierten Funktionalitäten ('telechele' Polymere, Makromonomere), Topologien (Pfcopopolymere, Sterne, Netzwerke) und Mikrostrukturen hergestellt werden. Seitens der Industrie liegt dabei besonderes Interesse auf polaren Polymeren, allen voran die Acrylpolymere wie etwa Polymethylmethacrylat oder Polyacrylnitril, deren chemische und physikalische Eigenschaften viel flexibler den verschiedensten Anforderungen angepaßt werden können, als dies mit Polymeren auf der Basis des Styrols oder anderer unpolarer Monomere zu erreichen wäre.

Bis vor einigen Jahren war es jedoch nur sehr schwer möglich, wohldefinierte Acrylpolymere mit enger Molekulargewichtsverteilung mit anionischer Polymerisation zu erhalten, wofür im wesentlichen die Seitengruppen des Polymeren verantwortlich zu machen sind: Einerseits kann die elektrophile Carbonylgruppe selbst mit dem reaktiven Anion unter Abbruch reagieren, andererseits induziert sie bei allen α -ständigen Wasserstoffatomen CH-aciden Charakter und damit Übertragungsreaktionen. Außerdem üben die physikalischen Wechselwirkungen der polaren Seitengruppe mit dem Gegenion der Endgruppe maßgeblichen Einfluß auf die Struktur und die Assoziation der lebenden Polymerketten aus. Für eine kontrollierte und störungsfreie anionische Polymerisation sind daher nicht nur tiefe Temperaturen und polare Lösungsmittel unumgänglich, auch die Wahl des Gegenions und verschiedener Additive spielt eine entscheidende Rolle. Die nur aufwendig auf größeren Maßstab zu übertragenden Reaktionsbedingungen und die mitunter sehr teuren Reagenzien sind dann aber auch die Gründe, warum sich die anionische Polymerisation polarer Monomere als industrielle Anwendung noch nicht richtig durchsetzen konnte.

Neben der lebenden anionischen Polymerisation von Acrylmonomeren kennt man noch lebende koordinative und radikalische Polymerisationssysteme. Letztere besitzen für die chemische Industrie ein ausgesprochen großes Potential, da sie einen verhältnismäßig einfachen und kostengünstigen Einsatz zur Herstellung von Homo- und sogar Blockcopolymeren mit enger Molekulargewichtsverteilung versprechen. Es bleibt aber fraglich, inwiefern die radikalische Polymerisation der anionischen den Rang bei der Polymerisation von (Meth)acrylaten streitig machen kann, insbesondere bei der Kontrolle der Polymereigenschaften. Entscheidend dabei wird sein, ob in naher Zukunft ökonomische Reaktionsbedingungen für eine lebende und zugleich kontrollierte anionische Polymerisation gefunden oder bestehende Polymerisationssysteme verbessert werden können. Ein Schritt in diese Richtung soll mit der vorliegenden Arbeit gemacht werden, die die Untersuchung der anionischen Polymerisation von (Meth)acrylaten in Gegenwart von Aluminiumalkylen in Toluol als Lösungsmittel zum Thema hat.

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

1.1 Charakteristika lebender Polymerisationen

Wie jede Polymerisation kann auch eine lebende Polymerisation in die drei Schritte

Initiierung



Wachstum



und Abbruch



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

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

$$[P^*] = \sum_i [P_i^*] = \text{const.} \quad (1-4)$$

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

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [P^*] \cdot [M] = k_{app} \cdot [M] \quad (1-5)$$

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

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_p \cdot [P^*] \cdot t = k_{app} \cdot t. \quad (1-6)$$

Bei einer schnellen Initiierung und einem Fehlen von Abbruchreaktionen erhält man in der Zeit-Umsatz-Auftragung nach erster Ordnung eine Gerade mit der Steigung k_{app} . Ein zu Beginn der Polymerisation ansteigender Wert der apparenten Geschwindigkeitskonstanten weist auf eine steigende Konzentration aktiver Zentren $[P^*]$ und damit auf einen langsamen Initiierungsschritt hin. Bei auftretenden Abbruchreaktionen hingegen muß die Steigung der Zeit-Umsatz-Kurve für längere Reaktionszeiten kontinuierlich abnehmen.

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

$$P_n = \frac{\text{Konzentration an polymerisiertem Monomer}}{\text{Konzentration an Polymerketten}} = \frac{[M]_0 \cdot x_p}{[P]}, \quad (1-7)$$

wobei [P] für die Gesamtkonzentration aller Polymerketten (einschließlich der abgebrochenen) steht. Eine Nichtlinearität der Beziehung zwischen dem Zahlenmittel des Polymerisationsgrads und dem Monomerumsatz deutet auf eine langsame Initiierung oder auf Übertragungsreaktionen hin, da sich in beiden Fällen die Konzentration der Polymerketten mit dem Monomerumsatz erhöht. Der Abbruch von Polymerketten macht sich in dieser Auftragung dagegen nicht bemerkbar, da nur die Konzentration der aktiven Ketten abnimmt, die Gesamtkonzentration aller Ketten aber konstant bleibt. Ein experimentell gefundener Wert für das Zahlenmittel des Polymerisationsgrads, der größer ist als der nach Gleichung (1-7) berechnete, ist daher allenfalls mit einem Initiatorabbruch zu erklären.

Die für eine lebende Polymerisation mit schneller Initiierung zu erwartende Molekulargewichtsverteilung ist identisch mit einer Poisson-Verteilung³, und die Uneinheitlichkeit U bzw. die Polydispersität D des Polymeren ergibt sich zu

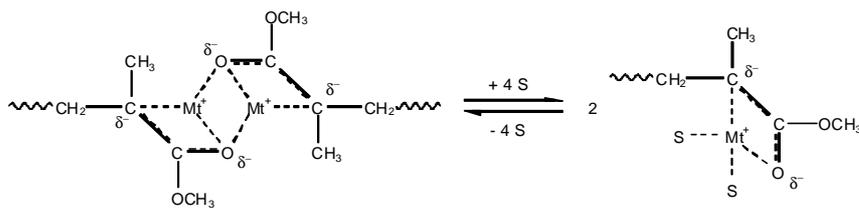
$$U = D - 1 = \frac{M_w}{M_n} - 1 = \frac{P_n - 1}{P_n^2} \approx \frac{1}{P_n} \ll 1, \text{ für } P_n \gg 1. \quad (1-8)$$

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

1.2 Anionische Polymerisation

1.2.1 Strukturen und Mechanismen

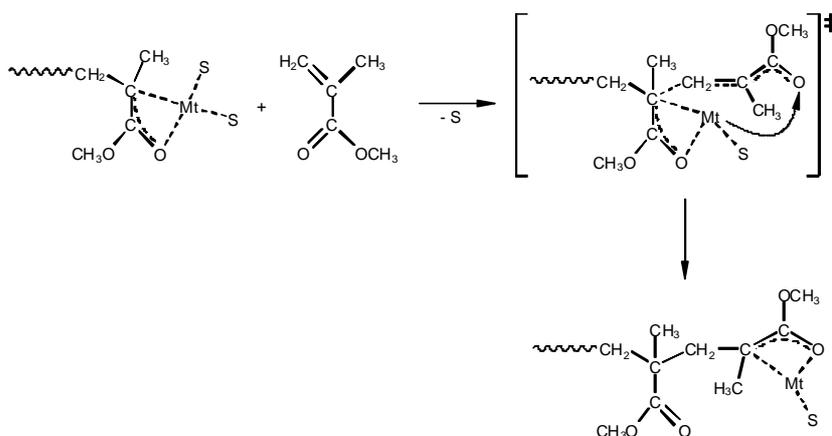
Im Gegensatz zu den Carbanionen bei der anionischen Polymerisation von unpolaren Monomeren, sind im Fall der Acrylmonomeren Enolate die reaktiven Spezies. Über die Struktur und die Eigenschaften der von den (Meth)acrylaten abgeleiteten Esterenolate existiert eine Vielzahl von Untersuchungen an niedermolekularen Modellverbindungen^{4,11}, wonach sie meist als dimere bis tetramere Assoziate in einem thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen, deren Reaktivität mit steigendem Assoziationsgrad abnimmt. Die an den Modellverbindungen gewonnenen Erkenntnisse sind allerdings nur mit Einschränkung auf lebende Polymerketten zu übertragen, da die physikalischen Wechselwirkungen des Metallions etwa mit der direkt benachbarten Estercarbonylgruppe in der Polymerkette ('penultimate co-ordination') oder mit den polaren Lösungsmittelmolekülen den Assoziationsgrad maßgeblich beeinflussen können. Wegen der bei Polymerisationen um Größenordnungen niedrigeren Konzentration lebender Ketten ist die Lage des Gleichgewichts ohnehin auf die Seite der geringer assoziierten Spezies verschoben, also auf die der nicht assoziierten Polymerketten und dimeren Assoziate (Schema 1-1)^{12,13}.



Schema 1-1: Dimere und nicht assoziierte Strukturen lebender Polymerketten (Mt⁺= Gegenion, S = Lösungsmittelmolekül).

Die Vorstellung der Struktur des lebenden Kettenendes in polaren Lösungsmitteln als peripher solvatisiertes Kontaktionenpaar stützt sich unter anderem auf kinetische Untersuchungen der anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat in Tetrahydrofuran¹⁴⁻¹⁶. Einerseits steigt die Wachstumskonstante mit dem Ionenradius des Gegenions, da ein hoher interionischer Abstand im Kontaktionenpaar die Ladungstrennung im Übergangszustand begünstigt, andererseits treten für Na⁺ und K⁺ vergrößerte interionische Abstände auf, die auf eine periphere Solvation zurückgeführt werden (Schema 1-2). Aus der Temperaturabhängigkeit der Wachstumskonstanten der Ionenpaare mit verschiedenen Gegenionen ergeben sich jeweils lineare Arrhenius-Auftragungen, was darauf hindeutet, daß es – im Gegensatz zur Polymerisation von Styrol^{17,18} – nur eine Ionenpaarart gibt.

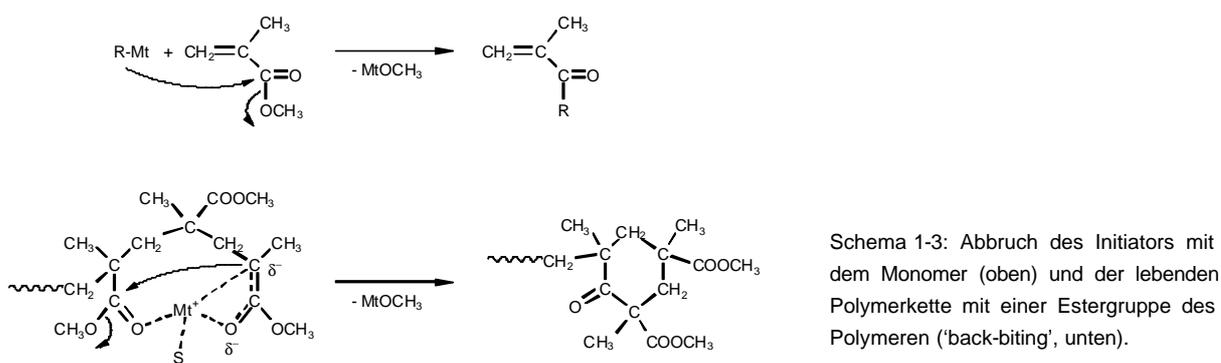
Während die Strukturen der lebenden Polymerketten weitestgehend aufgeklärt scheinen, gilt dies kaum für den Mechanismus der Monomeranlagerung. Prinzipiell handelt es sich dabei zwar um eine Michael-Addition, zur Struktur des Übergangszustandes stehen allerdings mehrere Vorschläge zur Diskussion. Wenn auch für den in Schema 1-2 wiedergegebenen Mechanismus der endgültige Nachweis noch nicht erbracht ist, können mit ihm aber die Effekte verschiedener Lösungsmittel und Gegenionen auf die Reaktionskinetik, wie auch die Bildung überwiegend syndiotaktischer Polymere in polaren Lösungsmitteln erklärt werden¹³.



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

Ein bedeutender Grund für die lange Zeit schlechte Kontrolle der Polymerisation ist in dem möglichen nukleophilen Angriff des Initiators oder des lebenden Kettenendes an die Estergruppe des Monomeren oder Polymeren zu suchen (Schema 1-3). Die während der Polymerisation

vorherrschende Abbruchreaktion, eine von Polymerchemikern als 'back-biting' bezeichnete intramolekulare Claisenkondensation wird mit sinkender Reaktionstemperatur und steigendem Radius des Gegenions zusehends unterdrückt, was sich aus der im Vergleich zur Monomeranlagerung größeren Aktivierungsenergie der Claisenkondensation¹⁴ sowie aus der für große Gegenionen schwächeren intramolekularen Koordination der Estergruppe an die lebende Endgruppe ergibt¹³.



1.2.2 Anionische Polymerisation in polaren Lösungsmitteln

Die Erkenntnisse über den Mechanismus der anionischen Polymerisation zeigen, daß für eine Kontrolle der Reaktion tiefe Temperaturen, polare Lösungsmittel und große Gegenionen notwendig sind. Die Kontrolle wird aber noch durch den Zusatz gleichionischer Salze (Lithiumchlorid¹⁹, Lithiumperchlorat²⁰, Lithium-*tert*-butoxid²¹), Lewis-Säuren (Diethylzink²²) oder Lewis-Basen (Amine^{23,24}, Kronenether²⁵, Kryptanden²⁵) verbessert, die die Gleichgewichtsprozesse und die Reaktivität der lebenden Polymerketten unter Umständen erheblich beeinflussen: Die gleichionischen Salze und Lewis-Säuren bilden definierte Mischassoziate oder Donor/Akzeptor-Komplexe mit den polymerisationsaktiven Spezies, die Komplexbildner maskieren das Gegenion und vergrößern somit dessen Ionenradius.

Im Hinblick auf große Gegenionen werden unter anderem auch organische Kationen wie Tetra-butylammonium-^{26,27} oder Tetraphenylphosphoniumionen²⁸⁻³⁰ eingesetzt. Für die Polymerisation von Methylmethacrylat behalten diese metall-freien Polymerisationssysteme – zu denen außerdem noch die Gruppentransferpolymerisation zu rechnen ist (siehe Kapitel 1.3) – ihren lebenden Charakter sogar bei höheren Temperaturen und liefern Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung. Problematisch ist mitunter aber die Herstellung und Reinigung der entsprechenden Initiatoren, so daß Polymere mit hohen Molekulargewichten nur schwer zu realisieren sind.

1.2.3 Anionische Polymerisation in unpolaren Lösungsmitteln

Im Gegensatz zur Polymerisation in polaren Lösungsmitteln ist eine Solvatisierung des lebenden Kettenendes in unpolaren Lösungsmitteln kaum möglich, was höher assoziierte Kontaktionenpaare und

damit um Größenordnungen niedrigere Wachstumskonstanten mit sich bringt. Die verhältnismäßig langen Reaktionszeiten einerseits und die in verstärktem Maße auftretende intramolekulare Koordination des lebenden Kettenendes mit den Estergruppen der Polymerkette andererseits können dann verstärkt zu Nebenreaktionen führen (Schema 1-3). Als Folge dieser Begebenheiten ergibt sich gerade in unpolaren Lösungsmitteln eine sehr komplexe Kinetik, eine sehr breite Molekulargewichtsverteilung des Polymeren mit zum Teil beträchtlichen Anteilen oligomerer Abbruchprodukte und ein unvollständiger Monomerumsatz^{13,31-33}. Desweiteren ändert sich mit dem Lösungsmittel auch die Taktizität der Polymere: Werden mit Lithium als Gegenion in polarem Reaktionsmedium noch syndiotaktische Polymethylmethacrylate erhalten, werden es isotaktische Polymere in unpolarem Lösungsmittel³¹.

Der erste Ansatz zur Lösung der erwähnten Probleme ist die direkte Übertragung kontrolliert lebender Polymerisationssysteme von Tetrahydrofuran auf Toluol als Lösungsmittel oder auf sonst geeignete Lösungsmittelgemische wie Toluol/Tetrahydrofuran 9:1 v/v^{25,34,35}, was allerdings nur für die Systeme mit Lithium als Gegenion in Gegenwart des Kryptanden 211 (1,10-Diaza-4,7,13,18-tetraoxa-bicyclo[8.5.5]eicosan) oder des Lithium-2-(2-methoxyethoxy)ethoxids auch direkt mit zufriedenstellendem Ergebnis gelingt. Dabei bleibt neben der engen Molekulargewichtsverteilung dann sogar der Anteil syndiotaktischer Triaden im Polymeren erhalten, so daß die Struktur des lebenden Kettenendes maßgeblich durch die Wechselwirkung des Additivs mit dem Gegenion bestimmt scheint, und die Solvatisierung durch Lösungsmittelmoleküle offenbar keine Rolle mehr spielt. Beim Lithium-2-(2-methoxyethoxy)ethoxid etwa wird dieser Effekt durch die simultane Funktion als gleichionisches Salz und bidentater Ligand gewährleistet (Abbildung 1-1) – mit dem gleichionischen Salz Lithium-*tert*-butoxid und dem mehrzähligen Ligand 12-Krone-4 (1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan) werden dagegen in unpolarem Lösungsmittel nur isotaktische Polymethylmethacrylate mit breiter und multimodaler Molekulargewichtsverteilung gebildet²⁵.

Ähnlich ernüchternde Ergebnisse werden auch für Polymerisationen von Methylmethacrylat in Toluol mit lithiierten Esterenolaten in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen³⁶ gefunden, und ein teilweiser Austausch des Lithiumions gegen das erheblich größere Tetrabutylammoniumion allein reicht offenbar für eine Kontrolle der Reaktion nicht aus. Bezeichnenderweise werden auch hier parallel zu den breiten Molekulargewichtsverteilungen immer entsprechend hohe Anteile isotaktischer Triaden im Polymeren gebildet. Ein hoch-isotaktisches Polymethylmethacrylat mit enger Molekulargewichtsverteilung wird aber dann erhalten, wenn in Toluol bei tiefer Temperatur Grignard-Reagenzien als Initiatoren in Gegenwart von Magnesiumbromid/Diethylether verwendet werden³⁷. Unter Berücksichtigung des Schlenk-Gleichgewichts und der gefundenen Reaktionsordnung von zwei bezüglich der Initiatorkonzentration, wird hier das dimere Assoziat lebender Polymerketten in Abbildung 1-2 als wachstumsaktive Spezies postuliert. Ein gravierender Nachteil dieses Polymerisationssystems ist allerdings die extrem niedrige Reaktionsgeschwindigkeit, so daß es vorzugsweise zur Herstellung verhältnismäßig niedermolekularer Polymere eingesetzt wird.

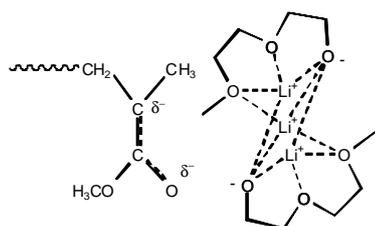


Abbildung 1-1: Vorgeslagene Struktur der lebenden Polymerkette in Gegenwart von Lithium-2-(2-methoxy-ethoxy)ethoxid.

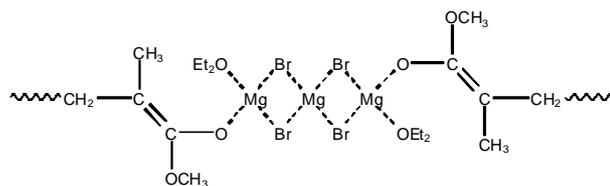


Abbildung 1-2: Vorgeslagene dimer assoziierte Struktur der lebenden Polymerkette bei der mit Grignardverbindungen RMgBr/MgBr_2 initiierten Polymerisation.

Polymethylmethacrylate mit enger Molekulargewichtsverteilung werden in Toluol auch mit *tert*-Butyllithium in Gegenwart aluminiumorganischer Verbindungen bei -78°C gebildet³⁸, die Halbwertszeit dieser Reaktion liegt allerdings im Bereich von mehreren Stunden bis Tagen^{39,40}. Je nach verwendeter aluminiumorganischer Verbindung können definierte Polymere mit unterschiedlicher Taktizität erhalten werden, so beispielsweise mit Triethylaluminium ein syndiotaktisches und mit Bis(2,6-di-*tert*-butylphenoxy)methylaluminium ein heterotaktisches Polymer^{41,42}; mit Triethoxyaluminium sind zwar auch Polymere mit hoch-isotaktischen Anteilen zugänglich, allerdings sind deren Molekulargewichtsverteilungen wieder breit und multimodal⁴³. Die Additive Triisobutylaluminium und (2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenoxy)diisobutylaluminium gewährleiten sogar bei 0°C eine lebende Polymerisation in Toluol, aus der letztendlich auch ein Polymer mit entsprechend enger Molekulargewichtsverteilung hervorgeht^{44,45}; ähnlich verhält es sich für die Polymerisation in Gegenwart von Triethylaluminium in Pyridin als Lösungsmittel⁴⁶.

Die Struktur der in Gegenwart von Aluminiumalkylen vorliegenden aktiven Spezies ist bislang mit einem großen Fragezeichen versehen, und es stehen derzeit mehrere Vorschläge zur Diskussion (Abbildung 1-3): Auf der Basis von IR- und NMR-Untersuchungen an lithiierten Esterenolaten und Aluminiumalkylen wird zum einen der bimetallische 'At'-Komplex (a) vorgeschlagen^{39,47,48}, der wegen des ausgeprägt kovalenten Charakters der Bindung zwischen Aluminiumalkyl und Esterenolat-Anion zur Klasse der Kontaktionenpaare zu zählen ist. An anderer Stelle wird ein 'At'-Komplex der Struktur (b) postuliert, in dem das dimer assoziierte Aluminiumalkyl gleichzeitig an den enolisierten Carbonylsauerstoff und die vorletzte Estergruppe koordiniert ist ('penultimate co-ordination'), um die bevorzugte Bildung syndiotaktischer Triaden im Polymeren zu erklären⁴⁹. Bei dem aus den Röntgenstrukturdaten des Lithiumtetraethylalanats abgeleiteten Strukturvorschlag (c) handelt es sich dagegen um ein Esterenolat mit $[\text{LiAlR}_3]^+$ -Gegenion, also ein peripher solvatisiertes Kontaktionenpaar, was insbesondere bei sterisch anspruchsvolleren Aluminiumorganylen zu einer besseren Abschirmung der aktiven Zentren und damit zu einer Verminderung von Abbruchreaktionen führen sollte⁴⁵.

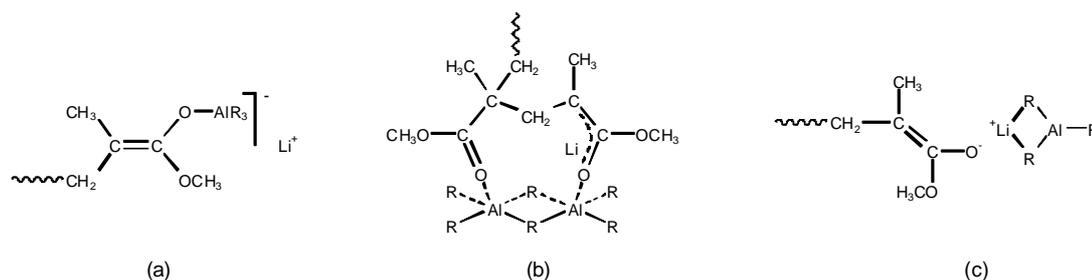


Abbildung 1-3: Vorgeslagene Strukturen der mit RLi/AlR_3 initiierten Polymerkette: Bimetallischer 'At'-Komplex (a), bimetallicher 'At'-Komplex mit an die vorletzte Estergruppe der Polymerkette koordiniertem Aluminiummalkyl (b), Ester-enolat mit $[\text{LiAlR}_3]^+$ -Gegenion (c).

Abgesehen davon wird das Aluminiummalkyl während der Polymerisation an die Estergruppen des Monomeren und des Polymeren koordiniert⁴⁸. Der Komplex mit dem Monomeren wird dann unter anderem für die Stereoselektivität der Monomeranlagerung verantwortlich gemacht, da sich mit dem sterischem Anspruch der verwendeten aluminiumorganischen Verbindung auch die Taktizität der Polymere ändert⁵⁰. Die für koordinative Polymerisationssysteme angenommene Aktivierung des Monomeren in diesem Komplex (siehe Kapitel 1.4)⁵¹ hat aber bei der anionischen Polymerisation in Gegenwart von Aluminiummalkylen keinerlei Einfluß auf die Reaktionskinetik und den Mechanismus⁵².

1.3 Gruppentransferpolymerisation

Bei der Gruppentransferpolymerisation (GTP)^{53,54} von Acrylmonomeren handelt es sich um eine im Temperaturbereich von -100 bis $+80^\circ\text{C}$ lebende Polymerisation, bei der neben engverteilten Homo- und Blockcopolymeren auf (Meth)acrylat-Basis auch funktionalisierte oder telechele Polymere, sowie Polymere verschiedenster Topologie hergestellt werden können. Als Initiatoren werden vorwiegend Silylketenacetale wie etwa 1-Methoxy-1-(trimethylsilyloxy)-2-methyl-1-propen (MTS, Abbildung 1-4) eingesetzt, also zu den Esterenolaten der anionischen Polymerisation verwandte Verbindungen. Die Polymerisation wird allerdings durch die Silylverbindung allein nicht initiiert, so daß zu deren Aktivierung ein nukleo- oder elektrophiler Katalysator notwendig ist – zur nukleophilen Katalyse der Polymerisation von Methacrylaten in polaren Lösungsmitteln eignen sich beispielsweise Azide, Cyanide, Fluoride, Bifluoride oder Oxyanionen⁵⁵⁻⁵⁷, zur elektrophilen Katalyse der Polymerisation von Acrylaten in unpolaren Lösungsmitteln werden Aluminiumorganyle, Zink- oder Quecksilberhalogenide eingesetzt⁵⁵.

Die Konzentration des Katalysators ist üblicherweise um Größenordnungen niedriger als die des Initiators, so daß sowohl aktive als auch 'schlafende' Spezies in einem reversiblen Gleichgewicht vorliegen – die Dynamik zwischen beiden lebenden Spezies muß dann schnell gegenüber dem Anlagerungsschritt des Monomeren sein, da sonst keine engen Molekulargewichtsverteilungen der Polymere erhalten werden könnten. Der Mechanismus der Gruppentransferpolymerisation ist aber bis heute noch Gegenstand kontroverser Diskussionen, und für die nukleophile Katalyse werden

assoziative⁵⁸ wie auch dissoziative Mechanismen⁵⁹ vorgeschlagen (Abbildung 1-4): Beim assoziativen Mechanismus geht man davon aus, daß die Aktivierung des Initiators durch den Katalysator in der Bildung eines pentavalenten Silikonats (a) besteht; die Anlagerung des Monomeren verläuft dann in einem konzertierten Prozeß über eine hypervalente hexakoordinierte Siliziumspezies oder in einem entsprechenden zweistufigen Prozeß⁶⁰. Als Hauptargument für diesen Mechanismus gelten Experimente, bei denen die Mischung zweier lebender Polymere zu keinem nachweislichen intermolekularen Austausch der Silylgruppen führte⁵⁸. Dieser Austausch der Silylgruppen wird aber gerade für einen dissoziativen Mechanismus erwartet, bei dem die Trimethylsilylgruppe des Initiators unter Einfluß des Nukleophils abgespalten wird. Die polymerisationsaktive Spezies ist dann ein Esterenolat-Anion (b), und die Monomeranlagerung sollte nach einem anionischen Mechanismus erfolgen. Kinetische Untersuchungen an Methylmethacrylat ergaben in der Tat vergleichbare Wachstumskonstanten und Aktivierungsparameter für die Gruppentransfer- und die anionische Polymerisation mit großen Gegenionen⁶¹. Auch neuere Ergebnisse zum Austausch der Endgruppen lebender Polymere unterstützen nun eher den dissoziativen Mechanismus der Gruppentransferpolymerisation⁵⁹.

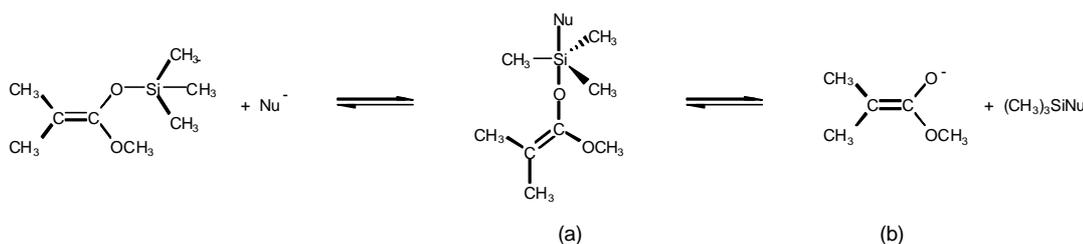


Abbildung 1-4: Bildung eines pentavalenten Silikonats (a) und eines Esterenolat-Anions (b) aus 1-Methoxy-1-(trimethylsilyloxy)-2-methyl-1-propen (MTS) und einem nukleophilen Katalysator (Nu⁻).

Bei der elektrophilen Katalyse existieren ebenfalls unterschiedliche Vorstellungen zum Mechanismus, und es werden im wesentlichen die Aktivierung des Initiators und des Monomeren durch Koordination an die Lewis-Säure diskutiert^{62,63}. Interessanterweise treten bei kinetischen Untersuchungen Induktionsperioden bei der Katalyse mit Quecksilberjodid auf⁶⁴, die mit Zusatz von Trimethylsilyljodid verschwinden⁶⁰ – als Erklärung für diesen experimentellen Befund wird ein Quecksilberjodid/Trimethylsilyljodid-Komplex formuliert, der den Initiator letztendlich nukleophil aktiviert.

1.4 Koordinative Polymerisation

Mit Organolanthanid-Initiatoren wie [(C₅Me₅)₂SmH]₂ oder (C₅Me₅)₂SmMe(THF) als können in polaren Lösungsmitteln sehr hochmolekulare Polyalkylmethacrylate mit enger Molekulargewichtsverteilung hergestellt werden⁶⁵⁻⁶⁷. Diese Initiatoren können in einem Temperaturbereich -90 bis +40°C eingesetzt werden, und sie zeichnen sich unter anderem durch hohe Aktivitäten und lange

Lebensdauern aus. Aus Röntgenstrukturdaten geht hervor, daß während der Polymerisation ein metalliertes Esterenolat als aktive Spezies vorliegt, wobei das Metallzentrum zusätzlich an die vorletzte Estercarbonylgruppe der Polymerkette koordiniert ist ('penultimate co-ordination', Abbildung 1-5).

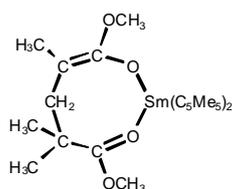


Abbildung 1-5: Struktur des mit $[(C_5Me_5)SmH]_2$ initiierten Methylmethacrylat-Dimeren.

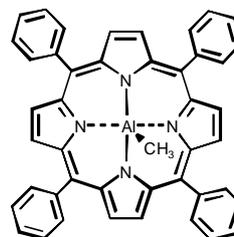


Abbildung 1-6: Methyl-(5,10,15,20-tetraphenylporphinato)aluminium.

Die Polymerisation von Methacrylaten gelingt dagegen mit dem in Abbildung 1-6 angegebenen Initiator Methyl-(5,10,15,20-tetraphenylporphinato)aluminium auch in unpolarem Medium⁶⁸. Die Initiierung des Monomeren erfordert allerdings längeres Bestrahlen des Aluminiumporphinat mit sichtbarem Licht, woraus das entsprechende Esterenolat als die polymerisationsaktive Spezies hervorgeht. Die Polymerisation ist zwar mit einer Halbwertszeit von mehreren Stunden auch bei Raumtemperatur äußerst langsam, sie liefert aber dennoch Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung.

Der Zusatz von Lewis-Säuren wie etwa Bor- oder Aluminiumorganyle führt dann zu einer Erhöhung der Polymerisationsrate um mehrere Größenordnungen, und die Polymere weisen immer noch eine enge Molekulargewichtsverteilung auf^{69,70}. Die Beschleunigung der Reaktion wird auf eine Aktivierung des Monomeren im Komplex mit der Lewis-Säure zurückgeführt⁵¹, in Analogie zu Erkenntnissen bei der Gruppentransferpolymerisation⁶³ und der radikalischen Copolymerisation von Methylmethacrylat und Styrol⁷¹. An dieser Stelle muß aber darauf hingewiesen werden, daß es im Fall der anionischen Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumalkylen laut kinetischer Untersuchungen keinen Hinweis auf einen Mechanismus des aktivierten Monomeren gibt⁵².

Mit beiden koordinativen Verfahren können neben den Methacrylaten auch Acrylate, Lactone und Epoxide bei Raumtemperatur mit gutem Ergebnis lebend polymerisiert werden, und es sind entsprechende Blockcopolymere zugänglich^{67,72-74}.

1.5 Radikalische Polymerisation

Radikale als aktive Spezies zeichnen sich durch hohe Reaktivität bei nur geringer Selektivität aus, so daß neben dem Kettenwachstum verstärkt Abbruchreaktionen durch Disproportionierung und Rekombination auftreten. Die radikalische Polymerisation kann daher den klassischen Kriterien einer

lebenden Polymerisation nicht genügen, und es werden daher auch üblicherweise Polymere mit breiter Molekulargewichtsverteilung erhalten.

Die Anlagerung des Monomeren an ein Radikal erfolgt offenbar nach den Gesetzmäßigkeiten einer unimolekularen Reaktion, und der Radikalabbruch nach denen einer bimolekularen Reaktion, so daß bei ausreichend niedriger Konzentration der Radikale die Geschwindigkeitsrate des Abbruchs gegenüber der des Wachstums vernachlässigbar klein wird. Um nun während der Polymerisation eine niedrige Radikalkonzentration zu gewährleisten, muß der überwiegende Teil des Initiators als polymerisationsinaktive, kovalente Spezies vorliegen. Für den Fall eines reversiblen und schnellen Gleichgewichts zwischen inaktiven und radikalischen Spezies sind auch Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung zu erwarten – hierbei handelt es sich dann um eine kontrollierte, aber keinesfalls lebende radikalische Polymerisation.

Als kovalente Spezies eignen sich beispielsweise Substanzen mit C–S-, C–ON oder C–Halogen-Bindung⁷⁵⁻⁷⁹. Die reversible homolytische Spaltung dieser Bindungen in Radikale kann durch photochemische, thermische oder Redox-Prozesse induziert werden. Die Polymerisation wird meist in Substanz oder in Toluol als Lösungsmittel bei 60 bis 130°C durchgeführt. Neben engverteilten Homopolymeren auf Styrol- und (Meth)acrylatbasis sind Blockcopolymere, aber auch Stern-, Kamm- und hyperverzweigte Polymere zugänglich⁸⁰⁻⁸².

2 Problemstellung

Die anionische Polymerisation von Acrylmonomeren in Gegenwart von aluminiumorganischen Verbindungen in Toluol hat zweifelsohne großes Potential, in großtechnischem Maßstab eingesetzt zu werden. Die Gründe dafür sind unter anderem der lebende Charakter der Polymerisation bei relativer Unempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren und die kostengünstigen Reagenzien. Des Weiteren können Lösungsmittel und Monomer mit den Aluminiumalkylen 'in situ' getrocknet werden⁸³, so daß aufwendige Reinigungsprozeduren eigentlich nicht erforderlich sind.

Andererseits bedarf dieses Polymerisationssystem noch intensiver Entwicklungsarbeit. Eigene kinetische Untersuchungen im Rahmen der Diplomarbeit³⁹ bestätigen zwar den lebenden Charakter der Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumalkylen, sie gehorcht aber keineswegs den Gesetzmäßigkeiten einer Reaktion erster Ordnung. Wegen eines offenbar sehr komplexen Mechanismus werden in der Regel Polymere mit breiteren Molekulargewichtsverteilungen erhalten, die zum Teil einen erheblichen Anteil oligomerer Produkte einschließen. Erstaunlicherweise werden derartig ernüchternde Ergebnisse auch unter den Bedingungen gefunden, die laut Literatur^{38,45,44} die Kontrolle der Reaktion eigentlich hätten gewährleisten sollen. Diese Diskrepanz zu den Literaturdaten wird im wesentlichen auf die unterschiedliche Aufarbeitung der Polymere zurückgeführt – durch Fällen der Proben aus Hexan verbleiben niedermolekulare Anteile in Lösung, und es werden dann auch die engen, aber apparenten Molekulargewichtsverteilungen erhalten.

Der Schlüssel zur besseren Kontrolle der Polymerisation liegt zweifelsohne im Verständnis des Mechanismus. Zu diesem Verständnis sind Informationen zur Struktur der lebenden Polymerkette und zur Reaktionskinetik von enormer Wichtigkeit. Im Hinblick auf die Struktur der lebenden Polymerkette sollen NMR-Untersuchungen an entsprechenden Modellverbindungen orientierende Hinweise liefern. Allerdings existieren diesbezüglich keinerlei Vergleichsdaten, so daß die Interpretation der Spektren, sprich die Zuordnung der gemessenen chemischen Verschiebungen zu einem Strukturelement, äußerst spekulativ sein muß. Quantenchemische Berechnungen, die neben optimierten Strukturen die dazugehörigen NMR-Spektren liefern können, sollen dabei eine Hilfe sein. Eventuell vorliegende Assoziate lebender Polymerketten oder Gleichgewichtsprozesse zwischen verschiedenen polymerisationsaktiven Spezies sind dagegen mit NMR-Spektroskopie wie auch mit quantenchemischen Berechnungen kaum zu charakterisieren. Hier können Untersuchungen zum Einfluß verschiedener Reaktionsparameter auf die Kinetik und die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere Wesentliches zum Mechanismus beitragen.

Allerdings wäre es äußerst vermessen, das Ziel der vorliegenden Arbeit mit der vollständigen Aufklärung des Reaktionsmechanismus der anionischen Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumalkylen anzugeben. Dieser sollte aber zumindest soweit verstanden sein, daß eine gezielte Modifikation des ursprünglichen Polymerisationssystems zu einer kontrolliert lebenden Polymerisation bei möglichst hoher Temperatur führt.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Kinetische Untersuchungen

3.1.1 Reagenzien

Initiatoren: *tert*-Butyllithium (tBuLi) wird als 1.7 molare Lösung in Pentan von der Firma Aldrich bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet; zur Bestimmung der Konzentration wird die Stammlösung einer Doppeltitration gegen HCl unterzogen (Gilman-Titration). Ethyl- α -lithioisobutyrat (EiBLi) wird nach der Methode nach Lochmann und Lím⁸⁴ aus dem Isobuttersäureethylester und Lithiumdiisopropylamid hergestellt:

Reagenzien: *n*-Butyllithium (1.6M Lösung in Hexan, Aldrich), Diisopropylamin, Isobuttersäureethylester (Aldrich; über CaH₂ gerührt, entgast und destilliert), Hexan, Diethylether (Aldrich; über Natrium gerührt, entgast und destilliert).

Unter trockener Stickstoffatmosphäre werden 9.11 g (90 mmol) Diisopropylamin zu 50 ml (80 mmol) *n*-Butyl-lithium in 80 ml Hexan innerhalb von 10 Minuten unter Rühren bei 0°C gegeben. Die Lösung wird noch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, auf -30°C abgekühlt und dann 8.94 g (77 mmol) Isobuttersäureethylester in 10 ml Hexan langsam zugetropft. Nachdem weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird die Reaktionslösung auf 2/3 ihres ursprünglichen Volumens im Vakuum eingengt und zum Auskristallisieren des Rohprodukts auf -70°C abgekühlt. Die farblosen Kristalle des Ethyl- α -lithioisobutyrate werden bei -70°C abgesaugt, mehrfach mit Hexan gewaschen und aus Diethylether umkristallisiert. Ausbeute: 4.7 g (38 mmol), Reinheitsgrad: >90% (bestimmt über den Deuterierungsgrad des Produktes nach Abbruch mit CH₃OD).

Aluminiumalkyle: Triethyl- (AlEt₃) und Triisobutylaluminium (AlBu₃ⁱ) werden als 25 gew.-%ige Lösung in Toluol von der Firma Aldrich käuflich erworben und ohne weitere Reinigung verwendet.

Lewis-Basen: Tetrahydrofuran (THF, BASF AG) wird zweimal über Benzophenon/Kalium gerührt, entgast und destilliert. 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan (12-Krone-4), *N*-Methylpyrrolidin (NMP), Pivalinsäuremethylester (MPiv) und Benzoesäuremethylester (MBz) der Firma Aldrich werden über CaH₂ gerührt, entgast und destilliert. *Tetraalkylammoniumsalze:* Tetramethylammoniumchlorid (NMe₄Cl), Tetraethylammoniumchlorid (NEt₄Cl), Tetrabutylammoniumchlorid (NBu₄Cl), Tetrabutylammoniumbromid (NBu₄Br) und Tetrabutylammoniumjodid (NBu₄I) werden von der Firma Aldrich bezogen und zur Trocknung in Benzol suspendiert und gefriergetrocknet. *Monomere:* Methylmethacrylat (MMA, Röhm), stabilisiert mit Irganox[®] (Ciba-Geigy), wird bei 45 mbar über eine 1m Sulzer-Füllkörperkolonne fraktioniert destilliert, anschließend über CaH₂ gerührt und entgast. Das gereinigte Monomer wird unter vermindertem Druck bei -30°C aufbewahrt und bei Bedarf frisch destilliert. Zur Reinigung und Trocknung von *tert*-Butylmethacrylat (tBMA, Röhm) und *tert*-Butylacrylat (tBA, Röhm) wird analog verfahren. *Abbruchmittel:* Methanol (BASF AG) wird für den Abbruch der Polymerisation der Methacrylate verwendet, Methanol/Eisessig (9:1 v/v) für den des Acrylate. *Interne Standards (GC):* *n*-Oktan und *n*-Dekan (jeweils Aldrich) werden über Natrium/Kalium-Legierung gerührt, entgast und destilliert. *Lösungsmittel:* Toluol (BASF AG) wird zunächst bei Normaldruck über eine 2 m-Silbermantelkolonne fraktioniert destilliert, dann über Kalium unter Rückfluß gekocht. Das so vorgereinigte Toluol wird danach über Benzophenon-Kalium

gerührt und entgast, anschließend in einen Voratskolben an der Vakuumlinie destilliert und bis zu seiner Verwendung über einer Natrium/Kalium-Legierung aufbewahrt. *Inertgas*: Stickstoff (5.0, Linde) wird mit zwei miteinander verbundenen, mit Natrium/Kalium-Legierung-Benzophenon-Toluol gefüllten Gaswaschflaschen von Wasser- und Sauerstoffspuren befreit.

3.1.2 Reaktionsapparatur

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

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

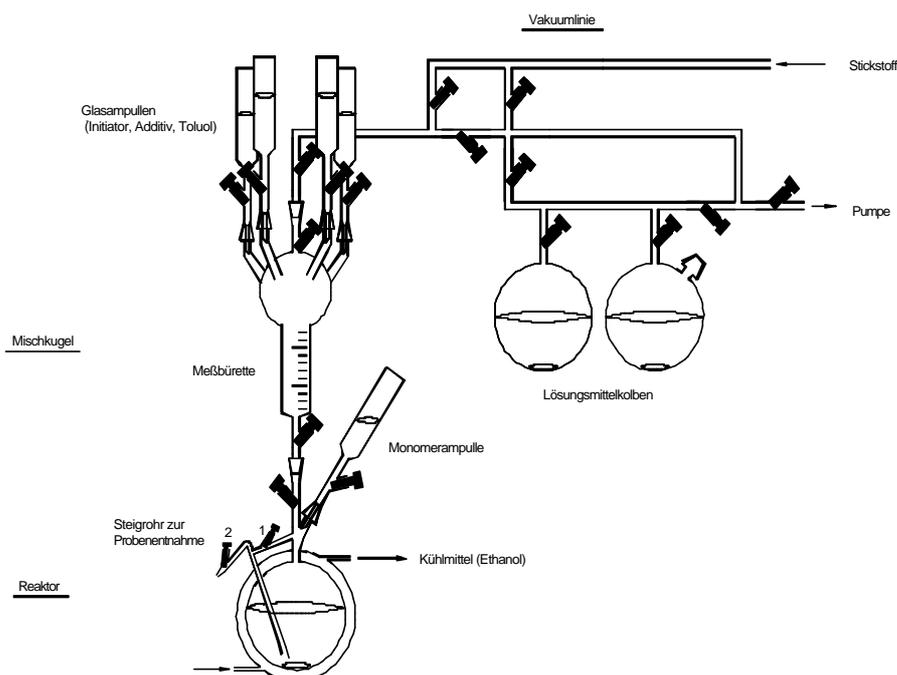


Abbildung 3-1: Apparatur zur Polymerisation von Methylmethacrylat.

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

Bei Reaktionen mit Halbwertszeiten von Sekunden wird dagegen ein vollautomatisch-gesteuerter, diskontinuierlicher Rührkesselreaktor benutzt. Dieser Reaktor wird aber nur in wenigen Ausnahmefällen zur Untersuchung der Polymerisationskinetik eingesetzt, so daß an dieser Stelle auf eine Beschreibung der Apparatur und des Versuchsablaufs verzichtet und nur auf die entsprechende Literatur⁸⁵ verwiesen werden soll.

3.1.3 Versuchsablauf

Im vorbereitenden Teil der kinetischen Versuche werden die benötigten Reagenzien wie beschrieben gereinigt. In einer mit Stickstoff betriebenen Glove-Box werden der Initiator und die Additive in Toluol vollständig gelöst bzw. verdünnt und in zuvor ausgeheizte Glasampullen überführt. Das frisch in eine Glasampulle destillierte Monomere wird in etwas Toluol verdünnt, der interne Standard zugesetzt und dann die Nullprobe für die Bestimmung des Monomerumsatzes entnommen.

Die Reaktionsapparatur wird zunächst mehrfach im Hochvakuum ausgeheizt und mit gereinigtem Stickstoff gespült. Bei der späteren Reaktionstemperatur wird zuerst das Aluminiumalkyl, dann der Initiator und eventuell weitere Additive über die Meßbürette in den Reaktor überführt. Nach jeder Zugabe wird die Meßbürette mit Toluol gespült. Die Initiator/Additiv-Mischung wird bis zu 20 Minuten gerührt bevor unter leichtem Unterdruck das Monomer schnell zugegeben wird. Der Stickstoffdruck wird dann auf etwa 1.2 bar erhöht, um das Eindiffundieren von Feuchtigkeits- oder Sauerstoffspuren zu verhindern, und die Probenentnahmen während der Reaktion zu ermöglichen.

Nach der in Kapitel 3.1.2 zuvor beschriebenen Methode werden jeweils Proben von etwa 10 ml aus dem Reaktor entnommen und direkt mit Methanol versetzt. Etwa 0.5 ml einer Reaktionslösung werden zwecks Bestimmung des Monomerumsatzes gaschromatographisch untersucht, der Rest wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt, mit Benzol versetzt, filtriert und gefriergetrocknet.

3.1.4 Bestimmung der effektiven Reaktionstemperatur

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

Bei langsamen Reaktion in großer Verdünnung treten nur geringe Temperatureffekte ΔT auf und die mittlere Reaktionstemperatur ist in guter Näherung gleich der Anfangstemperatur T_0 – dieser Ansatz ist auch für den überwiegenden Teil der durchgeführten Polymerisationen gültig. Für schnellere Reaktionen mit großen Temperaturanstiegen, bei denen die Reaktionswärme nicht vollständig abgeführt werden kann, gilt näherungsweise für die effektive Reaktionstemperatur T_{eff} ⁸⁶:

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

3.1.5 Bestimmung des Monomerumsatzes

Der Monomerumsatz wird gaschromatographisch über den Restmonomergehalt der abgebrochenen Reaktionslösung zum Zeitpunkt der Probennahme bestimmt. Dazu werden von jeder Probe etwa 0.2 μl in einen Gaschromatographen Typ Fractovap 2350 der Firma Carlo Erba eingespritzt. Die Trennung wird mit Wasserstoff als mobiler Phase und einer Kapillarsäule SE 52 (5% Phenyl- 95% Methylpolysiloxan, Länge: 20 m, Innendurchmesser: 0.32 mm, Filmdicke: 1.5 μm) als stationäre Phase erreicht. Die Analyse wird je nach Monomer bei 60 bis 80°C durchgeführt, als Detektor ein Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet. Die Aufzeichnung der Daten und die Auswertung der Peakflächen erfolgt computerunterstützt mit der Software 'Chrom-Card für Windows, Version 1.17 β ' der Firma Fisons.

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

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

berechnet werden. Dieser Auswertemethode liegt zugrunde, daß das Verhältnis der Signalflächen proportional zum Verhältnis der Massen des Monomeren m_M und des internen Standards m_S ist:

$$\frac{m_M}{m_S} = f_{\text{GC}} \cdot \frac{F_M}{F_S}. \quad (3-3)$$

Für die verwendeten Monomere Methylmethacrylat, *tert*-Butylmethacrylat und *tert*-Butylacrylat sowie die internen Standards *n*-Octan und *n*-Decan ist diese Forderung erfüllt, mit $f_{\text{GC}} = 0.51$ (MMA), 0.67 (tBMA, tBA)⁸⁵.

3.1.6 Bestimmung der Konzentration aktiver Zentren

Gemäß Gleichung (1-7) steigt das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades P_n linear mit dem Monomerumsatz x_p , wenn im System weder Übertragungs- noch Kettenkopplungsreaktionen stattfinden. Aus der Auftragung des mit Gelpermeationschromatographie bestimmten Zahlenmittels des Polymerisationsgrads (Kapitel 3.2.1) gegen den gaschromatographisch bestimmten Umsatz des Monomeren (Kapitel 3.1.5) ergibt sich dann als Steigung der Wert $[M]_0/[P^*]$, so daß bei bekannter Anfangskonzentration des Monomeren $[M]_0$ die Konzentration der aktiven Zentren $[P^*]$ in der Lösung berechnet werden kann.

3.1.7 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Die Berechnung der Bruttowachstumskonstanten k_p erfolgt im allgemeinen auf der Basis von Gleichung (1-6):

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_p \cdot [P^*]_0 \cdot t = k_{app} \cdot t \quad (1-6)$$

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

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

$$-\frac{d[P^*]}{dt} = k_t \cdot [P^*] \quad (3-4)$$

gegeben, deren Lösung

$$[P^*]_t = [P^*]_0 e^{-k_t \cdot t} \quad (3-5)$$

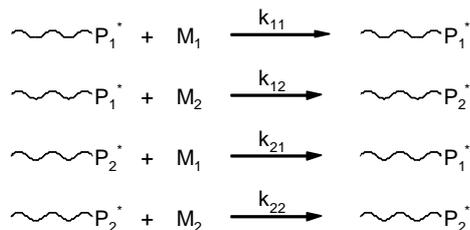
ist. Einsetzen von Gleichung (3-5) in Gleichung (1-6) und anschließende Integration führt dann zu der Gleichung, die die Zeit-Umsatz-Kurve für unimolekularen Abbruch beschreibt:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = \frac{k_{app,0}}{k_t} \cdot (1 - e^{-k_t \cdot t}), \quad (3-6)$$

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

3.1.8 Bestimmung der Copolymerisationsparameter

Zur Berechnung der relativen Reaktivitäten zweier verschiedener Monomere und aktive Zentren werden die Geschwindigkeitskonstanten der Homopolymerisation k_{11} und k_{22} , sowie die der Wechselschritte k_{12} und k_{21} benötigt. Die Auswertung von Copolymerisationsexperimenten erfolgt auf der Grundlage des Copolymerisationsschemas (Schema 3-1):



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

Die Copolymerisationsparameter sind definiert als

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{und} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}, \quad (3-7)$$

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

$$-\frac{d[\text{M}_1]}{dt} = (k_{11} \cdot [\text{P}_1^*] + k_{21} \cdot [\text{P}_2^*]) \cdot [\text{M}_1] \quad (3-8)$$

$$-\frac{d[\text{M}_2]}{dt} = (k_{22} \cdot [\text{P}_2^*] + k_{12} \cdot [\text{P}_1^*]) \cdot [\text{M}_2] \quad (3-9)$$

$$-\frac{d[\text{P}_1^*]}{dt} = \frac{d[\text{P}_2^*]}{dt} = k_{12} \cdot [\text{P}_1^*] \cdot [\text{M}_2] - k_{21} \cdot [\text{P}_2^*] \cdot [\text{M}_1]. \quad (3-10)$$

Eine einfache Integration dieser Gleichungen ist nicht möglich, da die Konzentrationen der aktiven Zentren $[\text{P}_1^*]$ und $[\text{P}_2^*]$ zeitlich nicht konstant sind, sie können aber numerisch an die experimentell erhaltenen Zeit-Umsatz-Kurven angepaßt werden – hierzu wurde das Programmpaket PREDICI, CiT GmbH, benutzt.

Unter Anwendung des Stationaritätsprinzips auf Gleichung (3-10) ergibt sich dann aus den Gleichungen (3-8) und (3-9) die Mayo-Lewis-Gleichung⁸⁷:

$$-\frac{d[\text{M}_1]}{d[\text{M}_2]} = \frac{1 + r_1 \cdot ([\text{M}_1]/[\text{M}_2])}{1 + r_2 \cdot ([\text{M}_2]/[\text{M}_1])}. \quad (3-11)$$

Diese Gleichung kann zwar geschlossen gelöst werden, die Ermittlung der Parameter r_1 und r_2 ist aber nur über nicht-lineare, numerische Anpassung möglich. Um dies zu umgehen, werden üblicher-

weise Näherungslösungen benutzt. Für infinitesimal kleine Monomerumsätze gibt die relative Änderung der Monomerkonzentrationen $[M_1]$ und $[M_2]$ auch das Verhältnis der Monomeranteile m_1 und m_2 im momentan entstandenen Copolymeren an:

$$\lim_{\Delta x_p \rightarrow 0} \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2}. \quad (3-12)$$

In diesem Fall geht Gleichung (3-11) in

$$\lim_{x_p \rightarrow 0} \frac{m_1}{m_2} = \frac{1 + r_1 \cdot ([M_1]/[M_2])}{1 + r_2 \cdot ([M_2]/[M_1])} \quad (3-13)$$

über, woraus die linearisierte Fineman-Ross-Gleichung⁸⁸

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{m_2 - m_1}{m_1} = - \frac{m_2 \cdot [M_1]^2}{m_1 \cdot [M_2]^2} \cdot r_1 + r_2. \quad (3-14)$$

folgt. Durch Umformung dieser Gleichung ergibt sich

$$\frac{[M_1]/[M_2] \cdot (m_1/m_2 - 1)}{m_1/m_2} = \frac{([M_1]/[M_2])^2}{m_1/m_2} \cdot r_1 + r_2, \quad (3-15)$$

so daß mit den Abkürzungen

$$G = \frac{[M_1]/[M_2] \cdot (m_1/m_2 - 1)}{m_1/m_2} \quad \text{und} \quad F = \frac{([M_1]/[M_2])^2}{m_1/m_2} \quad (3-16)$$

die Fineman-Ross-Gleichung als

$$G = r_1 \cdot F + r_2 \quad (3-17)$$

geschrieben werden kann. Eine weitere Variablentransformation führt dann zur Kelen-Tüdös-Gleichung^{89,90}:

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \cdot \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (3-18)$$

mit

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F} \quad \text{und} \quad \xi = \frac{F}{\alpha + F}. \quad (3-19)$$

Der Hilfsparameter α ist frei wählbar, den besten Wert liefert aber das geometrische Mittel des minimalen und maximalen Wertes von F . Die Auftragung von η gegen ξ ergibt dann als Achsenabschnitte $\eta(0) = -r_2/\alpha$ und $\eta(1) = r_1$.

3.2 Polymercharakterisierung

3.2.1 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC), die im angelsächsischen Sprachraum auch als Size Exclusion Chromatography (SEC) bezeichnet wird, ist die am häufigsten angewendete Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte und der Molekulargewichtsverteilungen von Polymeren^{91,92}.

Das Kernstück der GPC ist die mit einem vernetzten Polymergel – beispielsweise ein divinylbenzyl-vernetztes Polystyrol – gefüllte Säule oder Säulenkombination. Die Polymermoleküle diffundieren in die Kapillar-Hohlräume des Gels und werden nach ihrem hydrodynamischen Volumen getrennt, sofern Adsorptionsprozesse oder 'Überladung' der Säule ausgeschlossen sind. Im Gegensatz zur High-Performance-Liquid-Chromatography (HPLC) eluieren bei der GPC große Polymermoleküle vor den kleinen.

Dem hydrodynamischen Volumen kann über eine Eichung mit engverteilten Polymerstandards, deren Molekulargewichtsmittelwerte aus Absolutmessungen wie Osmometrie oder Lichtstreuung bekannt sind, ein Molekulargewicht M bzw. ein Polymerisationsgrad P zugeordnet werden. Für Polymere auf unterschiedlicher Monomerbasis oder für Polymere mit unterschiedlichen Topologien müssen separate Eichungen der GPC vorgenommen werden. Die Beziehung zwischen dem Elutionsvolumen V_e und dem Molekulargewicht verläuft häufig über weite Bereiche linear und kann entweder durch geeignete Polynome oder die 'PSS-Eichfunktion' beschrieben werden (Abbildung 3-2). Bei der PSS-Eichfunktion werden zwei Polynome höherer Ordnung benutzt, um dem kompletten Eichbereich zu erfassen.

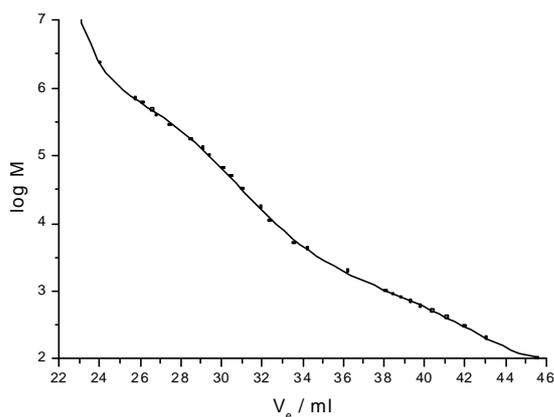


Abbildung 3-2: GPC-Eichkurve für lineares Polymethylmethacrylat, Säulenkombination 'Asterix'.

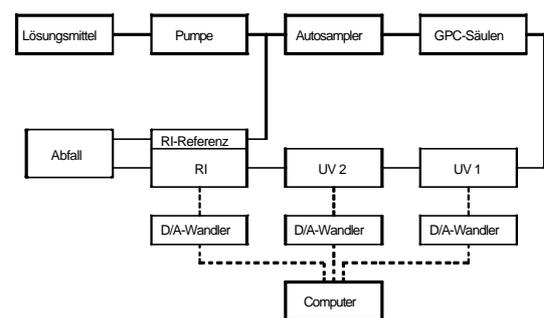


Abbildung 3-3: Schematischer Aufbau der GPC-Anlage 'Asterix'.

Um Quell- und Schrumpfungerscheinungen des Säulenmaterials sowie Veränderungen der Lösungsmittelqualität auszugleichen, werden die gemessenen Elutionsvolumina $V_{e,exp}$ auf einen internen Standard (20 ppm Toluol in dem zum Lösen der Polymere verwendeten Tetrahydrofuran) der

Eichung normiert. Mit dem Elutionsvolumen des internen Standards bei der Eichung $V_{e,S(\text{eich})}$ und dem bei der Messung $V_{e,S(\text{exp})}$ ergibt sich das korrigierte Elutionsvolumen $V_{e,\text{korr}}$ zu

$$V_{e,\text{korr}} = V_{e,\text{exp}} \cdot \frac{V_{e,S(\text{eich})}}{V_{e,S(\text{exp})}}. \quad (3-20)$$

Die Abbildung 3-3 zeigt schematisch den Aufbau der im Arbeitskreis zur Verfügung stehenden GPC-Anlage 'Asterix' – *Meßtemperatur*: Raumtemperatur. *Lösungsmittel*: Tetrahydrofuran (THF). *Pumpe*: GYNKOTHEK High Precision Pump Model 300. *Flußrate*: 1.0 ml/min. *Autosampler*: KNAUER Autosampler. *Injektionsmenge*: 0.1–0.3 mg Polymer in 100 µl Lösungsmittel. *GPC-Säulen*: 5µ, 60 cm, PSS SDV Gel: 10^2 – 10^5Å (linear), 100Å . *UV-Detektoren*: 2x JASCO-UVIDEC 100 III mit variabel einstellbarer Wellenlänge. *RI-Detektor*: Bischoff RI-Detektor 8110 ($\lambda = 800 \text{ nm}$). *Auswerte-Software*: Polymer Standards Service (PSS), Mainz. Diese Anlage ermöglicht die Analyse von Polymeren im Molekulargewichtsbereich von 10^2 bis etwa 10^6 g/mol (Abbildung 3-2), womit in der Regel alle Proben eines kinetischen Versuchs wie auch breitverteilte Polymere mit hochmolekularen und oligomeren Anteilen zu charakterisieren sind.

Die Berechnung der Molekulargewichtsverteilung und der Molekulargewichtsmittelwerte M_n und M_w (bzw. der mittleren Polymerisationsgrade P_n und P_w) aus dem Eluogramm einer Polymerprobe erfolgt mittels der Streifenmethode: Die differentielle Massenverteilung der Polymerisationsgrade $w(P)$ ist definiert als

$$w(P) = \frac{dm}{dP}, \quad (3-21)$$

mit dm/dP als dem Massenanteil des Polymerisationsgrades zwischen P und $P+dP$. Multiplikation mit dV_e/dV_e ergibt

$$w(P) = \frac{dm}{dV_e} \cdot \frac{dV_e}{dP}. \quad (3-22)$$

Die Konzentration des Polymeren dm/dV_e ist proportional zum Meßsignal des RI-Detektors $RI(V_e)$:

$$\frac{dm}{dV_e} = RI(V_e), \quad (3-23)$$

und der Term dV_e/dP ergibt sich aus der Steigung B der Eichkurven am Punkt V_e :

$$B(V_e) = \frac{d \ln P}{dV_e} = \frac{1}{P(V_e)} \cdot \frac{dP}{dV_e}. \quad (3-24)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (3-23) und (3-24) in Gleichung (3-22) ergibt sich die differentielle Massenverteilung

$$w(P) = \frac{RI(V_e)}{P(V_e) \cdot B(V_e)}, \quad (3-25)$$

deren i -te Momente

$$\mu_i = \int_0^{\infty} P^i \cdot w(P) dP \quad (3-26)$$

dann die Mittelwerte der Polymerisationsgrade

$$P_n = \frac{\mu_0}{\mu_{-1}} \quad \text{und} \quad P_w = \frac{\mu_1}{\mu_0}. \quad (3-27)$$

ergeben. Die Uneinheitlichkeit U bzw. die Polydispersität D sind definiert als

$$U = \frac{P_w}{P_n} - 1 = D - 1. \quad (3-28)$$

Während die P_w -Werte sehr genau bestimmt werden können, geht in das für kinetische Untersuchungen interessante P_n unter Umständen ein erheblicher Fehler durch die ungenaue Ermittlung der wichtigen niedermolekularen Anteile ein, insbesondere bei breiten Verteilungen oder verrauschter Basislinie. Außerdem muß wegen der Abhängigkeit des Brechungsindexinkrements dn/dc einer Polymerkette von deren Molekulargewicht M das gemessene Signal RI_{exp} über den empirisch erhaltenen Ausdruck eines relativen RI-Responsefaktors

$$f_{\text{RI}}(M) = 1 - \frac{\alpha}{M - \beta} \quad (3-29)$$

(siehe Abbildung 3-4) korrigiert werden:

$$RI_{\text{korrr}} = RI_{\text{exp}} / f_{\text{RI}}(M). \quad (3-30)$$

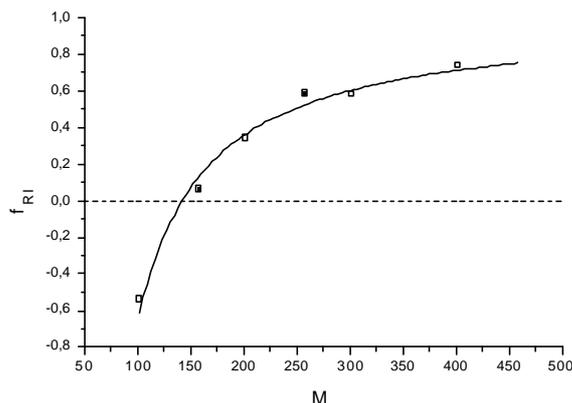


Abbildung 3-4: Abhängigkeit des relativen Responsefaktors $f_{\text{RI}}(M)$ vom Molekulargewicht M für $\text{H}(\text{MMA})_n\text{H}$ □ und $\text{tBu}(\text{MMA})_n\text{H}$ ■. Bestimmung der empirischen Konstanten α und β aus Gleichung (3-29) durch nicht-lineare Regression: $\alpha = 107$, $\beta = 34$.

Die aus der Molekulargewichtsverteilung erhaltene Uneinheitlichkeit der Probe U_{app} setzt sich aus ihrer wahren Uneinheitlichkeit $U_{\text{präp}}$ und der durch Axialdispersion hervorgerufene Verbreiterung des Eluogramms U_{hydr} zusammen – letztere ist eine apparative Konstante, die ausschließlich durch das Säulenmaterial bestimmt wird. Eine Korrektur der Uneinheitlichkeit U_{app} um den Betrag der hydrodynamischen Uneinheitlichkeit ist aber nur für sehr engverteilte Polymere von Bedeutung. Für die oben angegebenen Säulenkombinationen liegt der Wert für U_{hydr} im Bereich von 0.01.

3.2.2 MALDI-TOF-Massenspektrometrie

Die Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS) gestattet die massenspektrometrische Analyse von polymeren Substanzen⁹³. Um eine mögliche Fraktionierung der Polymerketten bei deren Ionisierung mit einem Laserstrahl zu vermeiden, wird der Analyt in hoher Verdünnung in einer geeigneten, bei der Wellenlänge des Lasers absorbierenden Matrix dispergiert. Die Desorption der Laserenergie durch die Matrixmoleküle führt letztendlich – in einem bis heute nicht vollständig geklärten Mechanismus – zur Ionisierung der Polymerketten und deren Überführung in die Gasphase. Danach werden die zum Molekulargewicht der erzeugten Ionen proportionalen Flugzeiten im Massenspektrometer und die entsprechenden Häufigkeiten ermittelt.

Die MALDI-TOF-Massenspektrometrie verspricht im Gegensatz zur GPC zwar einen einfachen Zugang zu absoluten Häufigkeitsverteilungen und Molekulargewichtsmittelwerten synthetischer Polymerproben, sie wird diesem hohen Anspruch aber bereits bei Polymeren mit nur geringfügig verbreiterten Molekulargewichtsverteilungen ($M_w/M_n > 1.2$) nicht gerecht: Jede Veränderung der Geräteeinstellung oder der Probenvorbereitung etwa führt zu unterschiedlichen Spektren, also weder zu reproduzierbaren noch eindeutigen Ergebnissen, und zum Teil zu erheblichen Abweichungen zu den mit GPC ermittelten Verteilungen (Abbildung 3-5)⁹⁴ – aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich die Häufigkeitsverteilungen der GPC zur Bestimmung von Molekulargewichten verwendet. Andererseits liefert die MALDI-TOF-Massenspektrometrie aber derart hoch aufgelöste Spektren mit exaktem Molekulargewicht für jede einzelne Polymerkette, so daß sie zum qualitativen Nachweis und zur Identifizierung eventuell vorhandener chemischer Inhomogenitäten im Polymeren herangezogen wird.

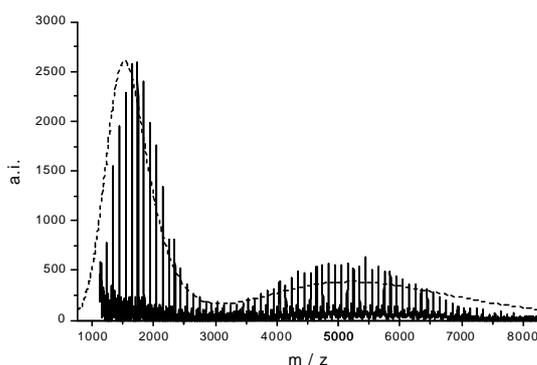


Abbildung 3-5: MALDI-TOF-Massenspektrum eines bimodalen Polymethylmethacrylats. --- Mit GPC erhaltene Häufigkeitsverteilung.

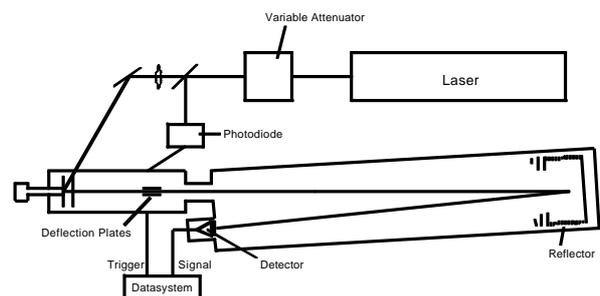


Abbildung 3-6: Schematischer Aufbau eines MALDI-TOF-Massenspektrometers (Bruker Reflex).

Der schematische Aufbau des verwendeten Bruker Reflex MALDI-TOF-Massenspektrometers ist in Abbildung 3-6 wiedergegeben. Der Stickstofflaser des Gerätes arbeitet bei einer Wellenlänge von $\lambda = 337 \text{ nm}$ und liefert 3 ns-Pulse mit 10^6 – 10^7 W/cm^2 . Zur Probenvorbereitung werden $10 \mu\text{l}$ einer 10^{-6}

4 M Lösung des Analyten in Tetrahydrofuran, $10 \mu\text{l}$ einer 10^{-1} M Lösung der Matrix (2,5-Dihydroxybenzoesäure, Aldrich) und $3 \mu\text{l}$ einer 10^{-5} M Lösung eines Alkalimetallsalzes (Kaliumtrifluoroacetat, Aldrich) gemischt. Von dieser Stammlösung wird $1 \mu\text{l}$ auf den Probenträger aufgebracht und das Lösungsmittel an der Luft verdampft. Die durch den Laser erzeugten $[\text{M-K}]^+$ -Ionen werden mit einem Potential von 33.65 kV beschleunigt und mit einem Potential von 35 kV reflektiert ('reflectron-mode'). Vor jeder Messung wird eine externe Kalibrierung des Gerätes mit einem definierten Polystyrolstandard durchgeführt.

3.2.3 NMR-Spektroskopie

Die Taktizitäten der hergestellten Polymere werden über $^1\text{H-NMR}$ - oder $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Die Messung erfolgt bei Raumtemperatur an einem Bruker AM-400 Spektrometer in CDCl_3 (99%-d, Aldrich) als Lösungsmittel. Als interner Standard dient bei $^1\text{H-NMR}$ -Messungen das Signal nicht-deuterierten Lösungsmittels bei $\delta = 7.24 \text{ ppm}$, bei $^{13}\text{C-NMR}$ -Messungen die mittlere Linie des CDCl_3 -Tripletts bei $\delta = 77.0 \text{ ppm}$.

Die Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale für Polymethylmethacrylat ist in der Literatur⁹⁵ ausführlich dokumentiert (Abbildung 3-7). Die Anteile der meso- (m) und racemischen Dyaden (r) im Polymeren können aus den Signalflächen der Methylengruppen bestimmt werden, die der iso- (mm), hetero- (mr) und syndiotaktischen Triaden (rr) aus denen der α -Methylgruppen. Das Signal der Methoxygruppen liefert unter den gegebenen Meßbedingungen dagegen keinerlei Information über die Taktizität des Polymeren.

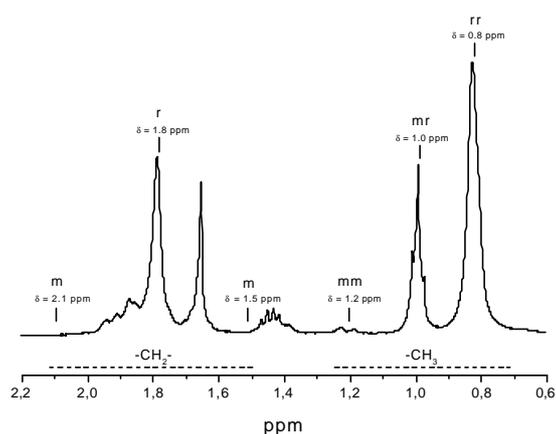


Abbildung 3-1: $^1\text{H-NMR}$ -Signale (400 MHz, CDCl_3 , Raumtemperatur) der Methylene- und α -Methyl-Gruppen für Polymethylmethacrylat.

Die Informationen zur Taktizität von Poly-*tert*-butylmethacrylaten sind dagegen aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nur unzureichend zugänglich, da die Signale der α -Methylgruppe mit denen der *tert*-Butylgruppe überlagert sind. Für dieses Polymer wird daher die in der Literatur⁹⁶ beschriebene Aufspaltung der Ester-carbonyl-Signale im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zur Bestimmung der Triadenanteile herangezogen.

Aus den Flächenverhältnissen der Triadenanteile lassen sich die Wahrscheinlichkeiten für meso- und racemische Dyaden (m) und (r) berechnen:

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

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

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

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

3.3 Strukturuntersuchungen an Esterenolaten

3.3.1 NMR-Untersuchungen

3.3.1.1 Reagenzien

Esterenolate: Die Herstellung von Ethyl- α -lithioisobutyrat (EiBLi) ist in Kapitel 3.1.1 beschrieben. Di-*tert*-butyl- α -lithioglutarat (DtBGLi) wird von der Arbeitsgruppe L. Lochmann (Prag) als farbloses Pulver zur Verfügung gestellt. Für die NMR-Messungen wird es ohne weitere Reinigung eingesetzt. *Aluminiumalkyle:* Triethylaluminium (AlEt_3) und Triisobutylaluminium (AlBu_3^i) werden als 25 gew.-%ige Lösung in Toluol käuflich erworben (Aldrich) und ohne weitere destillative Reinigung verwendet. Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wird das Lösungsmittel im Vakuum bei etwa 10^{-2} mbar vollständig entfernt. *Lösungsmittel:* Toluol- d_8 (99%-d, Aldrich) wird über Natrium/Kalium-Legierung gerührt, entgast und destilliert.

3.3.1.2 Probenvorbereitung und Messung

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

Die Messungen werden im Temperaturbereich von -80 bis $+40^\circ\text{C}$ (193 bis 313K) wahlweise an den mit 5 mm Probenköpfen ausgestatteten Geräten Bruker AC 200, AMX 300 und AM 400 durchgeführt. Eine Meßreihe beginnt stets bei tiefen Temperaturen, und die Probe wird im Thermostaten des NMR-Gerätes auf die gewünschte Temperatur gebracht. Zum Nachweis etwaiger irreversibler Zersetzungs- oder Nebenreaktionen infolge der Temperaturerhöhung werden stichprobenartig Messungen bei tieferen Temperaturen wiederholt.

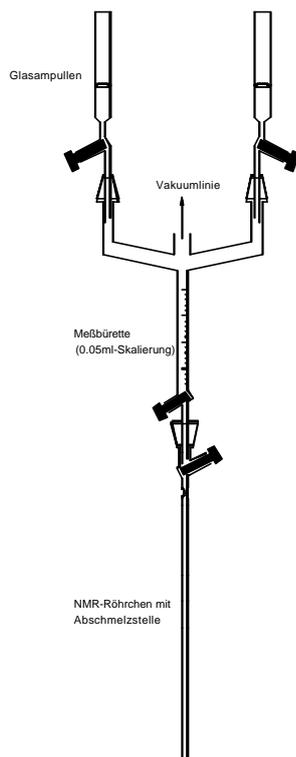


Abbildung 3-2: Vollglas-Apparatur zur Präparation von NMR-Proben bei tiefen Temperaturen unter Schutzgas.

Die ^{13}C -NMR-Spektren werden mit ^1H -Breitband-Entkopplung aufgenommen. Als interner Standard dient bei ^{13}C -NMR-Messungen die mittlere Linie des CD_3 -Multipletts bei $\delta = 20.4$ ppm und bei ^1H -NMR-Messungen das CHD_2 -Signal bei $\delta = 2.30$ ppm des Lösungsmittels. Bei den ^7Li -NMR-Spektren beziehen sich die angegebenen chemischen Verschiebungen auf den externen Standard $\text{LiCl}/\text{D}_2\text{O}$, bei den ^{27}Al -NMR-Spektren auf Aluminiumacetylacetonat/Benzol- d_6 .

3.3.2 Quantenchemische Berechnungen

Alle quantenchemischen Berechnungen stellen Arbeiten von Dr. Horst Weiß (BASF AG Ludwigshafen) dar. Die geometrischen Optimierungen werden auf der Basis der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) mit Hilfe des Karlsruher Quantenchemiepakets TURBOMOLE auf einem 12-Prozessor SGI Power Challenge System ausgeführt. Für die geometrische Optimierung werden die TURBOMOLE Split Valence (7s3p)/[3s2p] Basis-Sets benutzt, die um eine 1d-Polarisationsfunktion für Kohlenstoff (d-Exponent: 0.8) und ein Doppel-Zeta (6s)/[2s] Basis-Set für Wasserstoff ergänzt sind. Das Becke-Perdew 86 Funktional wird durchgehend benutzt, die Atomladungen werden über eine Mulliken-Populationsanalyse der DFT-Dichte berechnet. Für weiterführende Informationen wird auf die in Ref. 11 angegebene Literatur verwiesen.

3.4 Strukturuntersuchungen an lebenden Polymeren

Die ^{13}C -NMR-Untersuchungen lebender Polymere mittels CP-MAS-Festkörper-NMR werden bei Raumtemperatur am Gerät Bruker MSL-300 durchgeführt, das mit einem Probenkopf Bruker MAS 7 mm ausgestattet ist. Die Spektren werden mit ^1H -Breitband-Entkopplung aufgenommen, bei einer Rotation der Probe von 3 kHz. Die Länge der 90° -Pulse liegt im Bereich von 3.5–4.0 μs . Als externer Standard wird Tetramethylsilan verwendet. Die Aufnahme von ^{27}Al -NMR-Spektren erfolgt an einem Bruker ASX-500 Spektrometer mit einem Bruker MAS 4 mm Probenkopf, bei einer Rotation der Probe von 14 kHz. Die Länge der 90° -Pulse liegt bei 1 μs . Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf das ^{27}Al -NMR-Signal einer wässrigen Aluminiumchloridlösung.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Polymerisation mit Aluminiumalkylen und Lithium als Gegenion

Die mit Ethyl- α -lithioisobutyrat initiierte anionische Polymerisation von Methylmethacrylat in Toluol ist bei -78°C mit Halbwertszeiten im Minuten- bis Stundenbereich äußerst langsam, sie gehorcht aber den Gesetzmäßigkeiten einer Reaktion erster Ordnung. Allerdings werden extrem breite und multimodale Molekulargewichtsverteilungen eines überwiegend isotaktischen Polymeren erhalten. Unter sonst identischen Bedingungen führt der Zusatz einer Lewis-Säure wie Triethyl- oder Triisobutylaluminium dann zu signifikanten Veränderungen hinsichtlich der Reaktionskinetik (Abbildung 4-1), der Molekulargewichtsverteilungen (Abbildung 4-2) und der Taktizität³⁸.

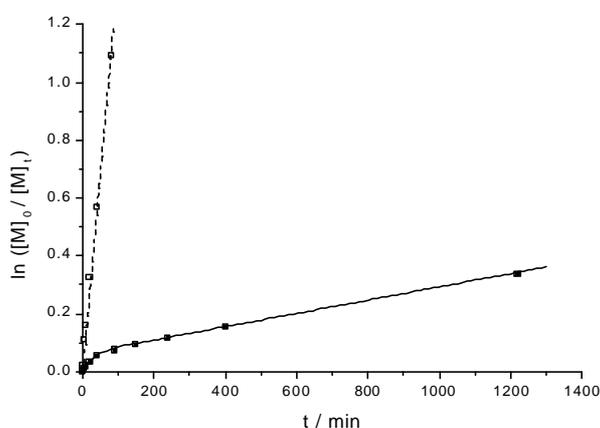


Abbildung 4-1: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit EiBLi (□) und EiBLi/AlEt₃ (■) in Toluol bei -78°C . [EiBLi]₀ = $4,6 \cdot 10^{-3}$ mol/l, [AlEt₃] = $1,6 \cdot 10^{-2}$ mol/l, [MMA]₀ = 0,23 mol/l.

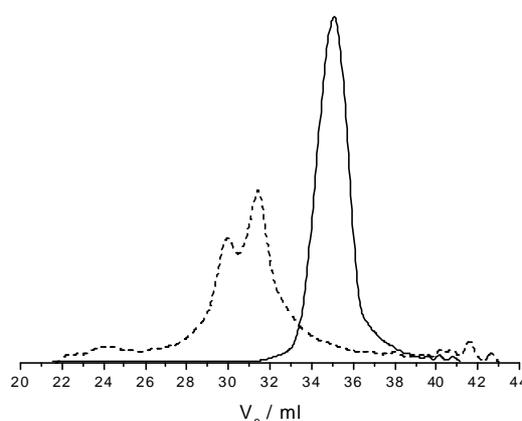


Abbildung 4-2: GPC-Eluogramme der mit EiBLi (--- $M_n = 4540$, $M_w/M_n > 60$) und EiBLi/AlEt₃ (— $M_n = 1910$, $M_w/M_n = 1,58$) bei etwa 30%-igem Monomerumsatz erhaltenen Polymethylmethacrylate.

Der direkte Vergleich der Zeit-Umsatz-Kurven beider Polymerisationssysteme in Abbildung 4-1 zeigt, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit durch die Gegenwart des Aluminiumalkyls erheblich herabgesetzt wird. Die Zeit-Umsatz-Kurve weist zu Anfang eine starke Krümmung mit einem charakteristischen 'Knick' bei niedrigem Monomerumsatz auf – für längere Reaktionszeiten ist sie aber offenbar linear, so daß die Reaktionskinetik kaum auf der Basis von Abbruchreaktionen zu beschreiben ist.

Beim 'back-biting' als der üblicherweise auftretenden Abbruchreaktion entstünde durch eine intramolekulare Claisenkondensation der polymerisationsaktiven Endgruppe mit einer Estergruppe der Polymerkette ein cyclischer β -Ketoester und ein Alkalimethoxid (Schema 1-3). Das MALDI-TOF-Massenspektrum in Abbildung 4-3 zeigt dann aber ausschließlich die homologe Reihe von Molekülonen der mit Protonen abgebrochenen Polymerketten und keine der cyclischen Abbruchprodukte, deren Masse um 32 Da des abgespaltenen Esteralkohols reduziert sein müßte. Dieser

Befund wird auch durch GPC-Untersuchungen mit UV-Detektion am Absorptionsmaximum des β -Ketoesters bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 296.5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 19.8$)⁹⁷ bestätigt.

Allerdings entsteht bei der Initiierung der Polymerisation mit *tert*-Butyllithium zuweilen ein *tert*-Butylisopropenylketon als Nebenprodukt (Schema 1-3), das wie Methylmethacrylat anionisch an die lebende Spezies angelagert wird. Im MALDI-TOF-Massenspektrum des Polymeren taucht dann eine zweite homologe Reihe auf, die bei gleicher Wiederholungseinheit eine um 26 Da, der Massendifferenz beider Monomere höhere Restmasse aufweist (Abbildung 4-4) – offensichtlich tragen die Polymerketten dieser Reihe genau eine Keton-Einheit⁹⁸. Trotz dieser Nebenreaktion liegt die Initiatoreffektivität aber in der Regel oberhalb 85%.

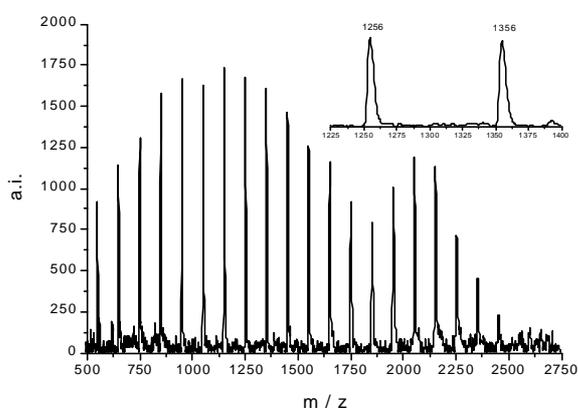


Abbildung 4-3: MALDI-TOF-Massenspektrum ($[\text{M-K}]^+$ -Ionen) des mit $\text{EiBLi}/\text{AlEt}_3$ bei -78°C in Toluol erhaltenen Polymethylmethacrylats aus Abbildung 4-2.

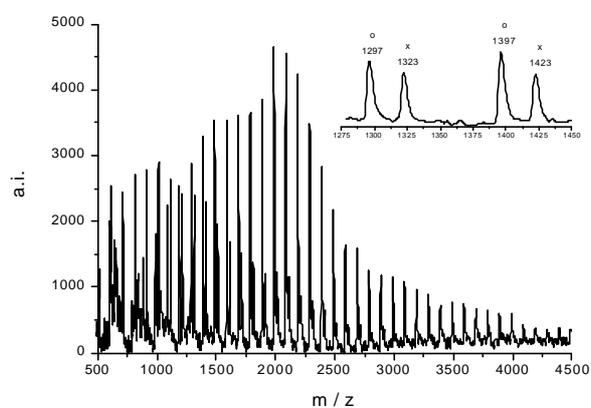


Abbildung 4-4: MALDI-TOF-Massenspektrum ($[\text{M-K}]^+$ -Ionen) eines mit $\text{tBuLi}/\text{AlEt}_3$ bei -78°C in Toluol hergestellten Polymethylmethacrylats. o: $\text{tBu}(\text{MMA})_n\text{H}$; x: $\text{tBu}(\text{tBIK})(\text{MMA})_{n-1}\text{H}$, tBIK = *tert*-Butylisopropenylketon.

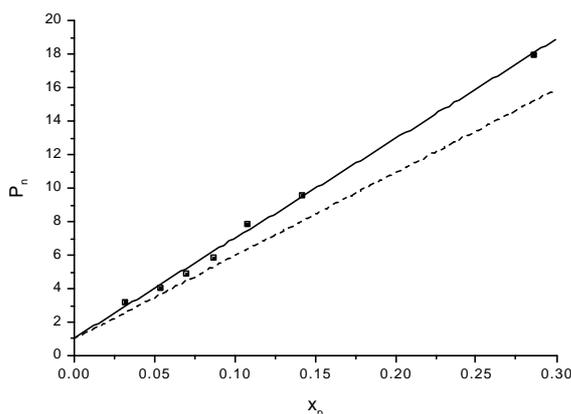


Abbildung 4-5: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads P_n gegen den Monomerumsatz x_p für die Polymerisation von MMA mit $\text{EiBLi}/\text{AlEt}_3$ aus Abbildung 4-1. -- Berechneter Polymerisationsgrad.

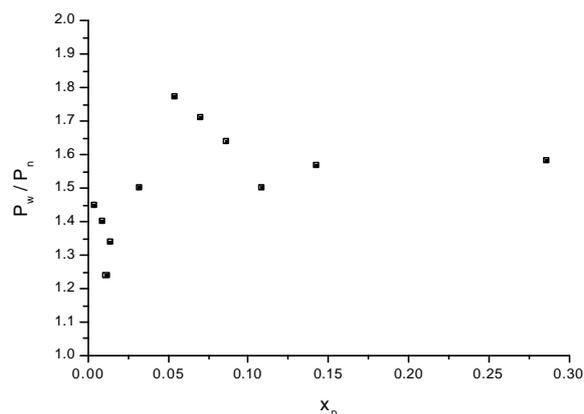


Abbildung 4-6: Auftragung des Polydispersitätsindex P_w/P_n gegen den Monomerumsatz x_p für die Polymerisation von MMA mit $\text{EiBLi}/\text{AlEt}_3$ aus Abbildung 4-1.

Den Ergebnissen der Massenspektrometrie wie auch den linearen Beziehungen zwischen dem aus der GPC erhaltenen Zahlenmittel des Polymerisationsgrads P_n und dem Monomerumsatz x_p

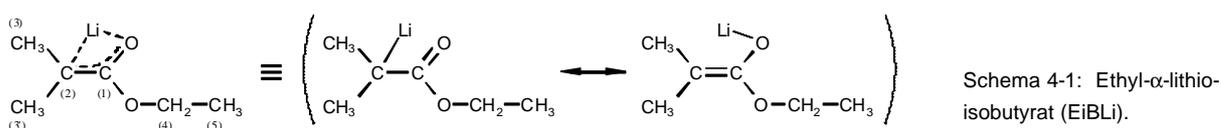
(Abbildung 4-5) zufolge finden keine Übertragungsreaktionen der reaktiven Polymerketten statt. Da aber weder Abbruch- noch Übertragungsreaktionen nachzuweisen sind, ist die Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumalkylen ein nach klassischen Kriterien lebender Prozeß.

Auch wenn die Molekulargewichtsverteilung des in Gegenwart von Aluminiumalkylen in Toluol erhaltenen Polymeren verhältnismäßig eng ist, weicht sie doch erheblich von der für lebende Polymerisationen prinzipiell zu erwartenden Poissonverteilung ab, und der Polydispersitätsindex nimmt sogar mit steigenden Monomerumsatz leicht zu (Abbildung 4-6). Abgesehen davon wird durch das Aluminiumalkyl die Stereoselektivität der Monomeranlagerung beeinflusst, was zu einem hohen Anteil syndiotaktischer Triaden im Polymeren ($rr \approx 0.8$, siehe Kapitel 4.1.4) führt.

Unter dem Strich bleibt zunächst also eine lebende Polymerisation mit einer offenbar komplexen Reaktionskinetik. Im Hinblick auf mechanistische Untersuchungen stellt sich nun als erstes die Frage nach der chemischen Struktur der polymerisationsaktiven Spezies.

4.1.1 Struktur polymerisationsaktiver Spezies

Die Erkenntnisse zur Struktur der polymerisationsaktiven Spezies stützen sich im wesentlichen auf NMR-Untersuchungen und quantenchemische Berechnungen an der für die lebende Polymerkette einfachsten Modellverbindung, dem Ethyl- α -lithioisobutyrat (Schema 4-1), das in unpolaren Lösungsmitteln bevorzugt als tetrameres bis hexameres Aggregat vorliegt – die ausgesprochen hohe Tendenz lithierter Esterenolate zur Aggregation ergibt sich unter anderem aus dampfdruckkosmetrischen Untersuchungen⁹⁹, Röntgenstrukturanalysen¹⁰⁰ und quantenchemischen Berechnungen¹¹.



4.1.1.1 NMR-Untersuchungen

Die ^{13}C -NMR-Untersuchungen an Ethyl- α -lithioisobutyrate in Gegenwart von Triethyl- und Triisobutylaluminium waren bereits ein wesentlicher Teil der Diplomarbeit³⁹. Diese für unterschiedliche molare Verhältnisse Al/Li beider Metallorganyle im Temperaturbereich von -80°C bis $+25^\circ\text{C}$ durchgeführten Studien wurden dann noch durch ^7Li - und ^{27}Al -NMR-Messungen erweitert; ein Auszug der Ergebnisse ist Abbildung 4-7 und Tabelle 1 zu entnehmen.

Bei äquimolarem Zusatz von Triethylaluminium zu Ethyl- α -lithioisobutyrate (Al/Li = 1) verschiebt sich das ^{13}C -NMR-Signal des Carbonylkohlenstoffatoms C-1 von 159 auf 149.8 ppm zu höherem Feld und das des α -Kohlenstoffatoms C-2 von 77 auf 91.1 ppm zu tieferem Feld; die Lagen der restlichen Signale bleiben nahezu unverändert (Tabelle 1). Die Bindung zwischen den Atomen C-1 und C-2 des in Gegenwart von Aluminiumalkylen neu gebildeten Esterenolats hat offenbar einen

stärker ausgeprägten Doppelbindungscharakter, und die Elektronendichte am α -Kohlenstoff ist niedriger als beim Ethyl- α -lithioisobutyrat – diese Reaktivitätsunterschiede schlagen sich dann auch bei den Polymerisationsraten entsprechend nieder (Abbildung 4-1).

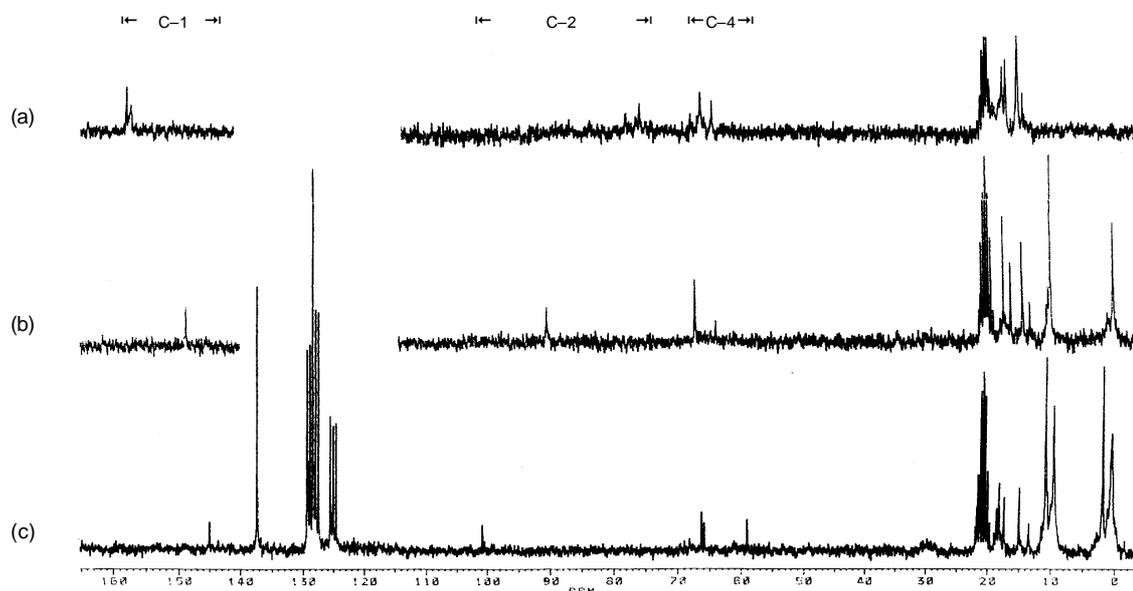


Abbildung 4-7: ^{13}C -NMR-Spektrum (50.3 MHz) von Ethyl- α -lithioisobutyrat (a) und Ethyl- α -lithioisobutyrat in Gegenwart von Triethylaluminium, Al/Li = 1.0 (b), 2.5 (c) bei -40°C in Toluol- d_8 . Signelzuordnung: siehe Tabelle 1, Toluol: δ/ppm = 20.4, 124-138.

Tabelle 1: ^{13}C - (50.3 MHz), ^7Li - (77.8 MHz) und ^{27}Al -NMR-Signale (78.2 MHz) für Ethyl- α -lithioisobutyrat (EiBLi) in Gegenwart von Triethylaluminium (AlEt_3) in Toluol- d_8 bei -40°C (^{13}C , ^{27}Al) bzw. $+25^\circ\text{C}$ (^7Li). Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale gemäß der in Schema 4-1 angegebenen Nomenklatur, Al/Li: molares Verhältnis der Metallorganyle, $\omega_{1/2}$: Halbwertsbreite.

	Al/Li [†]	^{13}C , δ/ppm [‡]					^7Li δ/ppm	^{27}Al [#]	
		C-1	C-2	C-3/C-3'	C-4	C-5		δ/ppm	$\omega_{1/2}/\text{Hz}$
EiBLi	–	158.5	76.5	17.2	64.8	14.3	3.24	–	–
		159.2	78.5	17.9	66.8	15.3			
EiBLi + AlEt_3	1.0	149.8	91.1	16.7	64.5	14.9	2.57	147	6000
				17.8	67.8				
EiBLi + AlEt_3	2.5	145.3	100.6	17.0	58.9	14.6	0.90	159	7500
				17.8	65.6				
					66.0	67.9			

[†] Bestimmung aus dem Flächenverhältnis der ^1H -NMR-Signale der Methylgruppen des Aluminiumalkyls und des Esteralkohols. [‡] Signale der Alkylgruppen des Aluminiumalkyls: δ/ppm = $-0.6 \dots 2.0$ (CH_2) und $9.1 \dots 11.4$ (CH_3). [#] Triethylaluminium: δ/ppm = 154 ppm, $\omega_{1/2}/\text{Hz}$ = 2550 (Ref. 101).

Die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale sind – in Anlehnung an die seit langem in der Literatur bekannten Komplexe aus Lewis-Basen und -Säuren^{102,103} – mit der Bildung eines salzartigen Esterenolat-Aluminiumalkyl-Komplexes plausibel zu erklären. Da sich das Aluminiumalkyl sowohl an den Esteralkohol als auch an den enolisierten Carbonylsauerstoff des Esterenolats zu koordinieren vermag, sind streng genommen zwei isomere Komplexe zu diskutieren: ein lithiiertes

Esterenolat mit einem am Esteralkohol gebundenen Aluminiumalkyl und ein bimettallischer 'At'-Komplex¹⁰⁴ (Abbildung 4-8).

Ab einem molaren Verhältnis der Metallorganyle $\text{Al/Li} = 2$ findet sich das ^{13}C -NMR-Signal des Carbonylkohlenstoffs nochmals um 4.5 ppm auf 145.3 ppm zu höherem Feld und das des α -Kohlenstoffs um 9.5 ppm auf 100.6 ppm zu tieferem Feld verschoben (Tabelle 1). In Analogie zu den vorangegangenen Ausführungen ist davon auszugehen, daß insgesamt zwei Moläquivalente des Aluminiumalkyls an Ethyl- α -lithioisobutyrat koordiniert sind, und ein 'At'-Komplex mit einem zusätzlich an den Esteralkohol koordinierten Aluminiumalkyl entsteht (Abbildung 4-8).

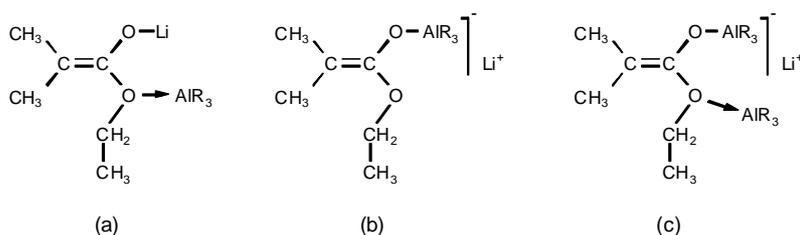


Abbildung 4-8: Strukturvorschläge für 1:1- (a, b) und 1:2-Komplexe (c) aus Ethyl- α -lithioisobutyrat (EiBLi) und Aluminiumalkylen (AlR_3).

Die ^{27}Al -NMR-Signale liegen den vorgeschlagenen Strukturen entsprechend bei etwa 150 ppm in dem für vierfach-koordinierte aluminiumorganische Verbindungen charakteristischen Bereich¹⁰¹. Ansonsten sind den NMR-Daten allerdings keine zusätzlichen Informationen zur chemischen Struktur der Komplexe zu entnehmen – an dieser Stelle sollten quantenchemische Rechnungen ergänzende Hinweise beitragen.

4.1.1.2 Quantenchemische Berechnungen

Die wesentlichen Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen verschiedener Komplexe aus Ethyl- α -lithioisobutyrat und Trimethylaluminium sind in Abbildung 4-9 und in Tabelle 2 zusammengefaßt.

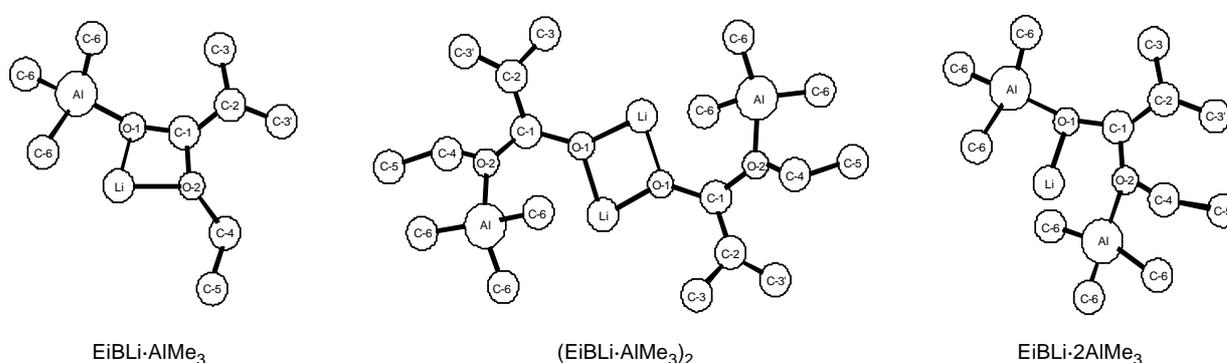


Abbildung 4-9: Berechnete Strukturen verschiedener Komplexe aus Ethyl- α -lithioisobutyrat (EiBLi) und Trimethylaluminium (AlMe_3).

Tabelle 2: Ab initio (DFT) berechnete ^{13}C -NMR-Signale, Mulliken-Ladungen und Bildungswärmen ΔE für Komplexe aus Ethyl- α -lithioisobutyrat (EiBLi) und Trimethylaluminium (AlMe_3). Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale gemäß der in Abbildung 4-9 angegebenen Nomenklatur, $\Delta E = (\text{EiBLi})_n(\text{AlMe}_3)_m - n/4 (\text{MiBLi})_4 - m/2 (\text{AlMe}_3)_2$.

	^{13}C -NMR, δ/ppm						Mulliken-Ladung an C-2	$\Delta E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
	C-1	C-2	C-3	C-3'	C-4	C-5		
$(\text{MiBLi})_4$ †	162.4	78.0	15.5	14.0	(48.8)	–	–0.42	–
EiBLi·AlMe ₃	155.8	88.1	19.0	18.3	70.2	18.3	–0.14	+52.8 ‡
$(\text{EiBLi}\cdot\text{AlMe}_3)_2$	157.6	83.1	21.2	19.9	75.0	19.0	–0.12	–14.2
EiBLi·2AlMe ₃	150.9	93.1	19.2	18.9	74.3	16.6	–0.13	+ 3.3

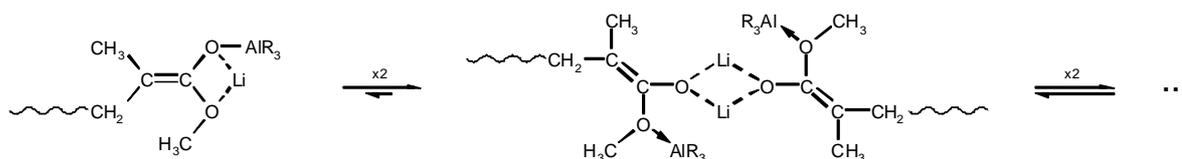
† Hartree-Fock-Werte; Ref. 11. ‡ EiBLi·AlMe₃·2Toluol: +26.8 kJ/mol.

Die in Abbildung 4-9 angegebenen optimierten Strukturen EiBLi·AlMe₃ und EiBLi·2AlMe₃ unimerer Komplexe aus Ethyl- α -lithioisobutyrat und Trimethylaluminium zeigen jeweils beide Metallzentren an den enolisierten Carbonylsauerstoff des Esterenolats gebunden, also gleichermaßen die Strukturelemente lithierter Esterenolate und 'At'-Komplexe aus Abbildung 4-8. Da das stark elektropositive Lithiumion nun aber weniger abgeschirmt ist als beim aggregiert vorliegenden Ethyl- α -lithioisobutyrat, ist die Bildung unimerer Komplexe ein entsprechend endothermer Prozeß (Tabelle 2). Dagegen wird der eigentlich zur Substanzklasse lithierter Esterenolate zu zählende dimere Esterenolat–Aluminiumalkyl-Komplex $(\text{EiBLi}\cdot\text{AlMe}_3)_2$ – hier sind die Esterenolatanionen über die Lithiumionen verbrückt und das Aluminiumalkyl an den Esteralkohol koordiniert – spontan aus den Ausgangsverbindungen erhalten. Dennoch sind auch dann nur drei der vier möglichen Koordinationsstellen am Lithiumion durch zwei Carbonylsauerstoffatome und eine der partiell negativ geladenen Alkylgruppen des Aluminiumalkyls besetzt, und das dimere Aggregat $(\text{EiBLi}\cdot\text{AlMe}_3)_2$ wird daher nicht die thermodynamisch stabilste Struktur eines 1:1-Komplexes sein. Die Bildung höherer Aggregate ist zwar naheliegend, sie wird allerdings bei den Berechnungen aufgrund der großen Anzahl von Atomen nicht weiter berücksichtigt.

Wenn auch die berechneten absoluten chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale der Esterenolat–Aluminiumalkyl-Komplexe in Tabelle 2 erheblich von den Meßdaten in Tabelle 1 abweichen, werden doch die relativen Verschiebungen der Signale des Carbonyl- (C-1) und des α -Kohlenstoffs (C-2) qualitativ, zum Teil auch quantitativ richtig wiedergegeben: Im Vergleich zum Ethyl- α -lithioisobutyrat liegen die Signale für C-1 bei höherem Feld, die für C-2 bei tieferem Feld, und für die Komplexe mit unterschiedlicher Stöchiometrie $(\text{EiBLi}\cdot\text{AlMe}_3)_2$ und EiBLi·2AlMe₃ sind die relativen Verschiebungen mit $\Delta\text{C}-1 = -6.7$ ppm und $\Delta\text{C}-2 = +10.0$ ppm sogar in ausgesprochen guter Übereinstimmung mit den entsprechenden experimentellen Werten von -4.5 ppm und $+9.5$ ppm. Damit verdichten sich die Hinweise, daß die berechneten Komplexe auch den tatsächlich vorliegenden Strukturen gerecht werden könnten.

Unter den üblichen Polymerisationsbedingungen koordiniert sich das Aluminiumalkyl nun nicht nur an die lebenden Endgruppen sondern auch an die Ester-carbonylgruppen des Monomeren und des Polymeren (vgl. Kapitel 4.1.2). Da die lebenden Endgruppen stärkere Lewis-Basen als die

Estercarbonylgruppen sind, aber dafür in geringerer Konzentration vorliegen, ist eigentlich nur mit der Bildung von 1:1-Komplexen zu rechnen. Im allgemeinen werden diese Komplexe unterschiedlich hoch assoziiert vorliegen (Schema 4-2), und es bleibt zunächst nur zu vermuten, daß dieses Gleichgewicht zwar stärker auf die Seite der höheren Assoziante verschoben ist, der nicht assoziierte Komplex $\text{EiBLi} \cdot \text{AlMe}_3$ aber die eigentlich wachstumsaktive Spezies darstellt.



Schema 4-2: Assoziationsgleichgewicht lebender Polymerketten bei der Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumalkylen.

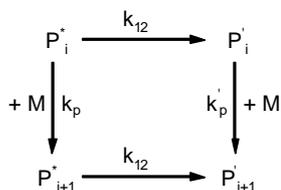
Mit sinkender Lewis-Acidität der aluminiumorganischen Verbindung nimmt auch die Tendenz zur Bildung eines 1:1-Komplexes mit der Endgruppe ab. Die Polymerisation in Gegenwart von Triethoxyaluminium weist daher wieder Parallelen zur Polymerisation mit Lithium als Gegenion auf: In beiden Fällen ist die Polymerisationsrate nahezu identisch, und das Polymer weist eine breite, multimodale Molekulargewichtsverteilung und einen hohen Anteil isotaktischer Triaden und auf⁴³.

4.1.2 Kinetische Untersuchungen

Mit der Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumalkylen liegt zwar offenbar eine lebende Polymerisation vor, die Zeit-Umsatz-Kurven sind aber signifikant gekrümmt. Zur Beschreibung derartiger Zeit-Umsatz-Kurven sind zumindest zwei Spezies unterschiedlicher Reaktivität notwendig, deren Konzentrationen sich im Laufe der Polymerisation entsprechend ändern müssen – im folgenden werden nun zwei unterschiedliche kinetische Modelle vorgestellt.

4.1.2.1 Kinetische Modelle

Bei dem in Schema 4-3 angegebenen kinetischen Modell wird eine langsame Isomerisierung zweier aktiver Spezies angenommen: Anfangs wird das Monomere noch mit der Wachstumskonstanten k_p an eine aktive Spezies P^* angelagert, während der Reaktion wird P^* aber in einem irreversiblen, unimolekularen Schritt mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{12} in eine weniger reaktive Spezies P' umgewandelt. Die Monomeranlagerung an die Spezies P' erfolgt mit der Wachstumskonstanten $k_p' < k_p$, so daß die Polymerisationsrate entsprechend abnehmen muß.



Schema 4-3: Kinetisches Modell zur langsamen Isomerisierung zweier aktiver Spezies.

Für konstante Gesamtkonzentration aktiver Zentren

$$[P^*] + [P'] = [P^*]_0 \quad (4-1)$$

ist die Polymerisationsgeschwindigkeit R_p durch das Zeitgesetz pseudo-erster Ordnung

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = (k_p \cdot [P^*] + k_p' \cdot [P']) \cdot [M] \quad (4-2)$$

gegeben. Die Konzentration der Spezies P^* nimmt gemäß

$$-\frac{d[P^*]}{dt} = k_{12} \cdot [P^*] \quad (4-3)$$

ab. Die Integration dieser Differentialgleichung liefert

$$[P^*]_t = [P^*]_0 \cdot e^{-k_{12} \cdot t}, \quad (4-4)$$

woraus mit Gleichung (4-1)

$$[P']_t = [P^*]_0 \cdot (1 - e^{-k_{12} \cdot t}) \quad (4-5)$$

folgt. Einsetzen der Gleichungen (4-4) und (4-5) in Gleichung (4-2) ergibt

$$-\frac{d[M]}{dt} = [P^*]_0 \cdot \left(k_p \cdot e^{-k_{12} \cdot t} + k_p' \cdot (1 - e^{-k_{12} \cdot t}) \right) \cdot [M] \quad (4-6)$$

mit der Lösung

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = \frac{k_{app} - k'_{app}}{k_{12}} \cdot (1 - e^{-k_{12} \cdot t}) + k'_{app} \cdot t, \quad (4-7)$$

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

Kinetische Untersuchungen zeigen nun, daß der Verlauf der gekrümmten Zeit-Umsatz-Kurven in Abbildung 4-10 und Abbildung 4-12 mit dieser Gleichung zwar qualitativ recht gut zu beschreiben ist, die berechneten kinetischen Konstanten aber lediglich apparente Größen darstellen können: Ohne daß es dafür eine einsichtige Erklärung gäbe, scheint die Konzentration der aktiven Zentren zunächst mit zweiter Ordnung in das Geschwindigkeitsgesetz der Polymerisation einzugehen, nach dem Knick in der Zeit-Umsatz-Kurve aber nur noch mit erster Ordnung. (Abbildung 4-11). Parallel dazu ändert sich auch die externe Reaktionsordnung bezüglich der Anfangskonzentration des Monomeren von null auf eins (Abbildung 4-13).

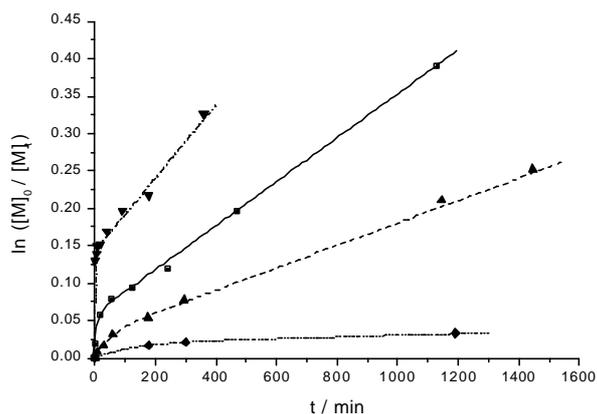


Abbildung 4-10: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit tBuLi/AlEt₃ in Toluol bei -78°C, Variation von [P*]₀. [tBuLi]₀ = 0.41 (◆), 1.84 (▲), 3.80 (■), 13.6·10⁻³ mol/l (▼), [AlEt₃] = 15.0·10⁻³ mol/l, [MMA]₀ = 0.23 mol/l.

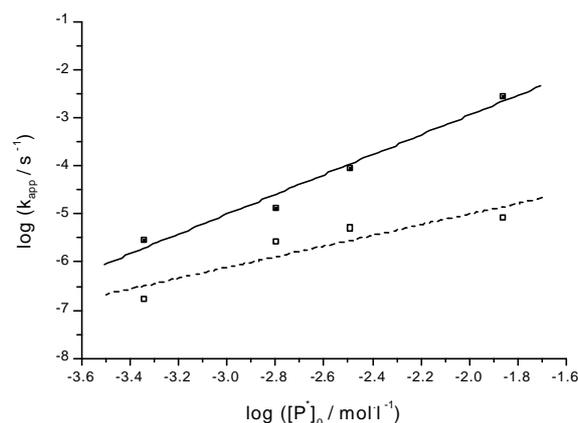


Abbildung 4-11: Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Konzentration aktiver Zentren [P*]₀ durch doppelt-logarithmische Auftragung der aus Abbildung 4-10 mit Gleichung (4-7) berechneten apparenten Bruttowachstumskonstanten k_{app} (■) und k'_{app} (□) gegen [P*]₀; Steigungen: 2.1 ± 0.2 (k_{app}), 1.1 ± 0.4 (k'_{app}).

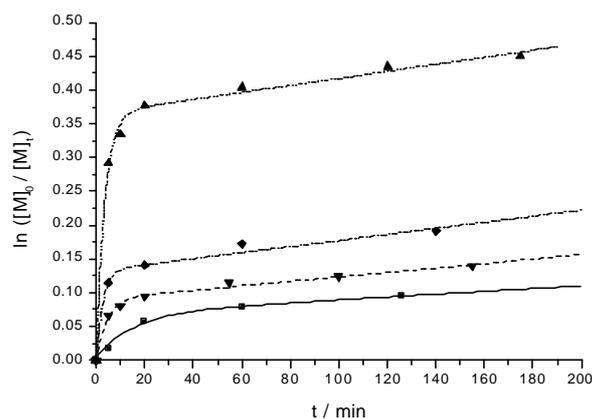


Abbildung 4-12: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit tBuLi/AlEt₃ in Toluol bei -78°C, Variation von [MMA]₀. [tBuLi]₀ = 4.5·10⁻³ mol/l, [AlEt₃] = 15.0·10⁻³ mol/l, [MMA]₀ = 0.024 (▲), 0.049 (◆), 0.107 (▼), 0.230 mol/l (■).

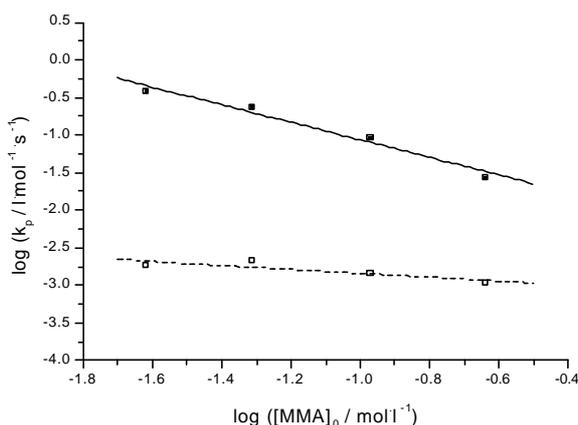


Abbildung 4-13: Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Monomerkonzentration [MMA]₀ durch doppelt-logarithmische Auftragung der aus Abbildung 4-12 mit Gleichung (4-7) erhaltenen Bruttowachstumskonstanten k_p (■) und k'_p (□) gegen [MMA]₀; Steigungen: -1.1 ± 0.2 (k_p), -0.3 ± 0.1 (k'_p).

Abgesehen davon weichen die Zeit-Umsatz-Kurven bei Monomerumsätzen oberhalb 40% dann doch signifikant von der Linearität ab (Abbildung 4-14). Die Polymerisationsrate nimmt in diesem Bereich kontinuierlich ab, obwohl keine cyclischen Abbruchprodukte im Polymeren mit MALDI-TOF-Massenspektrometrie nachzuweisen sind (Abbildung 4-15), und die Polymerisation also noch immer lebenden Charakter besitzt. Mit Gleichung (4-7) ist eine derartig gekrümmte Zeit-Umsatz-Kurve nun auch qualitativ nicht mehr zu beschreiben.

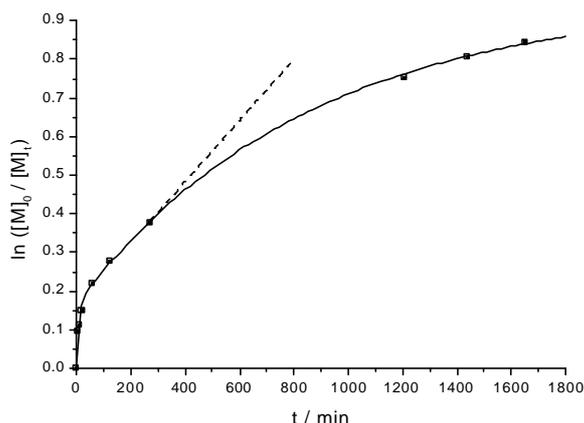


Abbildung 4-14: Zeit-Umsatz-Kurve für die Polymerisation von MMA mit $t\text{BuLi}/\text{AIBu}_3$ in Toluol bei -78°C . $[t\text{BuLi}]_0 = 4,6 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{AIBu}_3] = 14,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{MMA}]_0 = 0,231$ mol/l. --- Mit Gleichung (4-7) berechnete Zeit-Umsatz-Kurve.

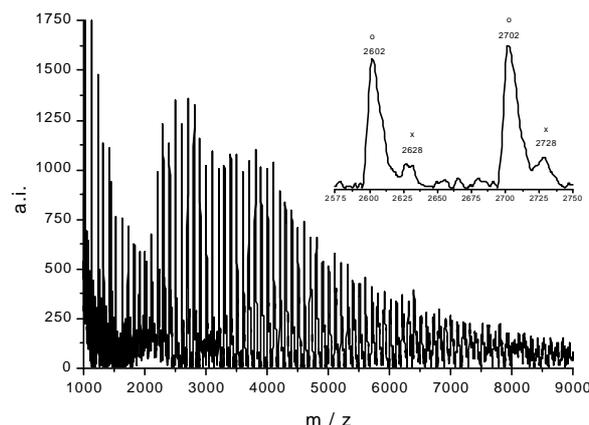
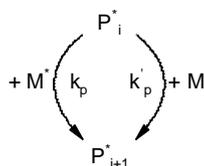


Abbildung 4-15: MALDI-TOF-Massenspektrum ($[\text{M-K}]^+$ -Ionen) des aus der Polymerisation von MMA mit $t\text{BuLi}/\text{AIBu}_3$ nach 1650 Minuten (siehe Abbildung 4-14) hervorgehenden Polymethylmethacrylats. o: $t\text{Bu}(\text{MMA})_n\text{H}$; x: $t\text{Bu}(t\text{BIK})(\text{MMA})_{n-1}\text{H}$, $t\text{BIK} = \text{tert-Butylisopropenylketon}$.

Bei dem kinetischen Modell in Schema 4-4, das in der Literatur für radikalische und koordinative Polymerisationssysteme mit Zusatz von Lewis-Säuren häufig diskutiert wird (vgl. Kapitel 1.4), wird nun angenommen, daß ein aktiviertes Monomer M^* schneller als ein nicht-aktiviertes Monomer M mit den entsprechenden Wachstumskonstanten $k_p > k'_p$ an eine Polymerspezies P^* angelagert wird. Nimmt dann die Konzentration an aktiviertem Monomer während der Polymerisation ab, wäre prinzipiell auch hier eine gekrümmte Zeit-Umsatz-Kurve zu erwarten.



Schema 4-4: Kinetisches Modell zum Mechanismus des aktivierten Monomeren.

Für die Polymerisation von Methylmethacrylat in Gegenwart von Aluminiumalkylen gilt als potentiell aktiviertes Monomer der charakteristisch gelbgefärbte 1:1-Komplex aus Methylmethacrylat und Aluminiumalkyl⁷³. Abgesehen vom Monomeren bildet auch die Modellverbindung der Polymerkette, der Pivalinsäuremethylester (2,2-Dimethylpropionsäuremethylester), einen entsprechenden, allerdings farblosen, 1:1-Komplex mit dem Aluminiumalkyl. Da die Werte der Komplexbildungskonstanten für beide Ester in vergleichbarer Größenordnung liegen⁴⁸, nimmt die Konzentration des aktivierten Monomeren parallel zur sichtbaren Entfärbung der anfangs intensiv gelben Reaktionslösung in der Tat mit steigendem Monomerumsatz ab.

Unter der Annahme, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit maßgeblich durch die Anlagerung des aktivierten Monomeren M^* bestimmt wird, gilt

$$R_p = -\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_p \cdot [\text{P}^*]_0 \cdot [\text{M}^*]. \quad (4-8)$$

Die vom Monomerumsatz x_p abhängende Konzentration des aktivierten Monomeren $[M^*]$ ist durch

$$[M^*] = (1 - x_p) \cdot [M^*]_0 = \frac{[M]_t}{[M]_0} \cdot [M^*]_0 \quad (4-9)$$

gegeben, wobei die Anfangskonzentration des aktivierten Monomeren $[M^*]_0$ gleich der Konzentration des nicht an die lebenden Endgruppen koordinierten, 'freien' Aluminiumalkyls $[AlR_3]^{frei}$ anzunehmen ist:

$$[M^*]_0 = [AlR_3]^{frei} = [AlR_3] - [P^*]_0 \quad (4-10)$$

Einsetzen der Gleichungen (4-9) und (4-10) in Gleichung (4-8) führt zu der Differentialgleichung

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p \cdot [P^*]_0 \cdot [AlR_3]^{frei}}{[M]_0} \cdot [M] \quad (4-11)$$

mit der Lösung

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = \frac{k_p \cdot [P^*]_0 \cdot [AlR_3]^{frei}}{[M]_0} \cdot t = k_{app} \cdot t \quad (4-12)$$

Dem Modell des aktivierten Monomeren zufolge sollten also eigentlich lineare Zeit-Umsatz-Kurven erhalten werden, und es liefert somit auch keine Erklärung für deren Abknicken. Kinetische Untersuchungen zeigen außerdem (Abbildung 4-16)³⁹, daß mit diesem Modell nicht einmal der Anfangsteil der Polymerisation zu beschreiben ist, da die Konzentration des freien Aluminiumalkyls mit einer Reaktionsordnung von -0.4 in das Geschwindigkeitsgesetz einzugehen scheint (Abbildung 4-17) und nicht mit einer laut Gleichung (4-11) zu erwartenden ersten Ordnung.

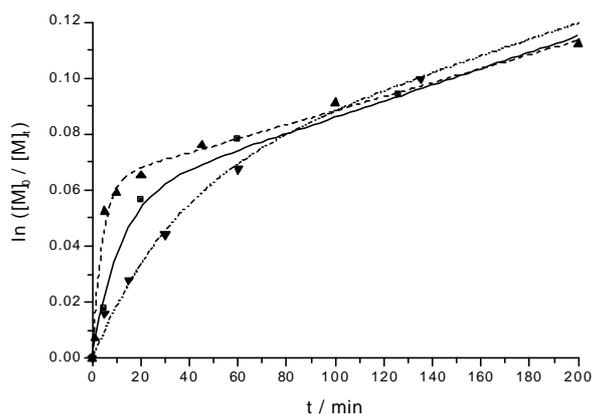


Abbildung 4-16: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit tBuLi/AlEt₃ in Toluol bei -78°C , Variation von [AlEt₃]. [tBuLi]₀ = $4.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, [AlEt₃] = 6.5 (▲), 14.3 (■), $27.7 \cdot 10^{-3}$ mol/l (▼), [MMA]₀ = 0.23 mol/l.

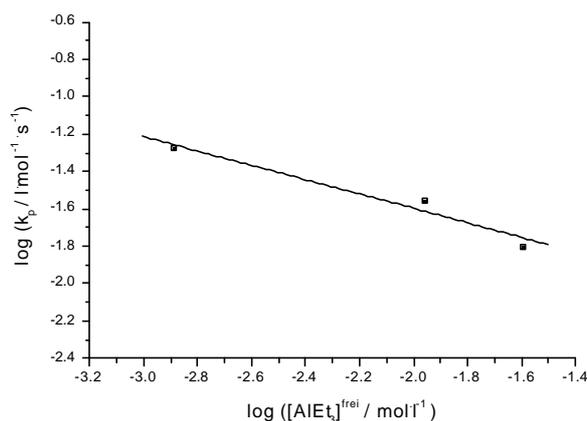


Abbildung 4-17: Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Konzentration des Aluminiumalkyls [AlEt₃] durch doppel-logarithmische Auftragung der aus Abbildung 4-16 mit Gleichung (4-12) bestimmten Bruttowachstums-konstanten k_p gegen $[AlEt_3]^{frei}$; Steigung: -0.4 ± 0.1 .

Zum entsprechenden Ergebnis führt ein Experiment, bei dem nach dem Knick in der Zeit-Umsatz-Kurve nochmals Aluminiumalkyl zugegeben wird (Abbildung 4-18). Die dann höhere Konzentration des potentiell aktivierten Monomeren wird zwar auch durch eine deutlich intensivere Gelbfärbung der Reaktionslösung angezeigt, die Polymerisationsrate bleibt davon aber unberührt – demnach sollte die Reaktion eigentlich nullter Ordnung bezüglich der Konzentration des freien Aluminiumalkyls sein, und die zuvor bestimmte Reaktionsordnung von -0.4 ist offenbar nur eine apparente Größe.

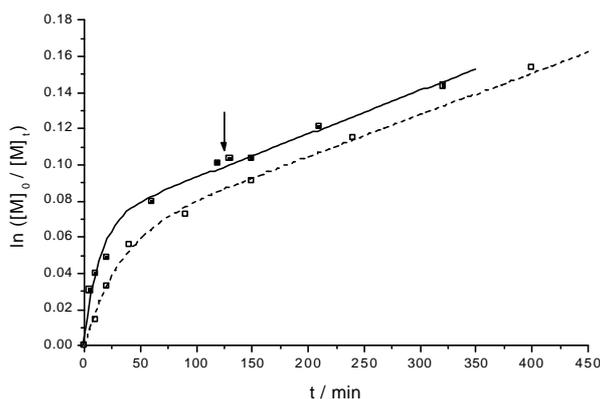


Abbildung 4-18: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit EiBLi/AlEt₃ in Toluol bei -78°C . $[\text{EiBLi}]_0 = 4.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{AlEt}_3]_0 = 16.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{MMA}]_0 = 0.230 \text{ mol/l}$. \square : Referenzversuch, \blacksquare : Zweite Zugabe von AlEt₃ nach 120 min (\downarrow), $[\text{AlEt}_3] > 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

Somit scheiden also beide in Schema 4-3 und Schema 4-4 angegebenen kinetische Modelle zur exakten Beschreibung der gekrümmten Zeit-Umsatz-Kurven, insbesondere der in Abbildung 4-14, aus. Um nun weiterführende Hinweise auf den Mechanismus zu erhalten, wird der Anfangsteil der Polymerisation unter weniger kinetisch orientierten Aspekten untersucht. Dabei liegt zunächst besonderes Augenmerk auf dem 'kritischen' Monomerumsatz zum Zeitpunkt des Knicks in der Zeit-Umsatz-Kurve und dem bis dahin erreichten Polymerisationsgrad.

4.1.2.2 Kritischer Monomerumsatz und Polymerisationsgrad

Gemäß den Zeit-Umsatz-Kurven in Abbildung 4-10 und Abbildung 4-12 scheint der dem Ordinatenabschnitt zu entnehmende Wert des kritischen Monomerumsatzes x_p^{krit} proportional zur Konzentration der aktiven Ketten und umgekehrt proportional zur Anfangskonzentration des Monomeren zu sein. Für die Auftragung des kritischen Monomerumsatzes gegen den inversen theoretischen Polymerisationsgrad $[\text{P}^*]_0 / [\text{MMA}]_0 = (\text{P}_n^{\text{th}})^{-1}$ ergibt sich dann in der Tat ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Größen (Abbildung 4-19). Die Steigung der Geraden muß wegen Gleichung 1-7 gleich einem kritischen Polymerisationsgrad P_n^{krit} sein, der am kritischen Monomerumsatz bei allen Experimenten erreicht sein muß:

$$x_p^{\text{krit}} = \text{P}_n^{\text{krit}} \cdot \frac{[\text{P}^*]_0}{[\text{MMA}]_0} = \frac{\text{P}_n^{\text{krit}}}{\text{P}_n^{\text{th}}} \quad (4-13)$$

Die aus Abbildung 4-19 resultierende Steigung von zwei ist somit mit einem bis zum kritischen Monomerumsatz gebildeten lebenden Dimeren korreliert. Laut den GPC-Untersuchungen für die am kritischen Monomerumsatz erhaltenen Proben liegt der experimentell bestimmte mittlere Poly-

merisationsgrad aber zwischen zwei und acht (Abbildung 4-20) – es ist an dieser Stelle noch nicht zu erkennen, ob diese Werte nur mit einem entsprechend hohen Fehler belastet sind (vgl. Kapitel 3.2.1), oder tatsächlich von den konkreten Reaktionsbedingungen abhängen.

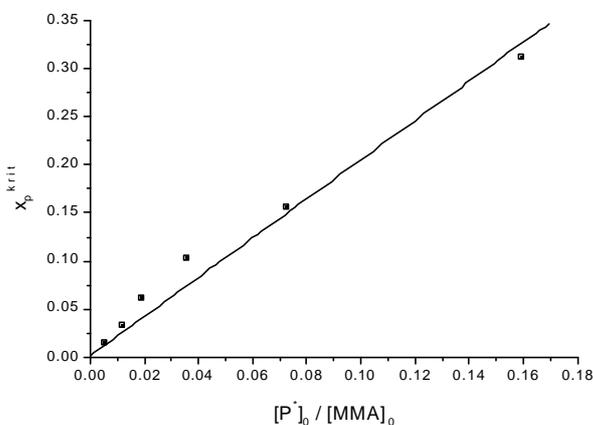


Abbildung 4-19: Auftragung des aus dem Ordinatenabschnitt der gekrümmten Zeit-Umsatz-Kurven aus Abbildung 4-10 und Abbildung 4-12 bestimmten kritischen Monomerumsatzes x_p^{krit} gegen $[P^*]_0/[MMA]_0$. Steigung: 2.0 ± 0.1 .

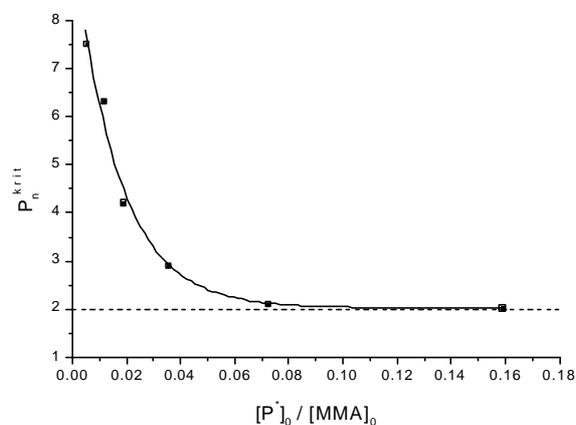


Abbildung 4-20: Auftragung des am kritischen Monomerumsatz experimentell bestimmten Polymerisationsgrads P_n^{krit} gegen $[P^*]_0/[MMA]_0$.

Auch wenn zwischen dem Polymerisationsgrad des lebenden Polymeren und dem Abknicken der Zeit-Umsatz-Kurve ein Zusammenhang gefunden wird, gibt es noch keine Informationen über den zugrundeliegenden Mechanismus. Aus diesem Grund wurden zunächst NMR-spektroskopische Untersuchungen an der dimeren Modellverbindung der lebenden Polymerkette Di-*tert*-butyl- α -lithioglutarat (Abbildung 4-21) in Gegenwart äquimolarer Mengen Triethylaluminium durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 4-22 und Tabelle 3 wiedergegeben sind.

Im Vergleich zur lithiierten Referenzverbindung ist beim 1:1-Komplex aus Di-*tert*-butyl- α -lithioglutarat und Triethylaluminium das ^{13}C -NMR-Signal des Carbonylkohlenstoffs C-1 von 158.1 auf 153.8 ppm und das des α -Kohlenstoffs C-2 von 80.0 auf 90.5 ppm verschoben, also ähnlich wie bei der unimeren Modellverbindung Ethyl- α -lithioisobutyrat (vgl. Tabelle 1). Demnach sollte dieser Komplex zunächst einmal die gleiche dimer assoziierte Struktur wie $(\text{EtBLi}\cdot\text{AlMe}_3)_2$ aufweisen (Abbildung 4-21).

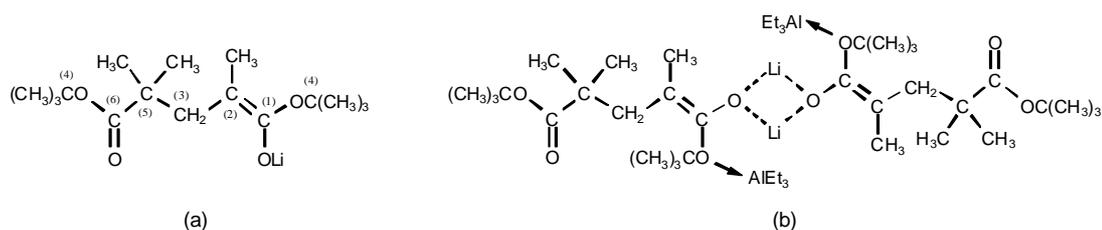


Abbildung 4-21: Unimere Struktur von Di-*tert*-butyl- α -lithioglutarat (DtBGLi, a) und dimeres Assoziat des 1:1-Komplexes aus Di-*tert*-butyl- α -lithioglutarat und Triethylaluminium $(\text{DtBGLi}\cdot\text{AlEt}_3)_2$ (b).

Allerdings liegt noch das Signal des Estercarbonylkohlenstoffs C-6 bei 183.4 ppm um 7.2 ppm bei tieferem Feld, was dann nur mit einer Koordination eines der beiden Metallzentren an den Carbonylsauerstoff dieser Estergruppe zu erklären ist^{48,52}.

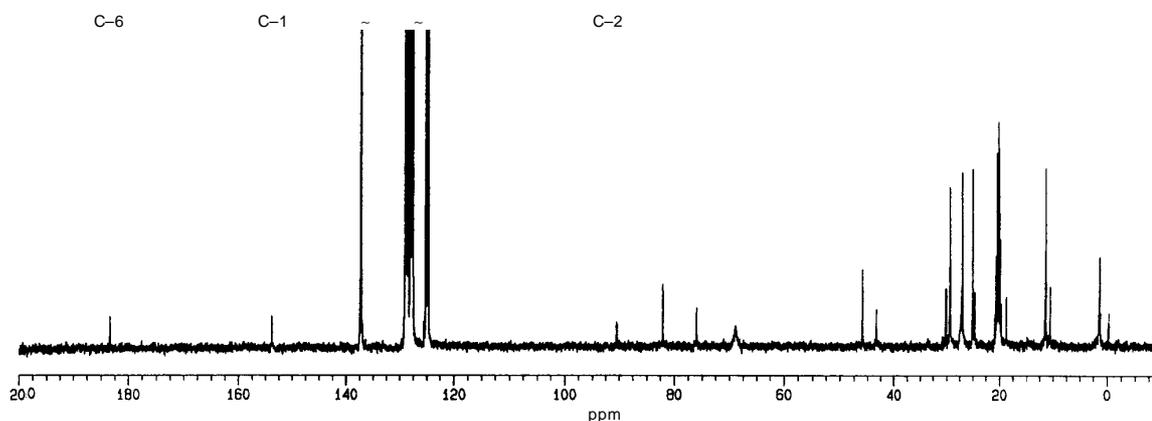


Abbildung 4-22: ¹³C-NMR-Spektrum (100.6 MHz) des 1:1-Komplexes aus Di-*tert*-butyl- α -lithioglutarat (DtBGLi) und Triethylaluminium (AlEt₃) bei -40°C in Toluol-d₈. Signalzuordnung: siehe Tabelle 3, Toluol: δ ppm = 20.4, 124-138.

Tabelle 3: ¹³C- (100.6 MHz), ⁷Li- (77.8 MHz) und ²⁷Al-NMR-Signale (78.2 MHz) für Di-*tert*-butyl- α -lithioglutarat (DtBGLi) in Gegenwart von Triethylaluminium (AlEt₃) in Toluol-d₈ bei -40°C. Zuordnung der Signale gemäß der in Abbildung 4-21 angegebenen Nomenklatur, $\omega_{1/2}$: Halbwertsbreite.

	¹³ C, δ ppm †						⁷ Li δ ppm	²⁷ Al	
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6		δ ppm	$\omega_{1/2}$ /Hz
DtBGLi	158.1	80.0	44.1	67.6	42.8	176.2	3.35	–	–
DtBGLi-AlEt ₃	153.8	90.5	46.0	68.9	43.3	183.4	2.74	160	8000

† Signale der Methylgruppen des Esters: δ ppm = 18...31; Signale der Alkylgruppen des Aluminiumalkyls: δ ppm = 1.4, 1.5 (CH₂) und 10.6, 11.6 (CH₃); ohne Zuordnung: δ ppm = 76.0, 82.1.

Da die Lage des ²⁷Al-NMR-Signals bei 160 ppm für eine nur vierfache Koordination am Aluminiumatom spricht, ist dieser Effekt nur dann auf das Aluminiumalkyl zurückzuführen, wenn dieses nicht mehr an den Esteralkohol der Endgruppe koordiniert ist. Für diesen Fall läge dann aber ein rein lithiiertes Esterenolat als wachstumsaktive Spezies vor, was schon allein wegen der chemischen Verschiebungen der ¹³C-NMR-Signale der Endgruppe auszuschließen ist; außerdem müßte die Polymerisationsrate ab dem kritischen Monomerumsatz zunehmen und nicht wie stets beobachtet abnehmen. Bleibt also nur noch eine intra- oder intermolekulare Koordination der Estercarbonylgruppe zum Lithiumion (Abbildung 4-23), mit der auch jeweils eine vierfache Koordination am Lithiumion realisiert werden kann (vgl. Kapitel 4.1.1.2). Daß die Ausbildung derartiger Strukturen sogar gegenüber der höherer Aggregate bevorzugt zu sein scheint, mag unter anderem auf eine sterische Abschirmung des Lithiumions durch das am Esteralkohol gebundene Aluminiumalkyl zurückzuführen sein.

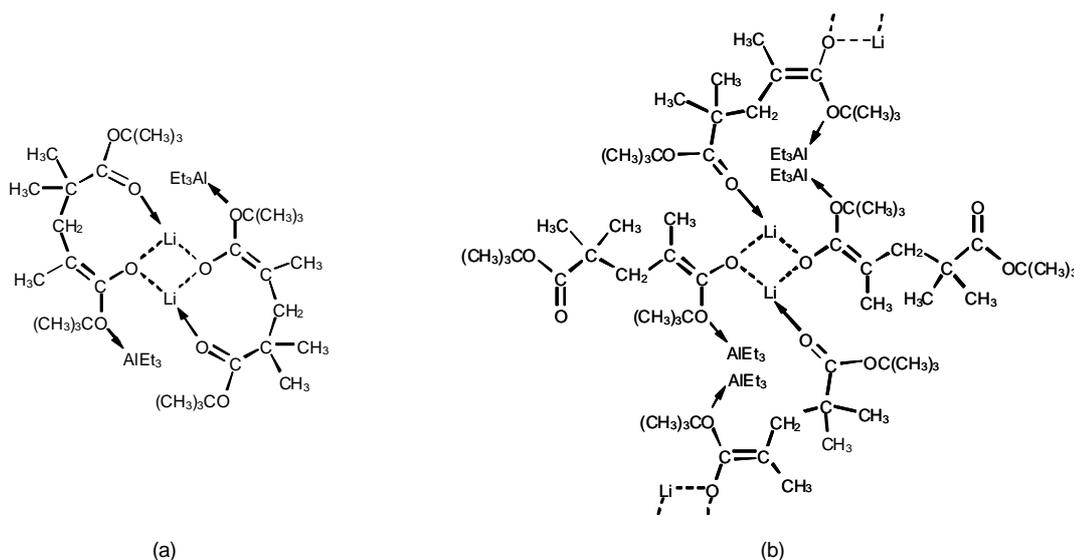


Abbildung 4-23: Intra- (a) und intermolekulare Koordination (b) der vorletzten Estercarbonylgruppe an das Lithiumion der lebenden Endgruppe im dimer assoziierten 1:1-Komplex (DtBGLi-AIEt₃)₂.

Die für die unimere wie auch die dimere Modellverbindung nahezu identische Lage des ¹³C-NMR-Signals von C-2 bei etwa 91 ppm deutet aber darauf hin, daß durch die Koordination der Estergruppe an das Lithiumion die Ladungsdichte am α -Kohlenstoffatom der lebenden Endgruppe nicht beeinflusst wird, womit elektronische Effekte als Ursache für die abnehmende Polymerisationsrate auszuschließen sind. Auch eine sterische Behinderung der Monomeranlagerung ist bei keiner dieser beiden Strukturen zu erkennen. Die intermolekulare Koordination lebender Polymerketten könnte allerdings zur Bildung eines koordinativen, in Toluol unlöslichen Netzwerks (Abbildung 4-24) führen. In diesem Netzwerk ist die *lokale* Konzentration lebender Polymerketten höher als in Lösung, entsprechend niedriger wird daher auch deren Tendenz zur Dissoziation sein. Als Folge einer insgesamt herabgesetzten Konzentration zum Kettenwachstum beitragender, nicht assoziierter Spezies nimmt dann die Polymerisationsrate ab (vgl. Schema 4-2).

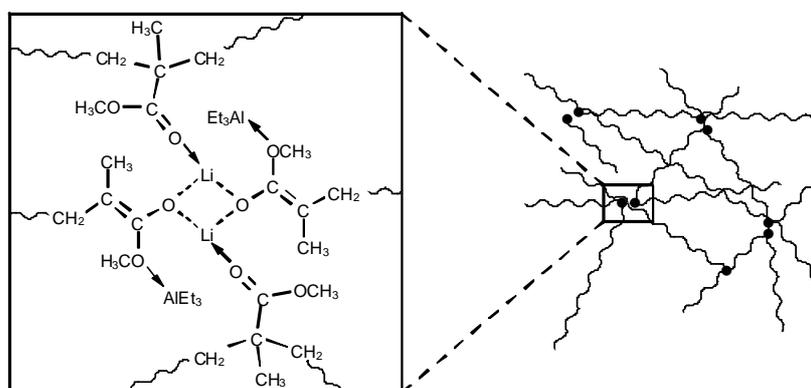


Abbildung 4-24: Koordinatives Netzwerk lebender Polymerketten.

4.1.2.3 Koordinatives Netzwerk lebender Polymerketten

Einen sichtbaren Hinweis auf ein koordinatives Polymernetzwerk gibt es für die anionische Polymerisation von Methylmethacrylat bei -78°C in Toluol allerdings nicht, was wohl daran liegen könnte, daß Polymethylmethacrylat mit diesem Lösungsmittel isorefraktiv ist. Bei Temperaturen oberhalb -65°C fällt aber ein Gel aus der Reaktionslösung aus, welches unter inerten Bedingungen bei Raumtemperatur als farbloses Pulver isoliert werden kann. Daß es sich dann dabei auch um ein Polymergel handelt, zeigt das ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abbildung 4-25) mit den Signalen bei 19 (CH_3), 45 (CH_2), 53 (OCH_3) und 178 ppm ($\text{C}=\text{O}$) eines Polymethylmethacrylats. Außerdem ist in diesem Spektrum noch ein zusätzliches Signal einer Ester-carbonylgruppe bei 184 ppm zu erkennen, also in einer Lage, in der auch das Signal der Estergruppe C-6 des 1:1-Komplexes aus Di-*tert*-butyl- α -lithioglutarat und Triethylaluminium aufgrund seiner Koordination zum Lithiumion der Endgruppe zu finden ist (vgl. Tabelle 3). Während beim dimeren Modell in Lösung von einer nur vierfachen Koordination am Aluminiumatom auszugehen ist, deutet das ^{27}Al -NMR-Signal bei etwa 14 ppm auf eine sechsfache Koordination im Polymergel hin. Es bleibt jedoch offen, ob dies auf eine mit der Länge der Polymerketten sich tatsächlich ändernde mikroskopische Struktur des koordinativen Netzwerks oder einfach nur auf die jeweils unterschiedlichen Meßbedingungen zurückzuführen ist.

Das koordinative Polymernetzwerk löst sich problemlos in polaren Lösungsmitteln wie etwa Tetrahydrofuran; unter Berücksichtigung der in Abbildung 4-24 wiedergegebenen Netzwerkstruktur ist deren Aufbrechen dadurch zu erklären, daß nun Ethermoleküle anstelle der Polymerketten an die lebenden Endgruppen koordiniert werden. Daß die gelierten Polymerketten auch bei Raumtemperatur noch immer polymerisationsaktive Endgruppen besitzen, zeigt sich letztendlich daran, daß ein in Tetrahydrofuran gelöstes Polymergel die Polymerisation von Methylmethacrylat zu initiieren vermag (Abbildung 4-26).

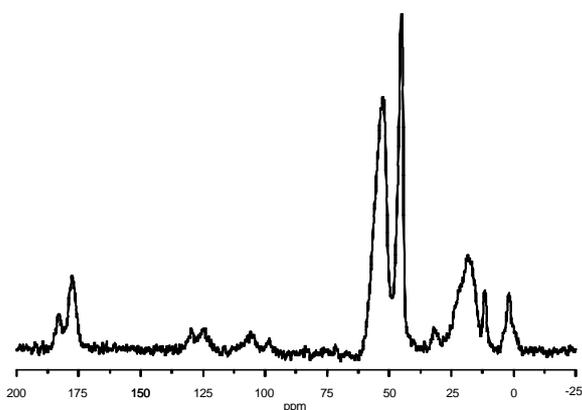


Abbildung 4-25: ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum (75.5 MHz) eines während der Polymerisation von MMA mit $t\text{BuLi}/\text{AlEt}_3$ bei Raumtemperatur in Toluol gebildeten Gels. Signalzuordnung: siehe Text; AlEt_3 : $\delta/\text{ppm} = 3$ (CH_2), 12 (CH_3); ohne Zuordnung bzw. Rotationsseitenbanden: $\delta/\text{ppm} = 35, 90\text{-}135$.

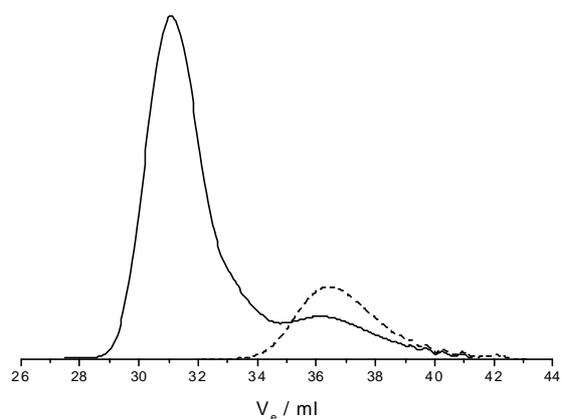


Abbildung 4-26: GPC-Eluogramm des mit einem koordinativen Netzwerk lebender Polymerketten ($--- M_n = 1260, M_w/M_n = 1.3$) in THF bei Raumtemperatur und etwa 40%-igem Monomerumsatz erhaltenen Polymethylmethacrylats ($— M_n = 16170, M_w/M_n = 1.8$).

Den Ausführungen in Kapitel 4.1.2.2 zufolge wirkt sich die Bildung des koordinativen Netzwerks auf die Dissoziation der lebenden Polymerketten und damit die Konzentration der wachstumsaktiven Spezies aus. Unter der Annahme, daß die Dissoziation der Ketten im Netzwerk gegenüber der in Lösung vernachlässigt werden kann, ist die Konzentration der aktiven Zentren proportional zur Konzentration oder dem Molenbruch x_{sol} löslicher Ketten. Für die Steigung $k_{\text{app},t}$ der gekrümmten Zeit-Umsatz-Kurve gilt dann:

$$k_{\text{app},t} = x_{\text{sol}}(t) \cdot [P^*]_0 \cdot k_p = x_{\text{sol}}(t) \cdot k_{\text{app},0}, \quad (4-14)$$

mit $k_{\text{app},0}$ als der Anfangssteigung der Zeit-Umsatz-Kurve. Alternativ ist der Molenbruch x_{sol} über die chemische Zusammensetzung der heterogenen Reaktionslösung zugänglich; aus der gravimetrisch zu bestimmenden Masse m_{gel} des gebildeten Polymergels, der Einwaage des Monomeren m_0 und dem Monomerumsatz x_p ergeben sich zunächst die Gewichtsbrüche

$$w_{\text{gel}} = 1 - w_{\text{sol}} = \frac{m_{\text{gel}}}{m_0 \cdot x_p} \quad (4-15)$$

der löslichen und der gelierten Fraktion, die dann mit den aus der GPC erhaltenen mittleren Molekulargewichten $M_{n,\text{sol}}$ und $M_{n,\text{gel}}$ beider Fraktionen zu den gesuchten Molenbrüchen führen:

$$x_{\text{gel}} = 1 - x_{\text{sol}} = \frac{w_{\text{gel}} / M_{n,\text{gel}}}{w_{\text{gel}} / M_{n,\text{gel}} + w_{\text{sol}} / M_{n,\text{sol}}} \quad (4-16)$$

Da sich die Abnahme der Polymerisationsrate im wesentlichen auf niedrige Monomerumsätze beschränkt, bietet sich zur zeitaufgelösten Bestimmung des Molenbruchs nach beiden Methoden eine Polymerisation an, bei der nur ein verhältnismäßig niedriges Molekulargewicht angestrebt wird. Es zeigt sich dann (Abbildung 4-27 und Tabelle 4), daß der Molenbruch der löslichen Polymerfraktion x_{sol} parallel zur apparenten Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{app},t}$ exponentiell abnimmt, die Polymerisationsrate also in der Tat direkt mit der Bildung des koordinativen Netzwerks korreliert ist. Allerdings ist der aus dem Massenanteil des Polymergels bestimmte Wert des Molenbruchs löslicher Ketten stets höher als er durch die Steigung der Zeit-Umsatz-Kurve vorgegeben wird – möglicherweise wird diese Diskrepanz durch die Vorgehensweise bei der Aufarbeitung der lebenden Reaktionslösung hervorgerufen, und beim Waschen des Polymergels mit Toluol geht ein Teil der gelierten Polymerketten wieder in Lösung.

Im linearen Teil der Zeit-Umsatz-Kurve nach deren Abknicken ändert sich der Molenbruch dann nur noch geringfügig ($x_{\text{sol}} \approx 0.2$, Tabelle 4), was auf das Erreichen des thermodynamischen Sol/Gel-Gleichgewichts zwischen löslichen und gelierten Polymerketten hindeutet. Den Ausführungen in Kapitel 4.1.2.2 und Abbildung 4-14 zufolge sollte sich dieses Gleichgewicht aber mit steigendem Molekulargewicht und steigender Konzentration an Estercarbonylgruppen im Polymeren immer weiter auf die Seite des koordinativen Netzwerks verschieben.

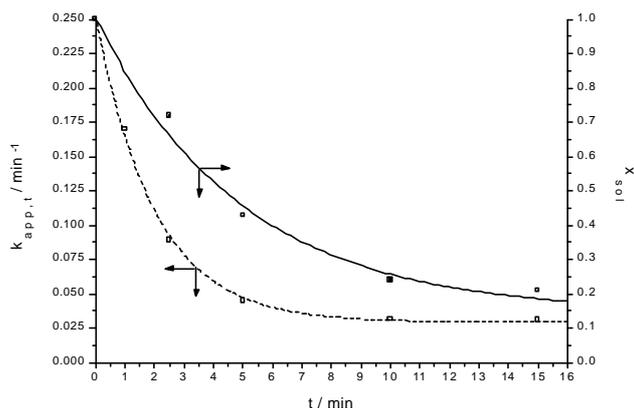


Abbildung 4-27: Steigung der Zeit-Umsatz-Kurve $k_{app,t}$ (\square) und Molenbruch der in Lösung verbliebenen Polymerketten x_{sol} (\blacksquare) für die Polymerisation von MMA mit $t\text{BuLi}/\text{AlEt}_3$ in Toluol bei Raumtemperatur. $[P^*]_0 \approx 0.9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, $[\text{AlEt}_3] = 3.4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, $[\text{MMA}]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$. Sichtbares Einsetzen der Gelierung nach 2 Minuten.

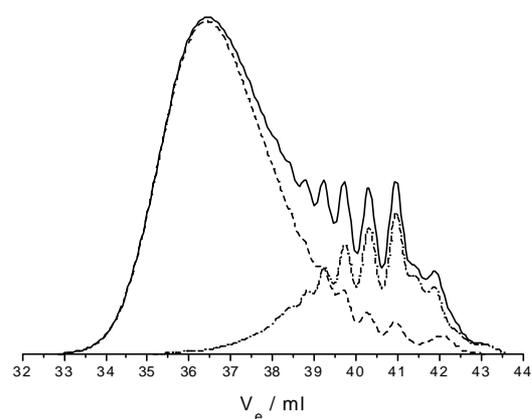


Abbildung 4-28: GPC-Eluogramme der nach 5 Minuten noch löslichen Fraktion ($-$ $M_n = 500$, $M_w/M_n = 1.17$), des koordinativen Polymergels (\cdots $M_n = 1190$, $M_w/M_n = 1.35$) und der aus beiden Anteilen berechneten Gesamtverteilung ($-$ $M_n = 880$, $M_w/M_n = 1.54$).

Tabelle 4: Bestimmung der apparenten Geschwindigkeitskonstanten und die Zusammensetzung der heterogenen Reaktionslösung für die Polymerisation von MMA mit $t\text{BuLi}/\text{AlEt}_3$ in Toluol bei Raumtemperatur (vgl. Abbildung 4-27). t : Reaktionszeit, x_p : Monomerumsatz, $k_{app,t}$: Steigung der Zeit-Umsatz-Kurve nach erster Ordnung, w : Gewichtsbruch, x : Molenbruch, M_n : Zahlenmittel des Molekulargewichts (GPC), M_w/M_n : Polydispersitätsindex.

t/min	x_p	$k_{app,t}/\text{min}^{-1}$	w_{gel}	$M_{n,gel}$	$M_{n,sol}$	x_{sol}	M_n^\dagger	M_w/M_n^\dagger
0	0	0.250	–	–	–	–	–	–
1	0.18	0.165	–	–	–	–	630	1.28
2.5	0.34	0.089	0.48	1080	470	0.72	750	1.42
5	0.42	0.045	0.76	1190	500	0.43	880	1.54
10	0.54	0.032	0.90	1520	520	0.24	1180	1.58
15	0.59	0.031	0.93	1830	530	0.21	1460	1.60

† Gesamtverteilung = Summe der auf w_{sol} bzw. w_{gel} flächennormierten Molekulargewichtsverteilungen beider Fraktionen.

Die Molekulargewichtsverteilung der löslichen Polymerfraktion beinhaltet nun überwiegend die niedermolekularen Anteile, die gelierte Fraktion dagegen das gesamte Spektrum von Polymerketten jeglichen Molekulargewichts (Abbildung 4-28). Der Polydispersitätsindex M_w/M_n des Polymeren steigt erwartungsgemäß mit dem Monomerumsatz (Tabelle 4), was auf einen langsamen Austausch zwischen den löslichen Polymerketten und denen im koordinativen Netzwerk schließen läßt¹⁰⁵.

4.1.2.4 Sol/Gel-Gleichgewicht

Ein Sol/Gel-Gleichgewicht zwischen lebenden Polymerketten in Lösung und eines koordinativen Netzwerks ist also offensichtlich für die komplexe Reaktionskinetik und die breiten Molekulargewichtsverteilungen verantwortlich zu machen, und der maßgeblich die Lage des Gleichgewichts bestimmende Parameter ist die Konzentration der Ester-carbonylgruppen im Polymeren.

Abgesehen von den Estergruppen der lebenden Polymerketten kann auch die des Monomeren an das Lithiumion der Endgruppe koordiniert werden, womit der Bildung des koordinativen Netzwerks

eigentlich entgegengewirkt werden sollte – mit steigender Anfangskonzentration des Monomeren nimmt daher auch der zum Zeitpunkt des Knicks in der Zeit-Umsatz-Kurve erreichte kritische Polymerisationsgrad P_n^{krit} zu (Abbildung 4-20 und Tabelle 5). Da das Monomer dann im Laufe der Reaktion in Polymersegmente umgewandelt wird, wird sein Einfluß auf das Sol/Gel-Gleichgewicht aber auf verhältnismäßig niedrige Umsätze beschränkt bleiben.

Auch dem freien Aluminiumalkyl kommt im Zusammenhang mit dem Sol/Gel-Gleichgewicht eine Bedeutung zu, da es sich wie das Lithiumion an die Estergruppen des Polymeren koordinieren kann (siehe Kapitel 4.1.2.1) und damit die Konzentration der für die Netzwerkbildung zur Verfügung stehenden Estergruppen herabsetzt – je höher die Konzentration des Aluminiumalkyls gewählt wird, desto höher wird daher auch der kritische Polymerisationsgrad sein (Tabelle 5). Das koordinative Netzwerk tritt aber spätestens auf, wenn die Konzentration der Estercarbonylgruppen im Polymeren die des Aluminiumalkyls übersteigt. Soll also die Bildung des Netzwerks mit dem Aluminiumalkyl quantitativ unterdrückt werden, müßte mindestens eine zur Anfangskonzentration des Monomeren äquivalente Konzentration des freien Aluminiumalkyls eingesetzt werden – unter diesen extremen Reaktionsbedingungen findet aber leider keine Polymerisation mehr statt.

Tabelle 5: Kritische Monomerumsätze x_p^{krit} und kritische Polymerisationsgrade P_n^{krit} für die in Abbildung 4-10, Abbildung 4-12 und Abbildung 4-16 beschriebenen Polymerisationen von MMA mit tBuLi/AIEt₃ in Toluol bei –78°C.

Nr.	[tBuLi] ₀ /10 ⁻³ ·mol·l ⁻¹	[AIEt ₃] /10 ⁻³ ·mol·l ⁻¹	[MMA] ₀ /mol·l ⁻¹	[P [*]] ₀ /10 ⁻³ ·mol·l ⁻¹	[AIEt ₃] ^{frei} /10 ⁻³ ·mol·l ⁻¹	$x_p^{\text{krit}} \cdot 10^2$	P_n^{krit}
1	0.41	15.6	0.231	0.46	15.14	1.5	7.5
2	1.84	15.5	0.230	1.60	13.90	3.2	6.3
3	3.80	14.3	0.230	3.23	11.07	6.1	4.2
4	13.60	15.1	0.228	13.90	1.20	15.2	3.1

5	4.28	6.5	0.233	5.20	1.30	6.9	3.4
3	3.80	14.3	0.230	3.23	11.07	6.1	4.2
6	4.14	27.7	0.233	2.28	25.42	6.4	7.6

7	4.19	15.5	0.024	4.70	10.80	31.1	2.0
8	3.95	14.8	0.049	3.60	11.20	15.5	2.1
9	3.94	14.4	0.107	3.82	10.58	10.2	2.9
3	3.80	14.4	0.230	3.23	11.07	6.1	4.2

4.1.2.5 Einfluß von Pivalinsäuremethylester

Alternativ sollte die Bildung des koordinativen Netzwerks lebender Polymerketten durch die Zugabe einer niedermolekularen, nicht polymerisierbaren Lewis-Base zurückgedrängt werden (vgl. Kapitel 4.1.2.3) – die für kinetische Untersuchungen sich anbietende Lewis-Base ist die einfachste Modellverbindung der Polymerkette, der Pivalinsäuremethylester, in dessen Gegenwart dann die in Abbildung 4-29 wiedergegebene Struktur einer dimer assoziierten lebenden Endgruppe zu erwarten wäre (vgl. Abbildung 4-24). Unter diesen Bedingungen ist eine Initiierung der Polymerisation aber praktisch nur mit Esterenolaten wie Ethyl- α -lithioisobutyrat oder lebenden Methacrylat-Oligomeren

zu erreichen; letzteres kann etwa aus *tert*-Butyllithium/Triethylaluminium und Methylmethacrylat ([MMA]/[tBuLi] \approx 1.5) 'in situ' hergestellt werden. Stärkere Nucleophile wie *tert*-Butyllithium reagieren dagegen spontan mit dem Pivalinsäuremethylester unter Abbruch.

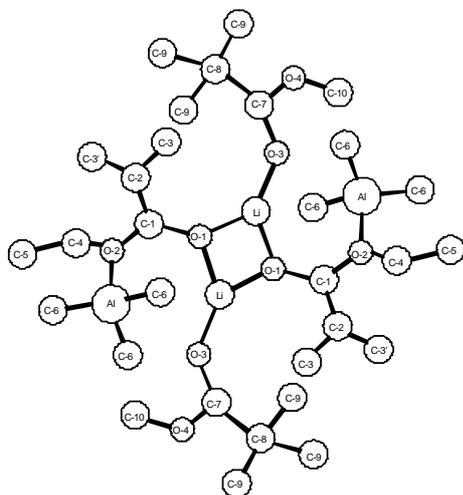


Abbildung 4-29: Berechnete Struktur des dimeren Komplexes (EiBLi·AlMe₃·MPiv)₂ als Modell der lebende Polymerketten in Gegenwart von Aluminiumalkylen und Pivalinsäuremethylester (MPiv).

Mit steigender Konzentration des Pivalinsäuremethylesters erscheint dann die Krümmung der Zeit-Umsatz-Kurven tatsächlich immer weniger stark ausgeprägt (Abbildung 4-30), und die für den Molenbruch x_{sol} in Lösung verbleibender Polymerketten mit Gleichung (4-14) berechneten Werte nehmen auch linear zu (Abbildung 4-31); die aus den Anfangssteigungen der Zeit-Umsatz-Kurven erhaltenen apparenten Bruttowachstumskonstanten k_{app} sind außerdem für jede Esterkonzentration gleich (Tabelle 6). Allerdings ist auch bei einem 15-fachen molaren Überschuss des Esters zum Monomeren die Zeit-Umsatz-Kurve für hohe Monomerumsätze noch immer leicht gekrümmt, was darauf hindeutet, daß die lebende Polymerkette gegenüber dem Pivalinsäuremethylester doch bevorzugt an das Lithiumion der Endgruppe koordiniert wird – möglicherweise kommt hier ein chelatisierender Effekt benachbarter Ester-carbonylgruppen im Polymeren zum Tragen. Es ist daher abzusehen, daß die Konzentration des Pivalinsäuremethylesters dem jeweils angestrebten Molekulargewicht des Polymeren angepaßt werden muß, um die Bildung des koordinativen Polymernetzwerks auch über die gesamte Reaktionsdauer effektiv unterdrücken zu können.

Die Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads gegen den Monomerumsatz ist für alle Polymerisationen in Gegenwart des Pivalinsäuremethylesters linear (Abbildung 4-32), und der lebende Charakter der Reaktion bleibt offensichtlich auch unter diesen Bedingungen erhalten. Die mit steigender Esterkonzentration sinkenden Initiatoreffektivitäten von anfangs 85% auf etwa 50% sind damit zu erklären, daß innerhalb der 20 Minuten vor der Monomerzugabe (siehe Kapitel 3.1.3) das Ethyl- α -lithioisobutyrat doch langsam mit dem Pivalinsäuremethylester unter Abbruch reagiert. Bei Konzentrationen des Pivalinsäuremethylesters oberhalb der des Monomeren werden aber erst Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung erhalten ($P_w/P_n < 1.2$; Tabelle 6), und der Polydispersitätsindex nimmt dann auch mit steigendem Monomerumsatz ab (Abbildung 4-33).

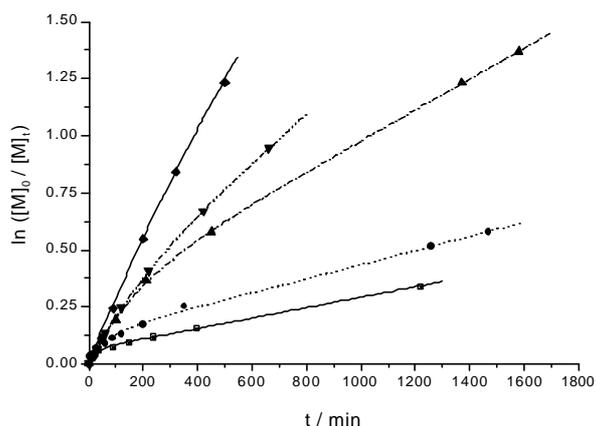


Abbildung 4-30: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit EiBLi/AlEt₃ in Toluol bei -78°C, Einfluss von Pivalinsäuremethylester (MPiv). [EiBLi]₀ = 4,5·10⁻³ mol/l, [AlEt₃] = 15,0·10⁻³ mol/l, [MMA]₀ = 0,23 mol/l, [MPiv] = 0 (■), 0,03 (●), 0,63 (▲), 1,81 (▼), 3,55 mol/l (◆).

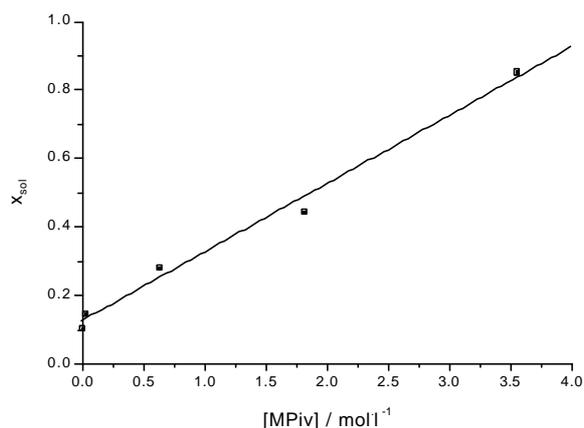


Abbildung 4-31: Auftragung der mit Gleichung (4-14) aus den Anfangs- und Endsteigungen der Zeit-Umsatz-Kurven in Abbildung 4-30 bestimmten Molenbrüche x_{sol} in Lösung verbleibender Polymerketten gegen die Konzentration des Pivalinsäuremethylesters [MPiv].

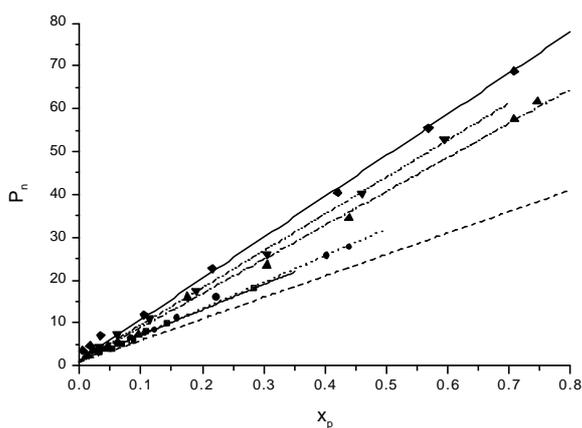


Abbildung 4-32: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads P_n gegen den Monomerumsatz x_p für die Polymerisation von MMA mit EiBLi/AlEt₃ aus Abbildung 4-30. - - Berechneter Polymerisationsgrad.

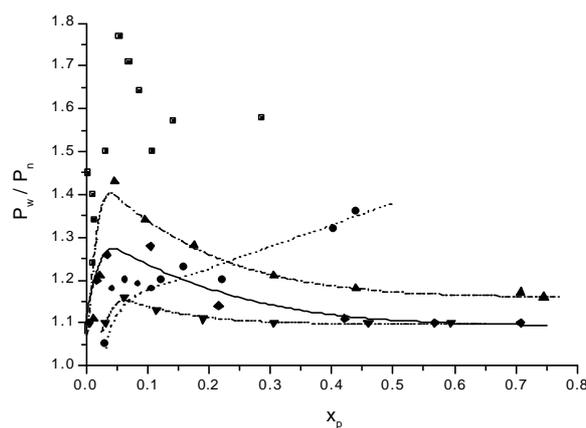


Abbildung 4-33: Auftragung des Polydispersitätsindex P_w/P_n gegen den Monomerumsatz x_p für die Polymerisation von MMA mit EiBLi/AlEt₃ aus Abbildung 4-30.

Tabelle 6: Anionische Polymerisation von MMA mit EiBLi/AlEt₃ in Toluol/Pivalinsäuremethylester (MPiv) bei -78°C: Einfluss der Esterkonzentration [MPiv] auf die Reaktionskinetik und die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere, [EiBLi]₀ = 4,6·10⁻³ mol/l, [AlEt₃] = 15,0·10⁻³ mol/l, [MMA]₀ = 0,23 mol/l. MPiv/Li: [MPiv]/[EiBLi]₀, MPiv/MMA: [MPiv]/[MMA]₀, k_{app} : apparente Geschwindigkeitskonstante, $x_{sol} = k'_{app}/k_{app}$: Molenbruch in Lösung verbleibender Polymerketten (siehe Gleichung (4-14)), f : Initiatoreffektivität, $k_p = k_{app}/[P^*]_0$: Bruttowachstumskonstante, x_p : Monomerumsatz, M_n : Zahlenmittel des Molekulargewichts, M_w/M_n : Polydispersitätsindex.

Nr.	[MPiv] / mol·l ⁻¹	MPiv Li	MPiv MMA	k_{app} / 10 ⁻⁵ ·s ⁻¹	k'_{app} / 10 ⁻⁵ ·s ⁻¹	x_{sol}	f	$[P^*]_0$ / 10 ⁻³ ·mol·l ⁻¹	k_p / l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	x_p	M_n	M_w/M_n
10	0	0	0	3,67	0,38	0,10	0,84	3,89	0,009	0,29	1910	1,58
11	0,03	7	0,1	3,45	0,51	0,15	0,81	3,61	0,010	0,44	2890	1,36
12	0,63	138	2,7	4,05	1,13	0,28	0,68	3,12	0,013	0,75	6270	1,16
13	1,81	389	7,9	3,97	1,75	0,44	0,58	2,70	0,015	0,59	5410	1,10
14	3,55	767	15,4	4,23	3,60	0,85	0,52	2,41	0,018	0,71	6990	1,10

In dem Lösungsmittelgemisch Toluol/Pivalinsäuremethylester 2:1 (v/v) ($[MPiv] = 3.55 \text{ mol/l}$) kommt nun dem Sol/Gel-Gleichgewicht lebender Polymerketten für die Reaktionskinetik praktisch keine Bedeutung mehr zu (vgl. Kapitel 4.1.2.4), und die Konzentration der lebenden Zentren geht dann mit einer Reaktionsordnung zwischen eins und 0.5 in das Geschwindigkeitsgesetz der Polymerisation ein (Abbildung 4-34 und Abbildung 4-35), die des Monomeren mit erster Ordnung (Abbildung 4-36 und Abbildung 4-37). Demnach ist also – entsprechend den Ausführungen der vorangegangenen Abschnitte – in der Tat von einem Gleichgewicht zwischen unimeren und dimer assoziierten lebenden Spezies auszugehen, wobei erstere den maßgeblichen Anteil am Wachstum der Ketten haben. Bei einer Konzentration $[P^*]_0 < 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ scheinen die lebenden Polymerketten noch vollständig dissoziiert vorzuliegen, mit steigender Konzentration $[P^*]_0$ verschiebt sich das Gleichgewicht aber immer weiter auf die Seite der dimeren Assoziante (vgl. Kapitel 4.1.1.2).

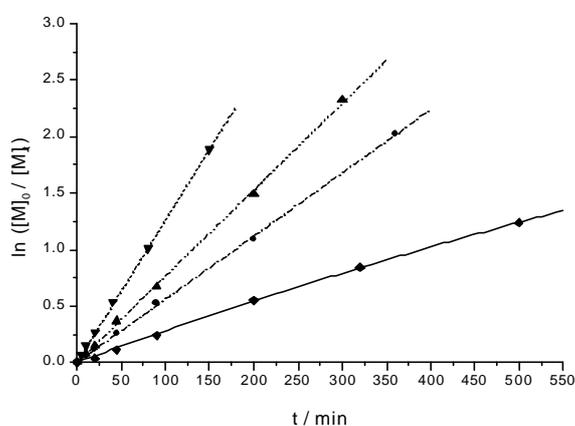


Abbildung 4-34: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit EiBLi/AlEt₃ in Toluol/MPiv ($[MPiv] = 3.55 \text{ mol/l}$) bei -78°C , Variation von $[P^*]_0$. $[EiBLi]_0 = 4.63$ (◆), 6.55 (●), 8.03 (▲), $14.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ (▼), $[AlEt_3] = 15.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[MMA]_0 = 0.23 \text{ mol/l}$.

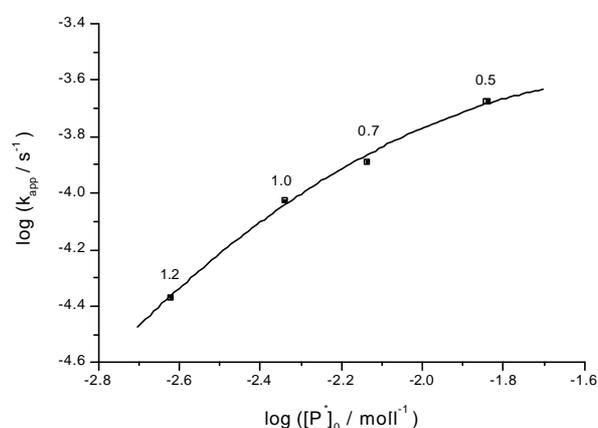


Abbildung 4-35: Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Konzentration aktiver Zentren $[P^*]_0$ durch doppelt-logarithmische Auftragung der aus Abbildung 4-34 erhaltenen apparenten Bruttowachstumskonstanten k_{app} gegen $[P^*]_0$; Steigungen: siehe Grafik.

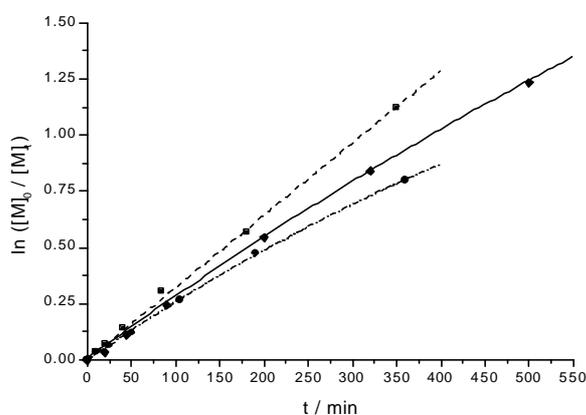


Abbildung 4-36: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit EiBLi/AlEt₃ in Toluol/MPiv ($[MPiv] = 3.55 \text{ mol/l}$) bei -78°C , Variation von $[MMA]_0$. $[EiBLi]_0 = 4.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[AlEt_3] = 15.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[MMA]_0 = 0.104$ (■), 0.231 (◆), 0.314 mol/l (●).

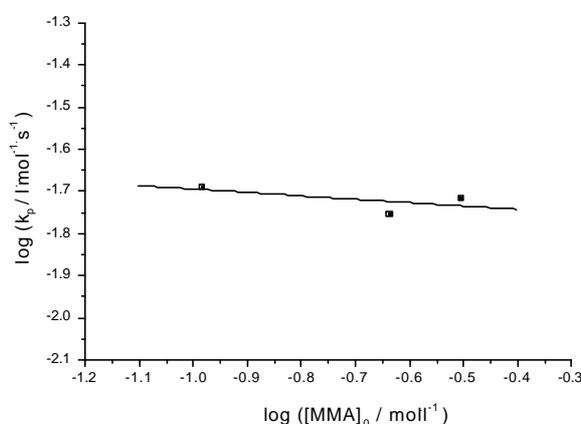


Abbildung 4-37: Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Monomerkonzentration $[MMA]_0$ durch doppelt-logarithmische Auftragung der aus Abbildung 4-36 berechneten Bruttowachstumskonstanten k_p gegen $[MMA]_0$; Steigung: -0.1 ± 0.1 .

Tabelle 7: Anionische Polymerisation von MMA mit $\text{EiBLi}/\text{AlEt}_3$ in Toluol/Pivalinsäuremethylester 2:1 (v/v) bei -78°C : Einfluß der Initiator- $[\text{EiBLi}]_0$ und der Monomerkonzentration $[\text{MMA}]_0$ auf die Reaktionskinetik und die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere, $[\text{AlEt}_3] = 15.0 \cdot 10^{-3} \cdot \text{mol/l}$, $[\text{MPiv}] = 3.55 \text{ mol/l}$. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 6, Al/Li: $[\text{AlEt}_3]/[\text{EiBLi}]_0$.

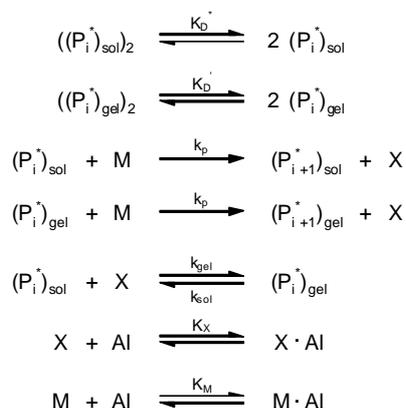
Nr.	$[\text{EiBLi}]_0$ / $10^{-3} \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$[\text{MMA}]_0$ / $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$\frac{\text{Al}}{\text{Li}}$	$\frac{\text{MPiv}}{\text{Li}}$	$\frac{\text{MPiv}}{\text{MMA}}$	f	$[\text{P}^*]_0$ / $10^{-3} \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	k_{app} / $10^{-5} \cdot \text{s}^{-1}$	k_p / $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	x_p	M_n	M_w/M_n
14	4.63	0.231	3.2	767	15.4	0.52	2.41	4.2	0.018	0.71	6990	1.10
15	6.05	0.236	2.5	542	15.0	0.76	4.60	9.3	0.020	0.87	4650	1.10
16	8.03	0.232	1.9	442	15.3	0.91	7.31	12.7	(0.025)	0.90	3150	1.07
17	14.9	0.235	1.0	238	15.1	0.97	14.5	20.5	(0.020)	0.85	1500	1.08
18	4.71	0.104	3.2	753	34.1	0.56	2.64	5.4	0.020	0.67	2790	1.08
14	4.63	0.231	3.2	767	15.4	0.52	2.41	4.2	0.018	0.71	6990	1.10
19	4.75	0.314	3.2	747	11.3	0.46	2.19	4.2	0.019	0.55	7850	1.11

4.1.2.6 Kinetisches Modell

Die in den vorangegangenen Abschnitten dargestellten Erkenntnisse zum Mechanismus der anionischen Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumalkylen sollen nun in einem kinetischen Modell zusammengefaßt werden, das dann insbesondere den Versuchen in reinem Toluol mit Gelbildung genügt. Dieses Modell muß folgende Beobachtungen quantitativ beschreiben können:

- Die Konzentration des Monomeren geht sowohl intern als auch extern mit erster Ordnung in das Geschwindigkeitsgesetz der Polymerisation ein, die der lebenden Zentren mit einer Reaktionsordnung zwischen 0.5 und eins – demnach liegt ein Gleichgewicht zwischen unimeren und dimer assoziierten Ketten vor, und die Monomieranlagerung erfolgt an erstere mit der Wachstumskonstanten k_p (die Monomieranlagerung an die assoziierten Polymerketten wird als so langsam angenommen, daß sie praktisch zu vernachlässigen ist). Aus der Steigung einer Zeit-Umsatz-Kurve ergibt sich dann nur eine apparente Bruttowachstumskonstante $k_p^{\text{exp}} = \alpha \cdot k_p$, mit α als dem Molenbruch nicht assoziierter Polymerketten (siehe Kapitel 4.1.2.5).
- Zu diesem Assoziationsgleichgewicht kommt noch ein Sol/Gel-Gleichgewicht zwischen lebenden Polymerketten in Lösung (= Sol-Phase) und im koordinativen Netzwerk (= Gel-Phase). Im Vergleich zur Sol-Phase ist die lokale Konzentration lebender Ketten in der Gel-Phase höher, entsprechend niedriger ist daher auch deren Tendenz zur Dissoziation ($\alpha_{\text{gel}} \ll \alpha_{\text{sol}}$). Insgesamt wird dann durch die Bildung des Polymernetzwerks die Konzentration der nicht assoziierten, zum Kettenwachstum beitragenden Zentren herabgesetzt (siehe Kapitel 4.1.2.2).
- Im Verlauf der Polymerisation steigt der Bruchteile der Estercarbonylgruppen im Polymeren, und das Sol/Gel-Gleichgewicht wird dadurch immer weiter auf die Seite des Netzwerks verschoben. Der Anteil der Gel-Phase nimmt also in erster Näherung mit steigendem Monomerumsatz zu, er wird zu Beginn der Reaktion allerdings noch maßgeblich durch die Konzentration des freien Aluminiumalkyls mitbestimmt (siehe unten und Kapitel 4.1.2.4).

Für die anionische Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumalkylen in Toluol ergibt sich dann das in Schema 4-5 angegebene kinetische Modell, wobei $(P_i^*)_{\text{sol}}$ und $(P_i^*)_{\text{gel}}$ alle lebenden Ketten der Sol- und der Gel-Phase des Polymerisationsgrads i bezeichnen ($[P_{\text{sol}}^*] + [P_{\text{gel}}^*] = [P^*]_0$), M das Monomer, X die Estercarbonylgruppen im Polymeren und Al das Aluminiumalkyl:



Schema 4-5: Kinetisches Modell für die Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumalkylen in Toluol.

Die Gleichgewichtskonstante des Sol/Gel-Gleichgewichts ist durch

$$K_{\text{sg}} = \frac{k_{\text{gel}}}{k_{\text{sol}}} = \frac{[P_{\text{gel}}^*]}{[P_{\text{sol}}^*] \cdot [X]} = \frac{[P^*]_0 - [P_{\text{sol}}^*]}{[P_{\text{sol}}^*] \cdot [X]} \quad (4-17)$$

gegeben. Wird dann mit y der Molenbruch der Polymerketten in der Sol-Phase bezeichnet, so ergibt sich im Gleichgewicht

$$y = \frac{[P_{\text{sol}}^*]}{[P^*]_0} = \frac{1}{1 + K_{\text{sg}} \cdot [X]} \quad (4-18)$$

Es ist nun noch ein Ausdruck für die während der Polymerisation sich ändernde Konzentration $[X]$ der Estercarbonylgruppen im Polymeren zu finden, und es ist außerdem zu klären, wie schnell sich das Sol/Gel-Gleichgewicht im Vergleich zur Monomeranlagerung einstellt.

Aus NMR-Messungen an Modellverbindungen ist bekannt⁴⁸, daß für die Gleichgewichtskonstanten bei der Koordination des Aluminiumalkyls (Al) an die Estercarbonylgruppen des Monomeren (M) und des Polymeren (X) $K_M \approx K_X \gg 1$ gilt. Das heißt, daß alles 'freie' Aluminiumalkyl ($[Al]^{\text{frei}} = [Al]_0 - [P^*]_0$; vgl. Kapitel 4.1.2.1) an die Estergruppen koordiniert ist, und daß es in erster Näherung auf die beiden Estergruppen M und X entsprechend deren molaren Verhältnis verteilt ist. Der auf die Polymercarbonylgruppen entfallende Anteil ist somit direkt mit dem Monomerumsatz x_p korreliert, und es gilt der Ansatz

$$[X] = [M]_0 \cdot x_p - [Al]^{\text{frei}} \cdot x_p = ([M]_0 - [Al]^{\text{frei}}) \cdot x_p = \left(1 - \frac{[Al]^{\text{frei}}}{[M]_0}\right) \cdot [M]_0 \cdot x_p \quad (4-19)$$

In der Regel ist aber $[Al]^{\text{frei}}/[M]_0 \ll 1$ (siehe Tabelle 5), und der Einfluß des freien Aluminiumalkyls auf die Lage des Sol/Gel-Gleichgewichts kann vernachlässigt werden. Es ergibt sich dann

$$[X] = x_p \cdot [M]_0, \quad (4-20)$$

was in Gleichung (4-18) eingesetzt zu

$$y = \frac{[P_{sol}^*]}{[P^*]_0} = \frac{1}{1 + K_{sg} \cdot [M] \cdot x_p} \quad (4-21)$$

führt.

Die Monomeranlagerung an die nicht assoziierten Zentren in der Sol- und in der Gel-Phase erfolgt mit den apparenten Bruttowachstumskonstanten

$$k_p^* = \alpha_{sol} \cdot k_p \text{ und } k_p' = \alpha_{gel} \cdot k_p, \quad (4-22)$$

und der Monomerumsatz wird dann durch folgende Differentialgleichung beschrieben:

$$\begin{aligned} -\frac{d[M]}{dt} &= [M] \cdot (k_p^* \cdot [P_{sol}^*] + k_p' \cdot [P_{gel}^*]) \\ &= k_p \cdot [P^*]_0 \cdot [M] \cdot (\alpha_{sol} \cdot y + \alpha_{gel} \cdot (1 - y)) \\ &= k_p^* \cdot [P^*]_0 \cdot [M] \cdot (y + \lambda(1 - y)), \end{aligned} \quad (4-23)$$

mit $\lambda = k_p' / k_p^* = \alpha_{gel} / \alpha_{sol}$ als dem molaren Verhältnis zwischen den nicht assoziierten Zentren der Sol-Phase und denen der Gel-Phase. Wird nun $[M]$ durch $[M]_0 \cdot (1 - x_p)$ und y durch den Ausdruck in Gleichung (4-21) ersetzt, ergibt sich

$$\frac{dx_p}{dt} = k_p^* \cdot [P^*]_0 \cdot \frac{1 + \lambda \cdot K_{sg} \cdot [M]_0 \cdot x_p}{1 + K_{sg} \cdot [M]_0 \cdot x_p}. \quad (4-24)$$

Unter der Voraussetzung, daß der Beitrag der Polymerketten in der Gel-Phase zur Monomeraddition zu vernachlässigen ist ($\lambda = 0$), ergibt sich als Lösung von Gleichung (4-24)

$$-(K_{sg} \cdot [M]_0 \cdot x_p + 1) \cdot \ln(1 - x_p) - K_{sg} \cdot [M]_0 \cdot x_p = k_p^* \cdot [P^*]_0 \cdot t. \quad (4-25)$$

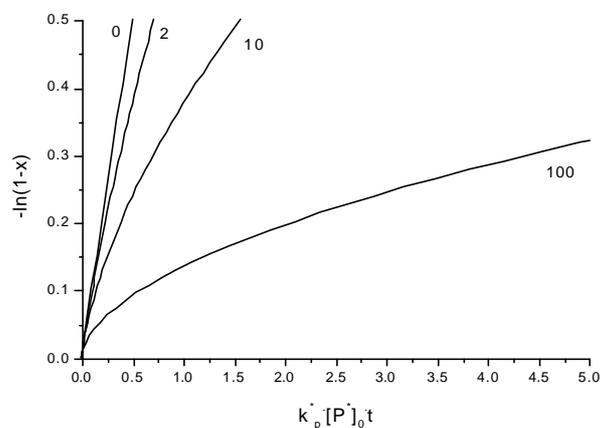


Abbildung 4-38: Mit Gleichung (4-25) berechnete Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung (Annahme einer schnellen Einstellung des Sol/Gel-Gleichgewichts) für verschiedene Werte $K_{sg} \cdot [M]_0$.

Abbildung 4-38 zeigt, daß für $K_{sg} \cdot [M]_0 \gg 1$ die Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung zwar deutlich gekrümmt sind, sie weisen aber keinen charakteristischen Knick auf (vgl. Abbildung 4-10 und Abbildung 4-12). Es ist deshalb notwendig anzunehmen, daß sich das Sol/Gel-Gleichgewicht während der Polymerisation langsam einstellt. Die folgende Differentialgleichung beschreibt dann die mit der Zeit sich ändernde Konzentration $[P_{sol}^*]$ der lebenden Zentren in der Sol-Phase:

$$-\frac{d[P_{sol}^*]}{dt} = +\frac{d[P_{gel}^*]}{dt} = k_{gel} \cdot [P_{sol}^*] \cdot [X] - k_{sol} \cdot [P_{gel}^*] \quad (4-26)$$

bzw.

$$-\frac{dy}{dt} = k_{sol} \cdot (K_{sg} \cdot [M]_0 \cdot x_p \cdot y - (1 - y)) \quad (4-27)$$

Die Differentialgleichungen (4-24) und (4-27) beinhalten vier Geschwindigkeitskonstanten, und sie können daher nicht geschlossen gelöst werden – jedoch ist eine numerische Integration möglich, und die Anfangsbedingungen lauten hierfür: $x_p(0) = 0$ und $y(0) = 1$. Es bietet sich nun noch an, den Parameter $\beta = k_{sol} / (k_p^* \cdot [P^*]_0)$ einzuführen, der das Verhältnis zwischen der Austauschrate der lebenden Zentren und der Wachstumsrate beschreibt. Dieser Parameter ist eine charakteristische Größe für alle lebende Polymerisationen, die über Gleichgewichte verschieden aktiver Zentren ablaufen, und für $\beta < 1$ werden deutlich verbreiterte Molekulargewichtsverteilungen der Polymere erhalten¹⁰⁵.

Bei der numerischen Integration der Gleichungen (4-24) und (4-27) werden die Parameter λ , β und K_{sg} dann solange variiert, bis die berechneten Zeit-Umsatz-Kurven an die für verschiedene Initiator- und Monomerkonzentrationen experimentell erhaltenen Kurven aus Abbildung 4-10 und Abbildung 4-12 bestmöglich angepaßt sind – die Konzentrationen $[P^*]_0$ und $[M]_0$ sind Tabelle 5 zu entnehmen, der Wert für die Bruttowachstumskonstante k_p^* ist in Tabelle 6 mit $9.4 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ angegeben. Abbildung 4-39 und Abbildung 4-40 zeigen dann, daß die Anpassung der Zeit-Umsatz-Kurven ausgesprochen gut gelingt, wenn $\lambda \approx 0.02$, $\beta \approx 0.5$ und $K_{sg} \approx 2800 \text{ l/mol}$ gewählt werden – lediglich für geringe Monomerumsätze und für sehr niedrige Anfangskonzentration des Monomeren ergeben sich signifikante Abweichungen, da hier die zur Beschreibung des Sol/Gel-Gleichgewichts zugrundegelegte Gleichung (4-20) nur eine äußerst grobe Näherung darstellt. Entscheidend ist aber, daß anfangs alle Kurven auch den charakteristischen Knick aufweisen.

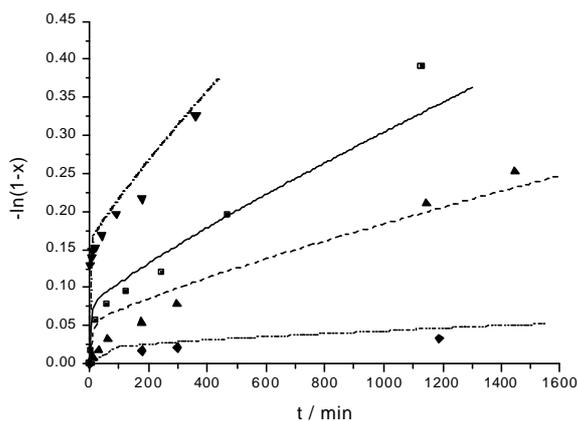


Abbildung 4-39: Mit Gleichung (4-24) und (4-27) berechnete Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit $t\text{BuLi}/\text{AlEt}_3$ in Toluol bei -78°C (vgl. Abbildung 4-10): $[\text{P}^*]_0 = 0.46$ (◆/---), 1.60 (▲/---), 3.23 (■/---), $13.9 \cdot 10^{-3}$ mol/l (▼/---), $[\text{AlEt}_3] = 15 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{MMA}]_0 = 0.23$ mol/l. $\lambda \approx 0.02$, $\beta \approx 0.5$, $K_{\text{sg}} \approx 2800$ l/mol.

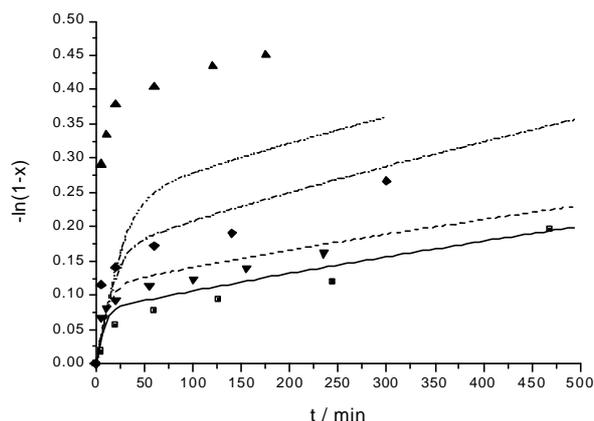


Abbildung 4-40: Mit Gleichung (4-24) und (4-27) berechnete Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit $t\text{BuLi}/\text{AlEt}_3$ in Toluol bei -78°C (vgl. Abbildung 4-12): $[\text{P}^*]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{AlEt}_3] = 15 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{MMA}]_0 = 0.024$ (▲/---), 0.049 (◆/---), 0.107 (▼/---), 0.230 mol/l (■/---). $\lambda \approx 0.02$, $\beta \approx 0.5$, $K_{\text{sg}} \approx 2800$ l/mol.

Für das Auftreten des Knicks in den Zeit-Umsatz-Kurven ist der Parameter β maßgeblich verantwortlich, in dessen niedrigem Zahlenwert letztendlich zum Ausdruck kommt, daß der Austausch zwischen den lebenden Zentren in der Sol- und in der Gel-Phase langsamer ist als der Anlagerungsschritt des Monomeren an die nicht assoziierten Polymerketten – dies wurde wegen der Zunahme des Polydispersitätsindex P_w/P_n mit dem Monomerumsatz schon vermutet (vgl. Kapitel 4.1.2.3). Der hohe Wert der Gleichgewichtskonstanten K_{sg} zeigt, daß das Sol/Gel-Gleichgewicht stark auf der Seite des Gels liegt, und die Gelbildung somit wie eine irreversible Reaktion behandelt werden kann. Der niedrige Wert für λ bestätigt, daß die lebenden Polymerketten in der Gel-Phase deutlich stärker assoziiert sind als in der Sol-Phase.

Es kann also zusammenfassend festgehalten werden, daß das in Schema 4-5 zugrundegelegte Reaktionsschema in der Lage ist, den zeitlichen Verlauf der Polymerisationen für unterschiedliche Anfangskonzentrationen mit einem Satz von drei Konstanten zu beschreiben. Die einzig noch unbekannt GröÙe ist die Gleichgewichtskonstante K_D^* für die Dissoziation der Polymerketten in der Sol-Phase, die den Anteil der unimeren Ketten im Sol α_{sol} festlegt.

4.1.3 Temperaturabhängigkeit der Wachstumskonstanten

Abbildung 4-41 zeigt die im Temperaturbereich von -78 bis 0°C erhaltenen Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von Methylmethacrylat mit *tert*-Butyllithium/Triethylaluminium in Toluol. Bis etwa -20°C weisen alle Kurven den gleichen Verlauf mit dem bei niedrigen Monomerumsätzen charakteristischen Knick, gefolgt von einem linearen Teil – bis zu dieser Temperatur scheint der lebende Charakter der Polymerisation offenbar erhalten zu bleiben. Ab 0°C deuten sich aber bereits Abbruchreaktionen der lebenden Polymerketten an, was durch die Ergebnisse massenspektrometrischer Untersuchungen der Polymere auch bestätigt wird (Abbildung 4-42).

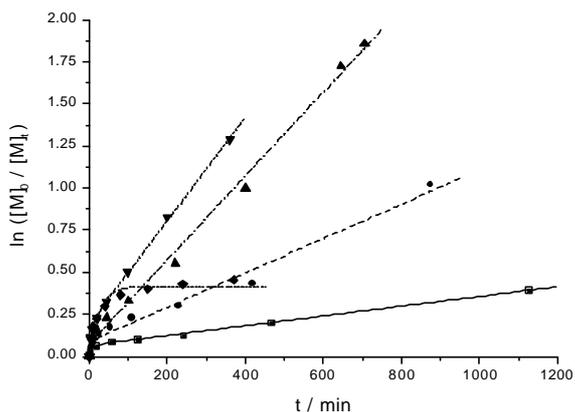


Abbildung 4-41: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit $t\text{BuLi}/\text{AlEt}_3$ in Toluol bei verschiedenen Temperaturen: -78 (■), -60 (●), -41 (▲), -19 (▼), 0°C (◆). $[\text{tBuLi}]_0 = 4.6 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{AlEt}_3] = 15.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{MMA}]_0 = 0.23$ mol/l.

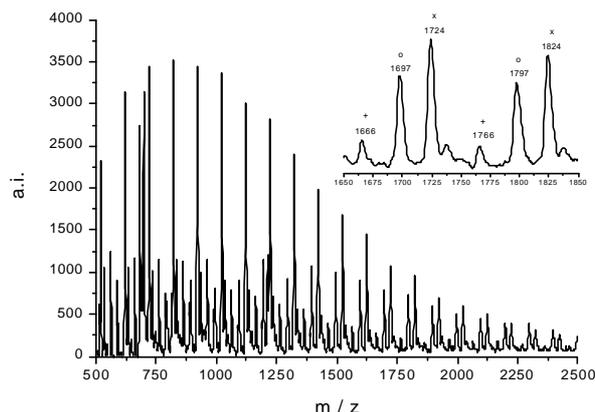


Abbildung 4-42: MALDI-TOF-Massenspektrum ($[\text{M-K}]^+$ -Ionen) eines mit $t\text{BuLi}/\text{AlEt}_3$ bei 0°C in Toluol hergestellten Polymethylmethacrylats. +: cyclisch abgebrochene Polymerkette, o: $t\text{Bu}(\text{MMA})_n\text{H}$; x: $t\text{Bu}(\text{tBIK})(\text{MMA})_{n-1}\text{H}$, tBIK = *tert*-Butylisopropenylketon.

In Kapitel 4.1.2.3 wurde bereits darauf hingewiesen, daß das koordinative Netzwerk lebender Polymerketten in reinem Toluol nicht löslich ist, es bildet dann oberhalb -65°C sogar einen mehrere Millimeter starken Film auf der Glasoberfläche des Reaktorgefäßes. Daß während der Reaktion aber nur Proben der überstehenden, fast klaren Lösung entnommen werden können, hat zumindest zwei gravierende Folgen für die Reaktionskinetik und die Auswertung der experimentellen Daten: Zum einen ändert sich mit jeder Probenentnahme das Volumen der Sol-Phase und damit die Menge der lebenden Spezies in Lösung und die apparente Geschwindigkeitskonstante, zum anderen ist über das Molekulargewicht der gelösten Polymerfraktion allenfalls eine apparente Gesamtkonzentration aktiver Zentren zu bestimmen (vgl. Abbildung 4-28). Die Werte für die Bruttowachstumskonstanten müssen daher mit einem sehr hohen Fehler behaftet sein, so daß von einer weiteren Darstellung und Interpretation der unter diesen Bedingungen erhaltenen Ergebnisse abgesehen wird.

In Toluol/Pivalinsäuremethylester 3:1 (v/v) ($[\text{MPiv}] = 2.0$ mol/l) treten diese Probleme dann im gesamten Temperaturbereich von -78°C bis Raumtemperatur nicht auf. Abbildung 4-43 zeigt, daß die Zeit-Umsatz-Kurve bei -78°C noch leicht gekrümmt ist (vgl. Kapitel 4.1.2.5), zwischen -50 und 0°C aber bis hin zu hohen Monomerumsätzen linear verläuft. Da außerdem das Zahlenmittel des Polymerisationsgrads proportional zum Monomerumsatz steigt, ist von einem bis 0°C lebenden Charakter der Polymerisation auszugehen; dabei werden üblicherweise Polymere mit monomodaler und enger Molekulargewichtsverteilung erhalten ($P_w/P_n < 1.3$; vgl. Tabelle 8). Bei Raumtemperatur brechen die lebenden Spezies allerdings merklich ab, der maximal zu erreichende Monomerumsatz liegt bei etwa 73%, und die Verteilung des Polymeren wird extrem breit (vgl. Tabelle 8).

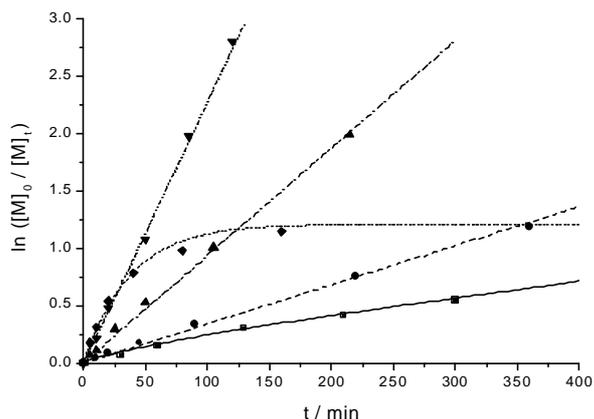


Abbildung 4-43: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit $t\text{Bu}(\text{MMA})_n\text{Li}/\text{AlEt}_3$ in Toluol/MPiv 2:1 (v/v) bei verschiedenen Temperaturen: -78 (■), -51 (●), -23 (▲), 0 (▼), $+22^\circ\text{C}$ (◆). $[t\text{BuLi}]_0 = 4.6 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{AlEt}_3] = 15.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{MMA}]_0 = 0.23$, $[\text{MPiv}] = 2.0$ mol/l.

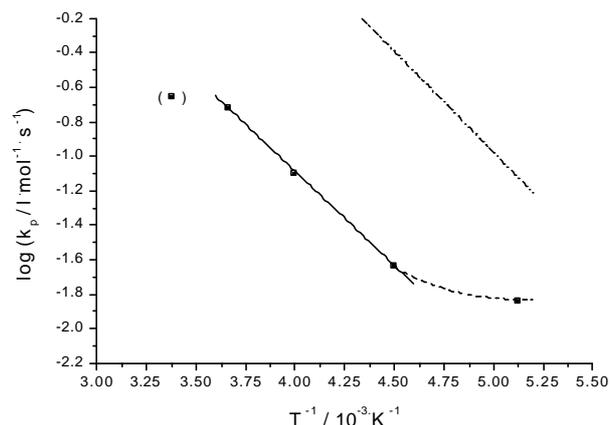


Abbildung 4-44: Arrhenius-Plot der aus Abbildung 4-43 für die Polymerisation von MMA mit $t\text{Bu}(\text{MMA})_n\text{Li}/\text{AlEt}_3$ in Toluol/MPiv 2:1 (v/v) erhaltenen Bruttowachstumskonstanten k_p . $E_a = (20.9 \pm 0.2)$ kJ/mol, $\log A = 3.3 \pm 0.1$. Zum Vergleich: --- $\text{Li}^+/\text{Toluol}$ (Ref. 33).

Tabelle 8: Anionische Polymerisation von MMA mit $t\text{Bu}(\text{MMA})_n\text{Li}/\text{AlEt}_3$ in Toluol/Pivalinsäuremethylester 3:1 (v/v): Einfluß der Temperatur auf die Reaktionskinetik und die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere, $[t\text{BuLi}]_0 = 4.6 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{AlEt}_3] = 15.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{MPiv}] = 2.0$ mol/l. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 6, k_t : Abbruchkonstante.

Nr.	$T/^\circ\text{C}$	$k_{\text{app}} / 10^{-5} \cdot \text{s}^{-1}$	k_{app}/k_t	x_{sol}	f	$k_p / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	x_p	M_n	M_w/M_n
25	-78	(5.1)	–	0.5	0.76	(0.014)	0.91	6470	1.08
26	-51	5.7	–	1.0	0.59	0.023	0.82	8000	1.12
27	-23	15.6	–	1.0	0.44	0.080	1.0	12700	1.11
28	0	37.9	–	1.0	0.45	0.189	1.0	11900	1.26
29	$+22$	(59.1)	1.12	(1.0)	0.59	(0.222)	0.73	4370	3.0

Die Arrhenius-Auftragung (Abbildung 4-44) der Bruttowachstumskonstanten k_p gegen die reziproke absolute Temperatur ist unterhalb -50°C noch deutlich gekrümmt, danach ist sie aber linear – eine plausible Erklärung für diese Krümmung bei tiefer Temperatur kann nicht angegeben werden, außer daß die Bruttowachstumskonstanten wegen des Assoziationsgleichgewichts lebender Polymerketten apparente Größen sein müssen. Aus dem linearen Teil der Auftragung ergeben sich dann die apparenten Aktivierungsparameter der Monomeranlagerung, die Steigung der Geraden liefert die Aktivierungsenergie E_a und der Ordinatenabschnitt den Häufigkeitsexponenten $\log A$:

$$E_a = (20.9 \pm 0.2) \text{ kJ/mol}, \log A = 3.3 \pm 0.1.$$

Der Wert für die Aktivierungsenergie liegt in dem Bereich, der für anionische Polymerisationen und Gruppentransferpolymerisationen sonst auch gefunden wird⁶¹, der ausgesprochen niedrige, auf einen hohen sterischen Anspruch des Übergangszustands hindeutende Wert des Häufigkeitsexponenten ist nur mit dem der anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat mit Lithium in Toluol ($\log A = 4.9$)³³ zu vergleichen – dort ist ebenfalls ein hoher Assoziationsgrad der aktiven Zentren anzunehmen.

4.1.4 Taktizitäten

Wie zu Beginn dieses Kapitels bereits kurz erwähnt, werden bei der Polymerisation in Toluol mit Lithium- als Gegenion überwiegend isotaktische, in Gegenwart von Triethylaluminium dann syndiotaktische Polymethylmethacrylate erhalten (Tabelle 9) – das am Esteralkohol der Endgruppe koordinierte Aluminiumalkyl beeinflusst damit nicht nur die Reaktivität der aktiven Spezies (vgl. Kapitel 4.1.1), sondern genauso die Stereoselektivität der Monomeranlagerung. Für die bei -78°C hergestellten Polymere liegt der Anteil syndiotaktischer Triaden rr mit etwa 80% allerdings deutlich niedriger, als er Literaturangaben zufolge mit über 90% eigentlich hätte sein sollen³⁸. Mit steigender Temperatur nimmt dann der syndiotaktische Triadenanteil im Polymeren weiter ab, bei Raumtemperatur ist er nur noch im Bereich von 50%. Der Wert des Persistenzverhältnisses ρ ist dabei stets nahe bei eins, die Taktizitäten der Polymere gehorchen also annähernd einer Bernoulli-Statistik (vgl. Kapitel 3.2.3). Demnach wird die Stereoselektivität der Monomeranlagerung ausschließlich durch die sterische Raumbeanspruchung der lebenden Endgruppe und nicht noch durch vorangehende Kettenglieder beeinflusst.

Die in Toluol/Pivalinsäuremethylester 3:1 (v/v) erhaltenen Anteile syndiotaktischer Triaden im Polymeren liegen im allgemeinen etwas höher als in reinem Toluol, ansonsten ergeben sich aber entsprechende Ergebnisse (Tabelle 9). Daran zeigt sich, daß der Pivalinsäuremethylester nur Einfluß auf die Lage des Sol/Gel-Gleichgewichts und die Konzentration der polymerisationsaktiven Spezies nimmt, bei der Anlagerung des Monomeren selbst aber keine Rolle spielt.

Tabelle 9: Taktizitäten der in Gegenwart von Triethylaluminium in Toluol und in Toluol/Pivalinsäuremethylester 3:1 (v/v) bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Polymethylmethacrylate. mm: iso-, mr: hetero-, rr: syndiotaktischer Triadenanteil, r: racemischer Dyadenanteil, ρ : Persistenzverhältnis.

Nr.	Lösungsmittel	T/ $^{\circ}\text{C}$	M_n	mm	mr	rr	r	ρ
3	Toluol	-78	1610	0.03	0.19	0.78	0.875	1.15
20		-60	2560	0.04	0.26	0.70	0.830	1.09
21		-41	6250	0.05	0.26	0.69	0.820	1.14
22		-19	4850	0.08	0.32	0.60	0.760	1.14
23		0	3310	0.12	0.36	0.52	0.700	1.17
24		+23	2870	0.14	0.38	0.48	0.670	1.16
25	Toluol/MPiv	-78	6470	0.02	0.15	0.83	0.905	1.15
26		-51	7990	0.03	0.18	0.79	0.880	1.17
27		-23	12650	0.04	0.24	0.72	0.840	1.12
28		0	11640	0.05	0.34	0.61	0.780	1.01
29		+22	4370	0.11	0.35	0.54	0.715	1.16

4.1.5 Konzepte zur Optimierung der Reaktionsbedingungen

Die vorangegangenen Ausführungen zur anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat mit lithiierten Initiatoren in Gegenwart von Aluminiumalkylen zeigen, daß in unpolarem Reaktionsmedium ein koordinatives Netzwerk lebender Polymerketten gebildet wird, wenn also das

Elektronendefizit am Lithiumion nicht durch eine Solvataion mit Lösungsmittelmolekülen sondern nur durch eine Koordination an die Estercarbonylgruppen des Polymeren auszugleichen ist. Mit dem Zusatz von Pivalinsäuremethylester wird daher die Gelierung der lebenden Polymerketten zurückgedrängt, und es ergeben sich dann im Grenzfall lineare Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung, linear mit dem Monomerumsatz steigende Zahlenmittel des Polymerisationsgrads und enge Verteilungen der Polymere. Die Polymerisation besitzt zwar auch bei Temperaturen um 0°C noch lebenden Charakter, eine Kontrolle ist allerdings nur für sehr hohe Anteile des Pivalinsäuremethylesters in der Reaktionslösung gegeben, etwa Toluol/Ester 3:1 (v/v). Bei geringerer Esterkonzentration ist die Polymerisation stets von Gelbildung begleitet, und die Polymere weisen multimodale Verteilungen auf.

Abgesehen vom Pivalinsäuremethylester wird noch mit Benzoessäuremethylester quantitativer Monomerumsatz und eine ausgesprochen gute Kontrolle der Polymerisation erreicht, während sich mit stärkeren Lewis-Basen wie Tetrahydrofuran oder N-Methylpyrrolidin auch in geringerer als zwei molarer Konzentration immer Abbruchreaktionen der aktiven Spezies und breite, multimodale Molekulargewichtsverteilungen der Polymere ergeben (Abbildung 4-45 und Abbildung 4-46). Es bleibt zu vermuten, daß der in Schema 4-2 angegebene Komplex der lithiierten Endgruppe mit dem Aluminiumalkyl nur in Gegenwart verhältnismäßig schwacher Lewis-Basen stabil ist – wird das Aluminiumalkyl bevorzugt an die zugesetzte Lewis-Base koordiniert, sollte als aktive Spezies ein ungleich reaktiveres, verstärkt zu Nebenreaktionen neigendes lithiiertes Esterenolat mit peripher solvatisiertem Gegenion entstehen.

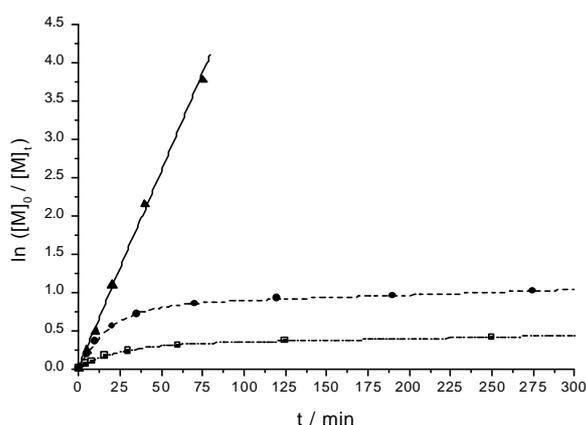


Abbildung 4-45: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit $t\text{Bu}(\text{MMA})_n\text{Li}/\text{AlEt}_3/\text{LB}$ in Toluol bei 0°C. LB = Benzoessäuremethylester (MBz, ▲), Tetrahydrofuran (THF, ●), N-Methylpyrrolidin (NMP, ■); $[\text{LB}] = 2.0 \text{ mol/l}$. $[t\text{BuLi}]_0 = 4.50 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{AlEt}_3] = 15.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{MMA}]_0 = 0.233 \text{ mol/l}$.

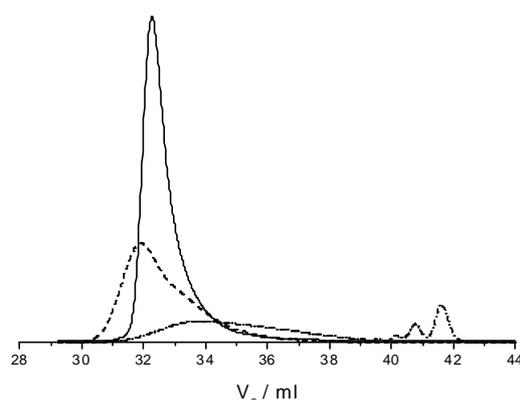


Abbildung 4-46: GPC-Eluogramme der aus den Polymerisationen in Abbildung 4-45 mit MBz (— $M_n = 9280$, $M_w/M_n = 1.22$), THF (--- $M_n = 8300$, $M_w/M_n = 1.68$) und NMP (-.- $M_n = 1640$, $M_w/M_n = 2.39$) bei maximalem Monomerumsatz erhaltenen Polymethylmethacrylate.

Um nun die Konzentration der Lewis-Base möglichst auf die des Initiators herabsetzen zu können, sind offenbar starke Lewis-Basen notwendig, die sich ausschließlich an das Lithiumion und nicht an

das Aluminiumalkyl der Endgruppe koordinieren – ein Beispiel für eine derartige, sich zumindest selektiv an Lithiumionen koordinierende Lewis-Base ist der Kronenether 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan (12-Krone-4). Es zeigt sich dann in der Tat, daß während der mit Ethyl- α -lithioisobutyrat in Gegenwart von Triethylaluminium bei 0°C initiierten Polymerisation eine zum Initiator äquimolare Konzentration des Kronenethers zur Verhinderung der Gelbildung ausreicht, und zudem ein Polymer mit enger Molekulargewichtsverteilung ($P_w/P_n = 1.12$; Abbildung 4-47) und hohem Anteil syndiotaktischer Triaden ($rr = 0.63$) erhalten wird – ohne das Aluminiumalkyl wird dagegen ein isotaktisches Polymer ($mm = 0.48$) mit extrem breiter, multimodaler Verteilung gebildet²⁵. Die in Gegenwart des Aluminiumalkyls nur gute Kontrolle der Reaktion und die im Vergleich zur Polymerisation in Toluol/Ester-Gemischen nahezu identische Stereoselektivität der Monomeranlagerung deuten darauf hin, daß das Aluminiumalkyl trotz des Kronenethers an der Endgruppe des lebenden Polymeren koordiniert bleibt. Die Polymerisationsrate ist nun allerdings deutlich höher: Nach einer Reaktionszeit von fünf Minuten ist das Monomere bereits quantitativ umgesetzt, wenn mit Pivalinsäure- oder Benzoessäuremethylester in zwei-molarer Konzentration erst ein Monomerumsatz von etwa 20% erreicht ist.

Die Gelbildung sollte aber auch zu verhindern sein, wenn das Lithiumion gegen ein größeres und damit weniger stark elektropositives Gegenion ausgetauscht wird – hierfür kommen beispielsweise Tetraalkylammoniumionen in Frage. Wie zuvor mit dem Kronenether führt dann der Zusatz von Tetrabutylammoniumbromid zu keinerlei Gelbildung während der Polymerisation, quantitativem Monomerumsatz nach wenigen Minuten und einem syndiotaktischen Polymer ($rr = 0.66$) mit enger Molekulargewichtsverteilung ($P_w/P_n = 1.10$; Abbildung 4-48). Die Kontrolle der Polymerisation ist wiederum nur in Gegenwart des Aluminiumalkyls gewährleistet; ansonsten wird ein isotaktisches Polymer ($mm = 0.64$) mit sehr breiter Verteilung erhalten³⁶.

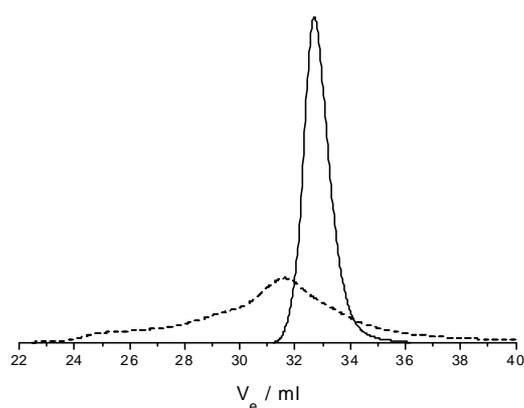


Abbildung 4-47: GPC-Eluogramme der mit EiBLi/12-Krone-4 in Abwesenheit (--- $M_n = 7090$, $M_w/M_n > 20$) und in Gegenwart von $AlEt_3$ (— $M_n = 8760$, $M_w/M_n = 1.12$) in Toluol bei 0°C nach 5 Minuten erhaltenen Polymethylmethacrylate. $[EiBLi]_0 = 4.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[12\text{-Krone-4}] = 4.6 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[AlEt_3] =$

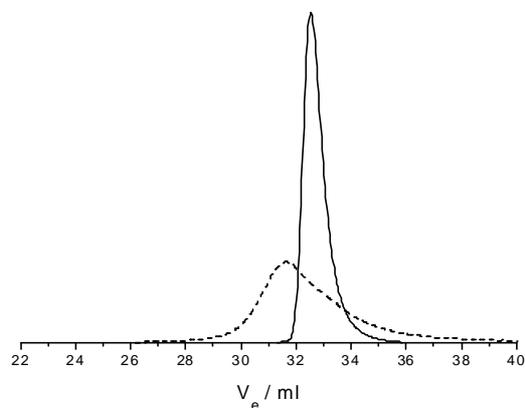


Abbildung 4-48: GPC-Eluogramme der mit EiBLi/ NBu_4Br in Abwesenheit (--- $M_n = 6330$, $M_w/M_n = 3.58$) und in Gegenwart von $AlEt_3$ (— $M_n = 9230$, $M_w/M_n = 1.10$) in Toluol bei 0°C nach 5 Minuten erhaltenen Polymethylmethacrylate. $[EiBLi]_0 = 4.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[NBu_4Br] = 6.9 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[AlEt_3] = 15.0 \cdot 10^{-3}$

$16.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{MMA}]_0 = 0.232$ mol/l.

mol/l, $[\text{MMA}]_0 = 0.233$ mol/l.

Mit dem Zusatz von Kronenethern oder Tetraalkylammoniumsalzen ist die anionische Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumalkylen in unpolaren Lösungsmitteln bei 0°C nicht nur zu kontrollieren, es scheinen auch Polymere mit höheren Molekulargewichten in akzeptablem Zeitrahmen zugänglich zu sein. Handelt es sich dabei noch um lebende Polymerisationen, dann kommt insbesondere letzteres System wegen der verhältnismäßig kostengünstigen Verfügbarkeit an Tetraalkylammoniumsalzen für industrielle Anwendungen in Betracht. Der Einfluß dieser Salze auf die Kinetik und den Mechanismus der Polymerisation soll daher im folgenden näher untersucht werden.

4.2 Polymerisation mit Aluminiumalkylen und Tetraalkylammoniumsalzen

Die Halbwertszeit der mit Ethyl- α -lithioisobutyrat in Gegenwart von Triethylaluminium und Tetrabutylammoniumbromid (NBu_4Br) initiierten anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat liegt bei -20°C im Bereich weniger Minuten, sie ist also erheblich kürzer als in Abwesenheit des Salzes. Durch den Salzzusatz nimmt die Polymerisationsrate letztendlich um etwa zwei Größenordnungen zu, die Taktizität des Polymeren bleibt davon aber unberührt ($r_r = 0.73$; vgl. Tabelle 9). Die Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung (Abbildung 4-49) und die Beziehungen zwischen dem Zahlenmittel des Polymerisationsgrads und dem Monomerumsatz (Abbildung 4-50) sind jeweils linear, so daß auch diesem System offenbar lebender Charakter zuzuschreiben ist. Da in der Regel noch hohe Initiatoreffektivitäten ($f > 0.7$) und Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung ($P_w/P_n < 1.1$; Abbildung 4-51 und Abbildung 4-52) erhalten werden, kann sogar von einer kontrollierten und lebenden Polymerisation gesprochen werden.

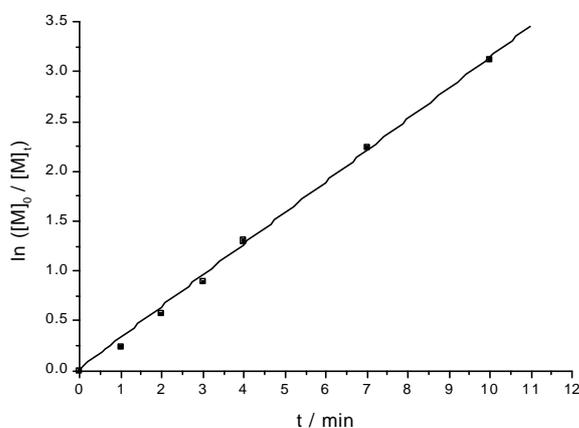


Abbildung 4-49: Zeit-Umsatz-Kurve für die Polymerisation von MMA mit $\text{EiBLi}/\text{NBu}_4\text{Br}/\text{AlEt}_3$ in Toluol bei -20°C . $[\text{EiBLi}]_0 = 0.44 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{NBu}_4\text{Br}] = 6.9 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{AlEt}_3] = 15.0 \cdot 10^{-3}$

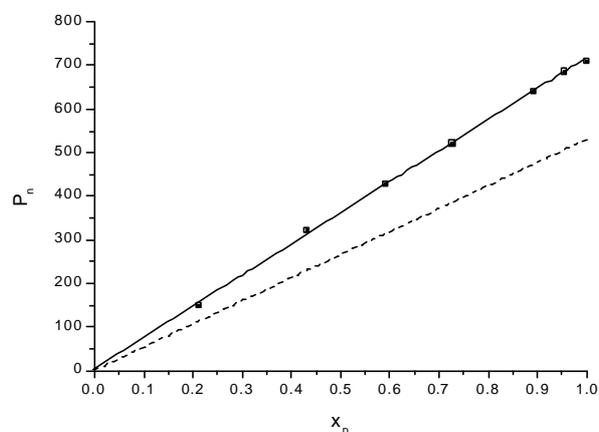


Abbildung 4-50: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads P_n gegen den Monomerumsatz x_p für die Polymerisation von MMA mit $\text{EiBLi}/\text{NBu}_4\text{Br}/\text{AlEt}_3$ aus

mol/l, $[MMA]_0 = 0.233$ mol/l.

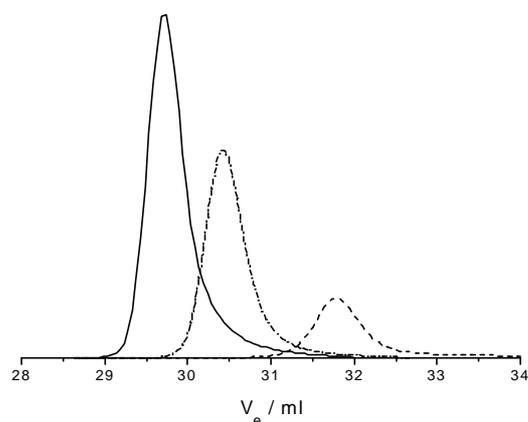


Abbildung 4-51: GPC-Eluogramme mit EiBLi/NBu₄Br/AlEt₃ erhaltener Polymethylmethacrylate (siehe Abbildung 4-49). --- M_n = 15000, M_w/M_n = 1.15 (x_p = 0.21); --- M_n = 42800, M_w/M_n = 1.06 (x_p = 0.59); — M_n = 68600, M_w/M_n = 1.06 (x_p = 0.95).

Abbildung 4-49. --- Berechneter Polymerisationsgrad.

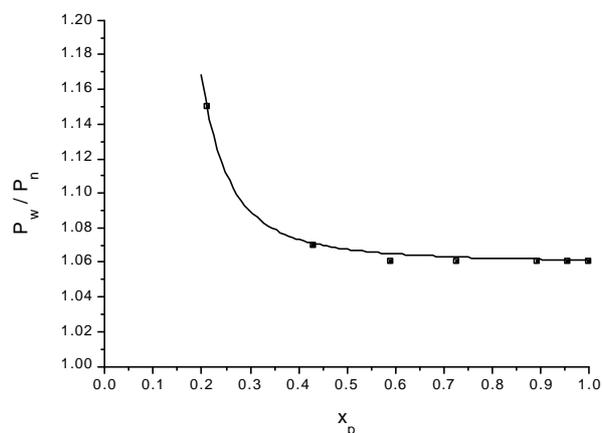
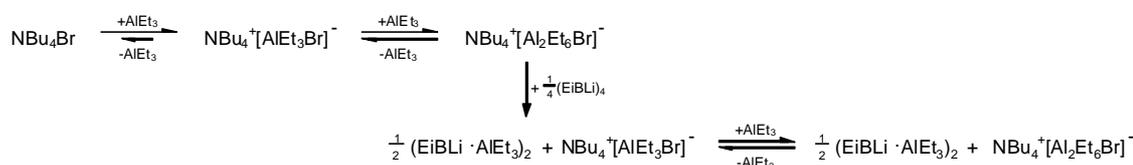


Abbildung 4-52: Auftragung des Polydispersitätsindex P_w/P_n gegen den Monomerumsatz x_p für die Polymerisation von MMA mit EiBLi/NBu₄Br/AlEt₃ aus Abbildung 4-49.

Die folgenden Ausführungen werden aber zeigen, daß trotz der einfachen Reaktionskinetik und der guten Kontrolle dieser Polymerisation doch ein komplexer Mechanismus zugrundeliegen muß. Die Untersuchungen zur Struktur der polymerisationsaktiven Spezies und zur Reaktionskinetik sind bislang allerdings nicht abgeschlossen, endgültige Aussagen zum Mechanismus dürfen daher noch nicht erwartet werden.

4.2.1 Struktur polymerisationsaktiver Spezies

Aluminiumalkyle koordinieren sich nicht nur an organische Lewis-Basen, sie bilden auch mit Alkali- und Tetraalkylammoniumhalogeniden in Kohlenwasserstoffen lösliche Komplexe der beiden Typen $M^+[AlR_3X]^-$ und $M^+[Al_2R_6X]^-$. Die Bildungstendenz dieser 1:1- und 1:2-Komplexe nimmt mit dem Ionenradius des Kations zu, mit dem des Anions sowie mit dem sterischen Anspruch des Aluminiumalkyls ab. In Gegenwart stärkerer Lewis-Basen wie Diethylether oder Triethylamin verlieren die 1:2-Komplexe ihr zweites Moläquivalent Aluminiumalkyl, die 1:1-Komplexe sind im allgemeinen stabil^{106,107}. Aus Tetrabutylammoniumbromid und Triethylaluminium sollte sich unter den in Abbildung 4-49 gegebenen Bedingungen also ein 1:2-Komplex $NBu_4^+[Al_2Et_6Br]^-$ ergeben, der dann aber durch Ethyl- α -lithioisobutyrat noch gespalten wird (Schema 4-6). Letztendlich wird damit ein in Toluol homogenes Initiatorsystem erhalten.



suchungen Entscheidendes beitragen – in Rahmen dieser Arbeit soll nun die Reaktionskinetik näher betrachtet werden.

4.2.2 Kinetische Untersuchungen

Wie bereits erwähnt, werden mit dem Zusatz von Tetrabutylammoniumbromid vergleichsweise hohe Polymerisationsraten erreicht. Um dennoch auf den in Kapitel 3.1.2 beschriebenen, aber nur für verhältnismäßig langsame Reaktionen geeigneten Rührreaktor mit manueller Probenentnahme zurückgreifen zu können, werden nun alle kinetischen Untersuchungen bei -20°C und etwa einem Zehntel der zuvor üblichen Initiatorkonzentration durchgeführt.

4.2.2.1 Reaktionsordnungen und Gleichgewichte zwischen aktiven Spezies

In Gegenwart der Komplexe aus Tetrabutylammoniumbromid und Triethylaluminium geht die Konzentration lebender Polymerketten mit erster Ordnung in das Geschwindigkeitsgesetz der Polymerisation von Methylmethacrylat ein (Abbildung 4-54 und Abbildung 4-55), die aktive Spezies liegt danach nicht oder ausschließlich assoziiert vor. Für die Konzentration des Monomeren ergibt sich eine interne wie externe Reaktionsordnung von eins (Abbildung 4-56 und Abbildung 4-57). Das Zahlenmittel des Polymerisationsgrads nimmt jeweils linear mit dem Monomerumsatz zu, der Polydispersitätsindex nimmt mit steigendem Monomerumsatz ab, und die Polymere weisen enge Molekulargewichtsverteilungen auf ($P_w/P_n \leq 1.2$; Tabelle 10) – soweit gehorcht dieses System noch den in Kapitel 1.1 beschriebenen Gesetzmäßigkeiten einer 'ideal' lebenden Polymerisation.

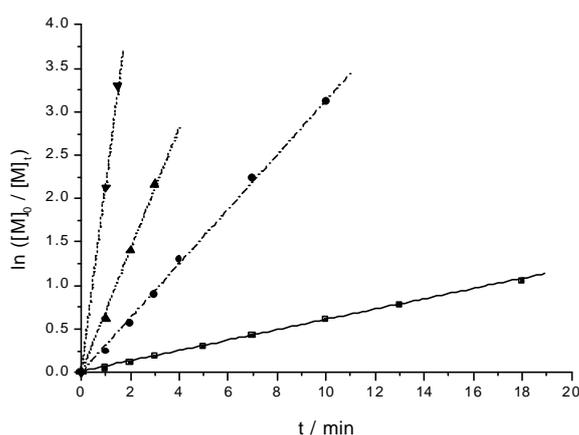


Abbildung 4-54: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit $\text{EiBLi}/\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ in Toluol bei -20°C , Variation von $[\text{P}^*]_0$. $[\text{EiBLi}]_0 = 0.16$ (■), 0.44 (●), 0.88 (▲), $4.04 \cdot 10^{-3}$ mol/l (▼), $[\text{NBu}_4\text{Br}] = 6.9 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{AlEt}_3] = 15.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{MMA}]_0 = 0.233$ mol/l.

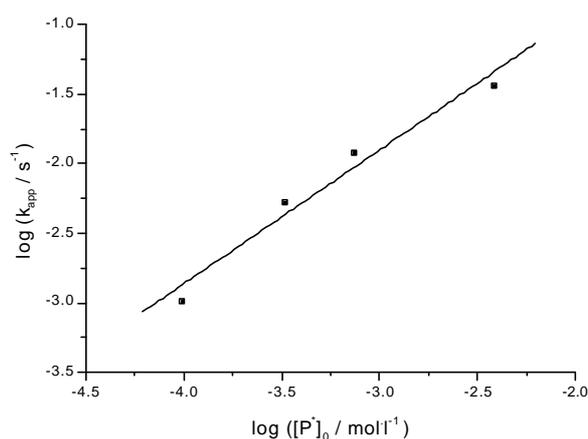


Abbildung 4-55: Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Konzentration aktiver Zentren $[\text{P}^*]_0$ durch doppelt-logarithmische Auftragung der aus Abbildung 4-54 erhaltenen apparenten Bruttowachstumskonstanten k_{app} gegen $[\text{P}^*]_0$. Steigung: 1.0 ± 0.1 .

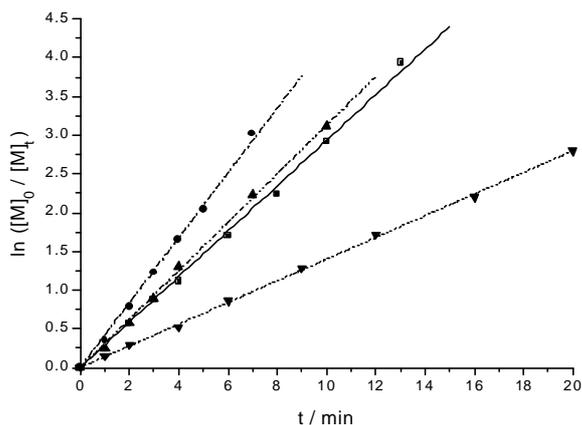


Abbildung 4-56: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit $\text{EiBLi}/\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ in Toluol bei -20°C , Variation von $[\text{MMA}]_0$. $[\text{EiBLi}]_0 = 0,44 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{NBu}_4\text{Br}] = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{AlEt}_3] = 15,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{MMA}]_0 = 0,050$ (■), $0,100$ (●), $0,233$ (▲), $0,502 \text{ mol/l}$ (▼).

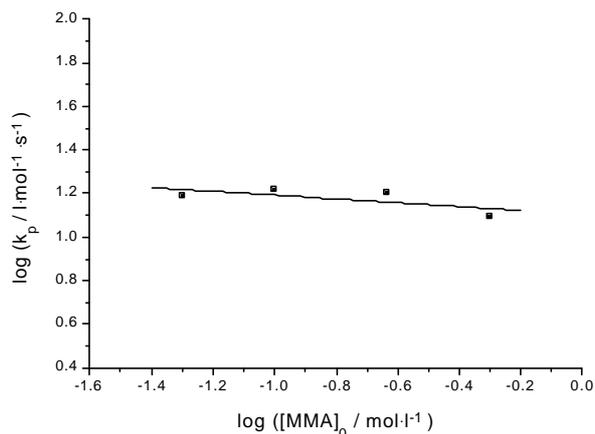


Abbildung 4-57: Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Monomerkonzentration $[\text{MMA}]_0$ durch doppeltlogarithmische Auftragung der aus Abbildung 4-56 erhaltenen Bruttowachstumskonstanten k_p gegen $[\text{MMA}]_0$. Steigung: $-0,1 \pm 0,1$.

Tabelle 10: Anionische Polymerisation von MMA mit $\text{EiBLi}/\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ in Toluol bei -20°C : Einfluß der Initiator- $[\text{EiBLi}]_0$ und der Monomerkonzentration $[\text{MMA}]_0$ auf die Reaktionskinetik und die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere, $[\text{NBu}_4\text{Br}] = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{AlEt}_3] = 15,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. N/Li: $[\text{NBu}_4\text{Br}]/[\text{EiBLi}]_0$, f: Initiatoreffektivität, $[\text{P}^*]_0 = f \cdot [\text{EiBLi}]_0$: Konzentration aktiver Zentren, k_p : Bruttowachstumskonstante, x_p : Monomerumsatz, M_n : Zahlenmittel des Molekulargewichts, M_w/M_n : Polydispersitätsindex.

Nr.	$[\text{EiBLi}]_0$ / $10^{-3} \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$[\text{MMA}]_0$ / $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$\frac{\text{N}}{\text{Li}}$	f	$[\text{P}^*]_0$ / $10^{-3} \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	k_p / $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	x_p	M_n	M_w/M_n
30	0.16	0.233	42.8	0.61	0.10	10.2	0.65	155000	1.19
31	0.44	0.233	15.7	0.74	0.33	15.9	1.0	71000	1.06
32	0.88	0.233	7.8	0.84	0.74	15.8	1.0	32300	1.06
33	4.04	0.233	1.7	0.96	3.88	9.4	1.0	6140	1.11
34	0.44	0.050	15.7	0.72	0.32	15.3	0.98	15100	1.09
35	0.44	0.100	15.7	0.96	0.42	16.6	1.0	23100	1.09
31	0.44	0.233	15.7	0.74	0.33	15.9	1.0	71000	1.06
36	0.44	0.502	15.7	0.43	0.19	12.4	0.94	245000	1.20

Mit sinkender Konzentration des Tetrabutylammoniumbromids und damit des 1:2-Komplexes $\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ weichen die Zeit-Umsatz-Kurven aber anfangs deutlich von der Linearität ab, und die apparente Geschwindigkeitskonstante nimmt erst nach einer 'Induktionsperiode' von bis zu fünf Minuten einen konstanten Wert an (Abbildung 4-58 und Abbildung 4-59). Aus den linearen Beziehungen zwischen dem Zahlenmittel des Polymerisationsgrads und dem Monomerumsatz (Abbildung 4-60) ergibt sich dann, daß die Konzentration der lebenden Polymerketten während der gesamten Reaktionszeit unverändert bleibt, also auch ein langsamer Initiierungsschritt für diesen Reaktionsverlauf nicht verantwortlich sein kann (vgl. Kapitel 1.1).

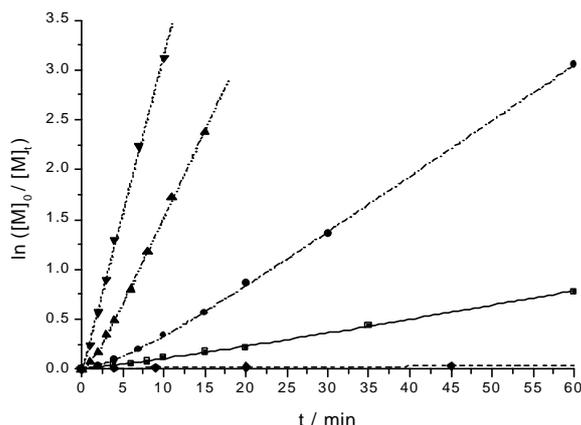


Abbildung 4-58: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit EiBLi/NBu₄⁺[Al₂Et₆Br]⁻/AlEt₃ in Toluol bei -20°C, Variation von [NBu₄Br]. [EiBLi]₀ = 0.44·10⁻³ mol/l, [AlEt₃] = 15.0·10⁻³ mol/l, [MMA]₀ = 0.233 mol/l, [NBu₄Br] = 0 (◆), 0.5 (■), 1.0 (●), 2.0 (▲), 6.9·10⁻³ mol/l (▼).

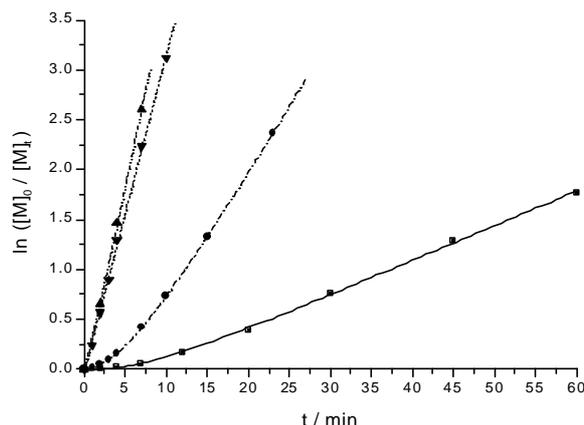


Abbildung 4-59: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit EiBLi/NBu₄⁺[Al₂Et₆Br]⁻ in Toluol bei -20°C, Variation von [NBu₄⁺[Al₂Et₆Br]⁻]. [EiBLi]₀ = 0.44·10⁻³ mol/l, [MMA]₀ = 0.233 mol/l, [NBu₄Br]/[AlEt₃] = 0.5/1.1 (■), 1.2/ 2.5 (●), 3.4/7.4 (▲), 6.9/15.0·10⁻³ mol/l (▼).

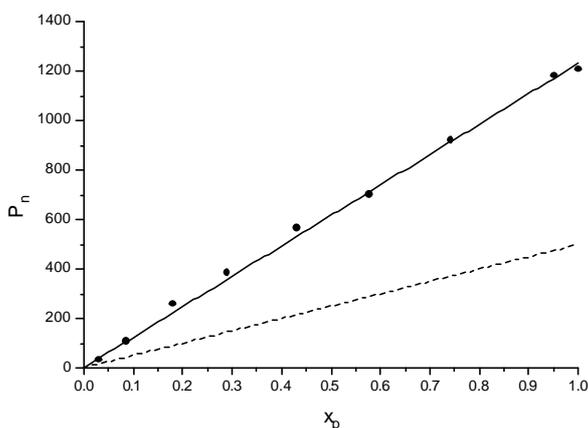


Abbildung 4-60: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads P_n gegen den Monomerumsatz x_p für die Polymerisation von MMA mit EiBLi/NBu₄⁺[Al₂Et₆Br]⁻ ([NBu₄Br] = 10⁻³ mol/l, Abbildung 4-58, ●). --- Berechneter Polymerisationsgrad.

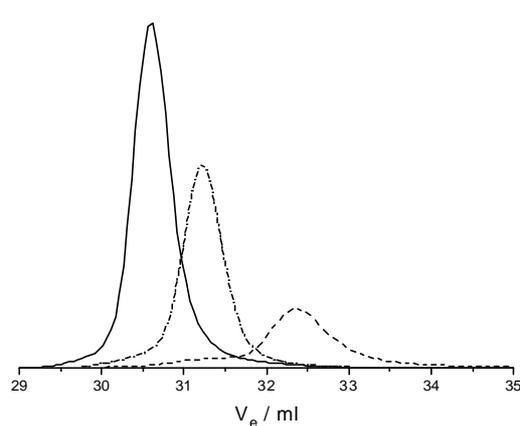
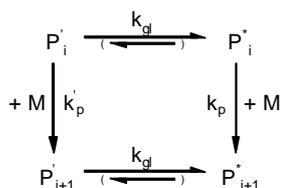


Abbildung 4-61: GPC-Eluogramme der mit [NBu₄Br] = 10⁻³ mol/l (Abbildung 4-58, ●) bei niedrigem Monomerumsatz erhaltenen Polymere. --- $M_n = 10700$, $M_w/M_n = 1.3$ ($x_p = 0.09$); --- $M_n = 26000$, $M_w/M_n = 1.07$ ($x_p = 0.17$); — $M_n = 38300$, $M_w/M_n = 1.08$ ($x_p = 0.27$).

Die bei niedrigen Monomerumsätzen erhaltenen Polymere weisen allerdings eine bimodale Molekulargewichtsverteilung auf, die bei späteren Proben dann nicht mehr zu beobachten ist (Abbildung 4-61). Es ist daher naheliegend anzunehmen, daß zunächst zwei polymerisationsaktive Spezies P' und P^* ($[P'] + [P^*] = [P^*]_0$) das Monomere mit unterschiedlichen Wachstumskonstanten $k_p' < k_p$ anlagern (Schema 4-9). Während der Polymerisation verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen den beiden Spezies auf die Seite der reaktiveren P^* , wobei die Geschwindigkeitskonstante k_{gl} unter Umständen noch von den Konzentrationen der anderen Reaktionspartner abhängt.



Schema 4-9: Vorgeschlagenes kinetisches Modell für die Polymerisation in Gegenwart von Triethylaluminium und Tetrabutylammoniumbromid.

Ein derartiges kinetisches Modell wurde bereits in Kapitel 4.1.2.1 für die Polymerisation in Abwesenheit des Tetrabutylammoniumbromids diskutiert, die gekrümmten Zeit-Umsatz-Kurven aus Abbildung 4-58 und Abbildung 4-59 sollten also genauso mit Gleichung (4-7) auszuwerten sein:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = \frac{k_{app}' - k_{app}}{k_{gl}} \cdot (1 - e^{-k_{gl} \cdot t}) + k_{app} \cdot t, \quad (4-7)$$

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

Gemäß den Ausführungen in Kapitel 4.2.1 könnte es sich bei der Spezies P^* um den Komplex $EiBLi \cdot (AlEt_3)_n \cdot NBu_4Br$ aus lithiiertem Esterenolat und $NBu_4^+[Al_2Et_6Br]^-$ handeln, bei P^* um das Esterenolat $EiBNu_4 \cdot AlEt_3$ mit Tetrabutylammonium-Gegenion. Eigentlich dürfte die Konzentration des 1:2-Komplexes $NBu_4^+[Al_2Et_6Br]^-$ dann keinen Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit haben (vgl. Schema 4-8), Abbildung 4-62 zeigt aber, daß sie stattdessen mit erster Ordnung in das Geschwindigkeitsgesetz der Polymerisation einzugehen scheint – erst für hohe molare Verhältnisse $[NBu_4Br]/[P^*]_0 > 6$ gilt eine nullte Ordnung. Somit sind die mit Gleichung (4-7) bestimmten Bruttowachstumskonstanten k_p' und k_p lediglich apparente Größen, und die Reaktionskinetik wird durch das Modell in Schema 4-9 offenbar nur unzureichend beschrieben.

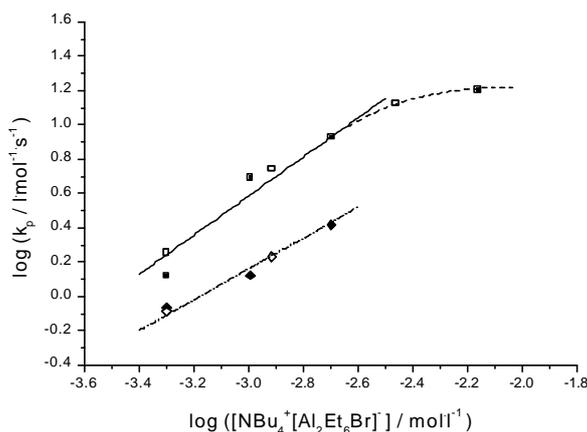


Abbildung 4-62: Doppelt-logarithmische Auftragung der aus Abbildung 4-58 und Abbildung 4-59 mit Gleichung (4-7) erhaltenen Bruttowachstumskonstanten k_p' (◆◇) und k_p (■□) gegen die Konzentration des 1:2-Komplexes $[NBu_4^+[Al_2Et_6Br]^-]$. Steigungen: $0,9 \pm 0,1$ (k_p'), $1,1 \pm 0,1$ (k_p).

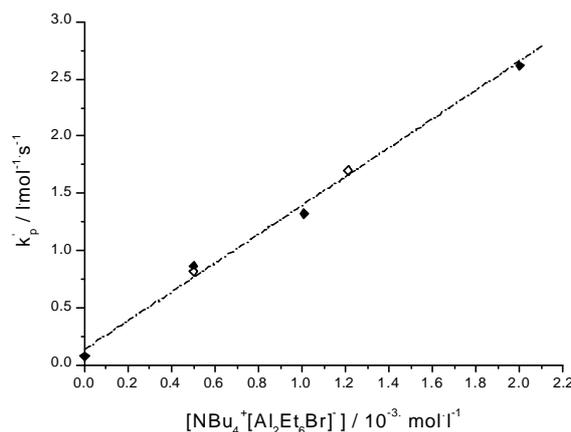
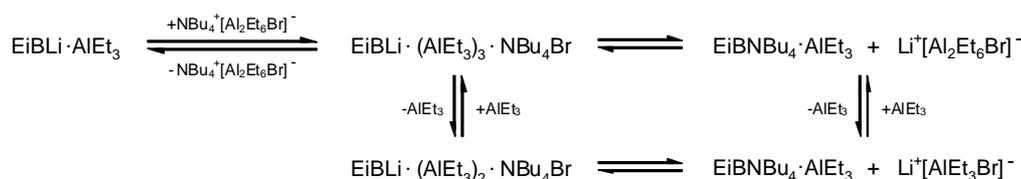


Abbildung 4-63: Lineare Auftragung der aus Abbildung 4-58 (◆) und Abbildung 4-59 (◇) mit Gleichung (4-7) erhaltenen Bruttowachstumskonstanten k_p' gegen die Konzentration des 1:2-Komplexes $[NBu_4^+[Al_2Et_6Br]^-]$.

Tabelle 11: Anionische Polymerisation von MMA mit $\text{EiBLi}/\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ in Toluol bei -20°C : Einfluß der Tetrabutylammonium- $[\text{NBu}_4\text{Br}]$ und der Triethylaluminiumkonzentration $[\text{AlEt}_3]$ auf die Reaktionskinetik und die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere, $[\text{EiBLi}]_0 = 0.44 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{MMA}]_0 = 0.233 \text{ mol/l}$. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 10, N/Al : $[\text{NBu}_4\text{Br}]/[\text{AlEt}_3]$, Al/Li : $[\text{AlEt}_3]/[\text{EiBLi}]_0$.

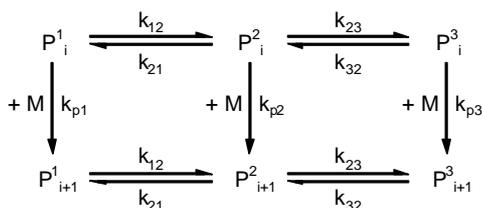
Nr.	$[\text{NBu}_4\text{Br}]$ / $10^{-3} \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$[\text{AlEt}_3]$ / $10^{-3} \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$\frac{\text{N}}{\text{Li}}$	$\frac{\text{Al}}{\text{Li}}$	$\frac{\text{N}}{\text{Al}}$	f	$[\text{P}^*]_0$ / $10^{-3} \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	k'_p / $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	k_p / $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	x_p	M_n	M_w/M_n
37	0.50	15.0	2.7	34.1	0.03	0.42	0.18	0.9	1.3	0.64	31700	1.19
38	1.01	15.0	5.3	34.1	0.07	0.43	0.19	1.3	4.9	0.95	118000	1.20
39	2.00	15.0	5.8	34.1	0.14	0.78	0.34	2.6	8.5	1.0	70100	1.06
31	6.89	15.0	21.0	34.1	0.46	0.74	0.33	–	15.9	1.0	71000	1.06
40	0.50	1.14	1.5	2.6	0.44	0.74	0.33	0.8	1.8	0.83	57600	1.08
41	1.21	2.47	3.0	5.6	0.49	0.90	0.40	1.7	5.6	0.91	51700	1.08
42	3.44	7.41	7.5	16.8	0.46	1.04	0.46	–	13.3	1.0	49100	1.04
31	6.89	15.0	21.0	34.1	0.46	0.74	0.33	–	15.9	1.0	71000	1.06

Die lineare Auftragung der Bruttowachstumskonstanten k'_p gegen die Konzentration des 1:2-Komplexes $\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ ($[\text{NBu}_4\text{Br}]/[\text{P}^*]_0 < 6$) in Abbildung 4-63 zeigt, daß der extrapolierte Wert des Ordinatenabschnitts dieser Geraden mit dem der Wachstumskonstanten übereinstimmt, der für die Polymerisation mit Triethylaluminium ohne Zusatz von Tetrabutylammoniumbromid gefunden wurde ($k_p = 0.08 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; Tabelle 8). Das könnte bedeuten, daß unter den gegebenen Bedingungen nicht alle lebenden Endgruppen einen Komplex mit $\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ gebildet haben (vgl. Schema 4-7), und daß neben den aktiven Spezies $\text{EiBLi} \cdot (\text{AlEt}_3)_n \cdot \text{NBu}_4\text{Br}$ und $\text{EiBNBu}_4 \cdot \text{AlEt}_3$ auch noch der weniger reaktive Komplex $\text{EiBLi} \cdot \text{AlEt}_3$ seinen Beitrag zum Wachstum der Polymerketten leistet (Schema 4-10).



Schema 4-10: Gleichgewichte zwischen den drei aktiven Spezies $\text{EiBLi} \cdot \text{AlEt}_3$, $\text{EiBLi} \cdot (\text{AlEt}_3)_x \cdot \text{NBu}_4\text{Br}$ und $\text{EiBNBu}_4 \cdot \text{AlEt}_3$ bei der Polymerisation in Gegenwart des 1:2-Komplexes $\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ (vgl. Schema 4-7 und Schema 4-8).

Es wäre dann also das in Schema 4-11 angegebene kinetische Modell mit drei aktiven Spezies unterschiedlicher Reaktivität zu diskutieren – P^1 , P^2 und P^3 bezeichnen die Spezies $\text{EiBLi} \cdot \text{AlEt}_3$, $\text{EiBLi} \cdot (\text{AlEt}_3)_x \cdot \text{NBu}_4\text{Br}$ und $\text{EiBNBu}_4 \cdot \text{AlEt}_3$ ($[\text{P}^1] + [\text{P}^2] + [\text{P}^3] = [\text{P}^*]_0$), an die das Monomere mit den Geschwindigkeitskonstanten $k_{p1} < k_{p2} < k_{p3}$ angelagert wird, $K_{12} = k_{12}/k_{21}$ und $K_{23} = k_{23}/k_{32}$ sind die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten für die Gleichgewichte in Schema 4-10. Die drei Wachstumskonstanten k_{pi} sind allerdings über die Zeit-Umsatz-Kurven in Abbildung 4-58 und Abbildung 4-59 nicht zugänglich, und es können mit Gleichung (4-7) lediglich zwei apparente Bruttowachstumskonstanten k'_p und k_p bestimmt werden.



Schema 4-11: Erweitertes kinetisches Modell für die Polymerisation in Gegenwart von Triethylaluminium und Tetrabutylammoniumbromid mit drei polymerisationsaktiven Spezies unterschiedlicher Reaktivität.

Daß bei einem molaren Verhältnis $[\text{NBu}_4\text{Br}]/[\text{P}^*]_0 < 6$ die Konzentration des 1:2-Komplexes $\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ mit extern erster Ordnung in das Geschwindigkeitsgesetz der Polymerisation eingeht (Abbildung 4-62), wäre somit auf die Verschiebung des Gleichgewichts von $\text{EiBLi}\cdot\text{AlEt}_3$ zu $\text{EiBLi}\cdot(\text{AlEt}_3)_n\cdot\text{NBu}_4\text{Br}$ zurückzuführen, was sich zudem auf die Konzentration der reaktivsten Spezies $\text{EiBNBu}_4\cdot\text{AlEt}_3$ auswirkt. Allerdings ist damit keineswegs einzusehen, warum sich unter diesen Bedingungen dann gekrümmte Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung und anfangs bimodale Verteilungen der Polymere (siehe oben) ergeben sollten – dafür müßten sich die Gleichgewichte zwischen den aktiven Spezies während der Polymerisation langsam auf die Seite derer mit höherer Reaktivität verschieben. Schema 4-10 liefert nun aber keinerlei Hinweis auf die Ursache dieser Gleichgewichtsverschiebung, und es bleibt letztendlich nur zu vermuten, daß etwa der Polymerisationsgrad der lebenden Polymerketten hierbei eine Rolle spielen könnte. Beginnend mit dem linearen Teil der Zeit-Umsatz-Kurve scheint dann aber das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den drei aktiven Spezies erreicht zu sein, und von da an sind die Verteilungen der Polymere auch nicht mehr bi- sondern monomodal. Das bedeutet, daß im Gleichgewicht der Austausch zwischen $\text{EiBLi}\cdot\text{AlEt}_3$, $\text{EiBLi}\cdot(\text{AlEt}_3)_n\cdot\text{NBu}_4\text{Br}$ und $\text{EiBNBu}_4\cdot\text{AlEt}_3$ schnell gegenüber dem Anlagerungsschritt des Monomeren sein muß.

Bei $[\text{NBu}_4\text{Br}]/[\text{P}^*]_0 > 6$ hat die Konzentration des 1:2-Komplexes $\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ keinen Einfluß mehr auf die Polymerisationsrate (Abbildung 4-62), demnach sollte das Gleichgewicht zwischen $\text{EiBLi}\cdot\text{AlEt}_3$ und $\text{EiBLi}\cdot(\text{AlEt}_3)_n\cdot\text{NBu}_4\text{Br}$ vollständig auf der rechten Seite liegen und die Monomeranlagerung nur noch an die Spezies $\text{EiBLi}\cdot(\text{AlEt}_3)_x\cdot\text{NBu}_4\text{Br}$ und $\text{EiBNu}_4\cdot\text{AlEt}_3$ erfolgen. Da nun auch lineare Zeit-Umsatz-Kurven und zu keinem Zeitpunkt bimodale Verteilungen der Polymere erhalten werden, muß der Austausch zwischen den aktiven Zentren entsprechend schnell sein.

Bei der Polymerisation in Gegenwart des 1:1-Komplexes $\text{NBu}_4^+[\text{AlEt}_3\text{Br}]^-$ werden – was den Verlauf der Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung (Abbildung 4-64) und die Verteilungen der Polymere (Abbildung 4-65 und Tabelle 12) betrifft – ähnliche Ergebnisse wie zuvor mit dem 1:2-Komplex erhalten, und das kinetische Modell in Schema 4-11 scheint also prinzipiell auch hier gültig zu sein. Bei $[\text{NBu}_4\text{Br}]/[\text{P}^*]_0 < 4$ werden mit dem 1:1-Komplex allerdings erheblich niedrigere Polymerisationsraten erreicht als mit dem 1:2-Komplex, und die Konzentration des 1:1-Komplexes scheint zudem mit einer viel höheren als der ersten Ordnung in das Geschwindigkeitsgesetz der Polymerisation einzugehen (Abbildung 4-66).

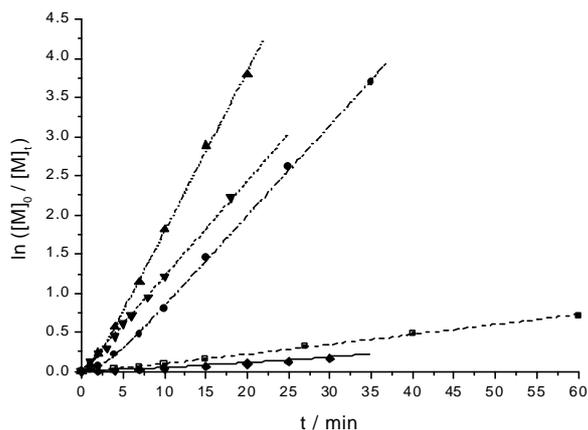


Abbildung 4-64: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit EiBLi/NBu₄⁺[AlEt₃Br]⁻ in Toluol bei -20°C, Variation von [NBu₄⁺[AlEt₃Br]⁻]. [EiBLi]₀ = 0.44·10⁻³ mol/l, [NBu₄Br]/[AlEt₃] = 1.0/1.1 (◆), 1.5/1.6 (■), 2.0/2.1 (●), 2.5/2.7 (▲), 13.4/15.0·10⁻³ mol/l (▼), [MMA]₀ = 0.233 mol/l.

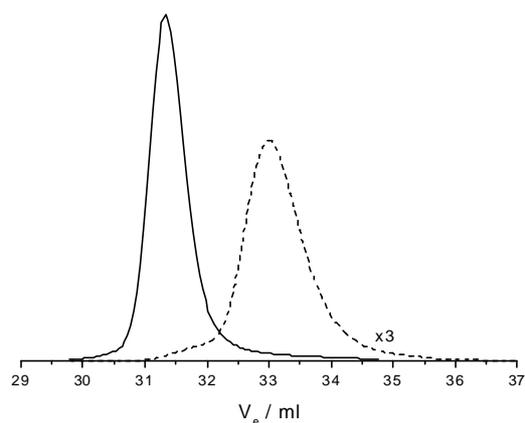


Abbildung 4-65: GPC-Eluogramme der mit [NBu₄Br] = 1.5·10⁻³ mol/l (Abbildung 4-64, ■) bei niedrigem Monomer-umsatz erhaltenen Polymere. --- M_n = 7280, M_w/M_n = 1.15 (x_p = 0.10); — M_n = 21600, M_w/M_n = 1.10 (x_p = 0.28).

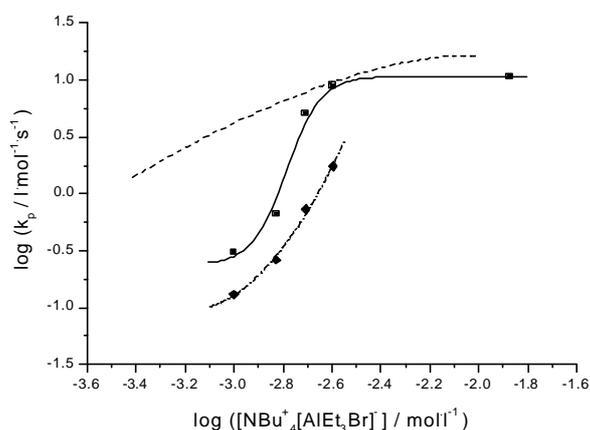


Abbildung 4-66: Doppelt-logarithmische Auftragung der aus Abbildung 4-64 mit Gleichung (4-7) erhaltenen Bruttowachstumskonstanten k'_p (◆) und k_p (■) gegen die Konzentration des 1:1-Komplexes [NBu₄⁺[AlEt₃Br]⁻]. Zum Vergleich: --- k_p für den 1:2-Komplex NBu₄⁺[Al₂Et₆Br]⁻.

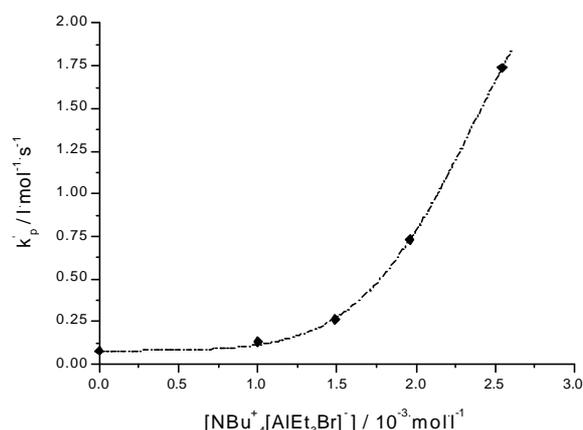
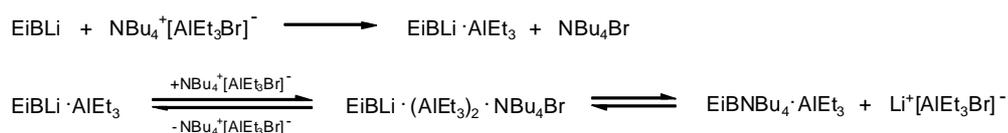


Abbildung 4-67: Lineare Auftragung der aus Abbildung 4-64 mit Gleichung (4-7) erhaltenen Bruttowachstumskonstanten k'_p gegen die Konzentration des 1:1-Komplexes [NBu₄⁺[AlEt₃Br]⁻].

Tabelle 12: Anionische Polymerisation von MMA mit EiBLi/NBu₄⁺[AlEt₃Br]⁻ in Toluol bei -20°C: Einfluß der Tetrabutyl-ammonium-[NBu₄Br] und der Triethylaluminiumkonzentration [AlEt₃] auf die Reaktionskinetik und die Molekulargewichts-verteilungen der Polymere, [EiBLi]₀ = 0.44·10⁻³·mol/l, [MMA]₀ = 0.233 mol/l. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 10 und Tabelle 11.

Nr.	[NBu ₄ Br] / 10 ⁻³ ·mol·l ⁻¹	[AlEt ₃] / 10 ⁻³ ·mol·l ⁻¹	$\frac{N}{Li}$	f	[P ⁻] ₀ / 10 ⁻³ ·mol·l ⁻¹	k' _p / l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	k _p / l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	x _p	M _n	M _w /M _n
43	1.00	1.10	2.3	0.96	0.42	0.1	0.3	0.16	8690	1.11
44	1.49	1.60	3.4	0.72	0.32	0.3	0.7	0.51	36000	1.12
45	1.96	2.10	4.5	0.86	0.38	0.7	5.1	0.98	59900	1.07
46	2.54	2.66	5.8	0.86	0.38	1.7	9.0	1.0	60200	1.04
47	13.4	15.0	30.5	0.43	0.19	—	10.7	0.87	112000	1.12

Die mit Gleichung (4-7) bestimmten Werte für die Bruttowachstumskonstante k_p' deuten nun darauf hin (Abbildung 4-67), daß wiederum $\text{EiBLi} \cdot \text{AlEt}_3$ als eine der drei aktiven Spezies anzunehmen ist – laut Schema 4-7 hätte in Gegenwart des 1:1-Komplexes $\text{NBu}_4^+[\text{AlEt}_3\text{Br}]^-$ allerdings EiBLi und nicht $\text{EiBLi} \cdot \text{AlEt}_3$ vorliegen müssen. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ($[\text{AlEt}_3]/[\text{NBu}_4\text{Br}] = 1$) kann $\text{EiBLi} \cdot \text{AlEt}_3$ aber eigentlich nur gebildet werden, wenn EiBLi den 1:1-Komplex $\text{NBu}_4^+[\text{AlEt}_3\text{Br}]^-$ in seine Komponenten zu spalten vermag (Schema 4-12) – diese Spaltung schien mit den aus der Literatur¹⁰⁶ bekannten Informationen zur Stabilität der 1:1-Komplexe gegen Ether oder Amine zunächst ausgeschlossen. Die effektive Konzentration des 1:1-Komplexes ist dann also niedriger als die ursprünglich stöchiometrische Konzentration, was sich auf die Lagen der Gleichgewichte zwischen den aktiven Spezies und damit auch auf die Polymerisationsrate entsprechend auswirken muß. Die Diskrepanz zwischen der effektiven und der stöchiometrischen Konzentration ist offensichtlich um so größer, je niedriger das molare Verhältnis $[\text{NBu}_4\text{Br}]/[\text{P}^*]_0$ gewählt wird – möglicherweise ist das auch ein Grund dafür, warum die Konzentration des 1:1-Komplexes apparent mit höherer als der ersten Ordnung eingeht (Abbildung 4-66).



Schema 4-12: Spaltung von $\text{NBu}_4^+[\text{AlEt}_3\text{Br}]^-$ durch Ethyl- α -lithioisobutyrat (EiBLi) und die sich daraus ergebenden Gleichgewichte zwischen den aktiven Spezies $\text{EiBLi} \cdot \text{AlEt}_3$, $\text{EiBLi} \cdot (\text{AlEt}_3)_2 \cdot \text{NBu}_4\text{Br}$ und $\text{EiBNBu}_4 \cdot \text{AlEt}_3$ bei der Polymerisation in Gegenwart des 1:1-Komplexes $\text{NBu}_4^+[\text{AlEt}_3\text{Br}]^-$ (vgl. Schema 4-7 und Schema 4-8).

Neben $\text{EiBLi} \cdot \text{AlEt}_3$ kommen nun aber die in Schema 4-8 angegebenen $\text{EiBLi} \cdot \text{AlEt}_3 \cdot \text{NBu}_4\text{Br}$ und EiBNBu_4 auch nicht mehr als polymerisationsaktive Spezies in Frage; durch Koordination des 1:1-Komplexes an $\text{EiBLi} \cdot \text{AlEt}_3$ sollten eigentlich $\text{EiBLi} \cdot (\text{AlEt}_3)_2 \cdot \text{NBu}_4\text{Br}$ und $\text{EiBNBu}_4 \cdot \text{AlEt}_3$ gebildet werden (Schema 4-12). Somit entstände mit dem 1:1-Komplex $\text{NBu}_4^+[\text{AlEt}_3\text{Br}]^-$ praktisch die gleiche aktive Spezies $\text{EiBNBu}_4 \cdot \text{AlEt}_3$ wie zuvor mit dem 1:2-Komplex $\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ (siehe Schema 4-10). Es zeigt sich schließlich auch, daß bei hohem molarem Verhältnis $[\text{NBu}_4\text{Br}]/[\text{P}^*]_0 > 6$ mit beiden Komplexen lineare Zeit-Umsatz-Kurven (Abbildung 4-64) und vergleichbare Polymerisationsraten erhalten werden (Abbildung 4-66). Zudem werden Polymere mit ähnlicher Taktizität gebildet: Mit dem 1:1-Komplex liegt der Anteil der syndiotaktischen Triaden im Polymeren bei etwa 65%, mit dem 1:2-Komplex bei etwa 73%.

Für den vorgestellten Mechanismus der Polymerisation in Gegenwart von Triethylaluminium und Tetrabutylammoniumbromid fehlen bislang allerdings noch die stichhaltigen Nachweise, er stützt sich praktisch nur auf die Ergebnisse kinetischer Untersuchungen. Im folgenden werden nun noch die Einflüsse verschiedener Tetraalkylammoniumsalze NR_4X und der Temperatur auf die Reaktionskinetik betrachtet, die diesem Mechanismus aber durchaus unterstützen.

4.2.2.2 Einfluß verschiedener Tetraalkylammoniumsalze

Mit den aus verschiedenen Tetraalkylammoniumsalzen NR_4X ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und Triethylaluminium gebildeten 1:2-Komplexen $\text{NR}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{X}]^-$ ergeben sich jeweils lineare Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung (Abbildung 4-68 und Abbildung 4-70) und lineare Auftragungen des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads gegen den Monomerumsatz. Die Polymere weisen dabei stets enge Molekulargewichtsverteilungen und gleichbleibend hohe Anteile syndiotaktischer Triaden auf (Tabelle 13). Signifikante Unterschiede sind nur bei den Polymerisationsraten und den Bruttowachstumskonstanten k_p festzustellen, die jeweils mit zunehmendem Ionenradius des Kations NR_4^+ (Abbildung 4-69) und mit abnehmendem Ionenradius des Anions X^- (Abbildung 4-71) ansteigen: $k_p^{\text{NBu}_4\text{Cl}} > k_p^{\text{NEt}_4\text{Cl}} \approx k_p^{\text{NBu}_4\text{Br}} > k_p^{\text{NMe}_4\text{Cl}} \approx k_p^{\text{NBu}_4\text{I}}$.

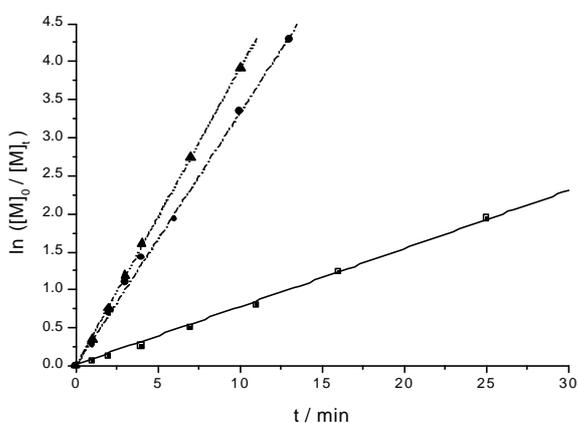


Abbildung 4-68: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit $\text{EiBLi}/\text{NR}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Cl}]^-$ in Toluol bei -20°C , Variation des Kations NR_4^+ , $\text{R} = \text{Me}$ (■), Et (●), Bu (▲). $[\text{EiBLi}]_0 = 0.44 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{NR}_4\text{Cl}] = 6.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{AlEt}_3] = 15.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{MMA}]_0 = 0.233 \text{ mol/l}$.

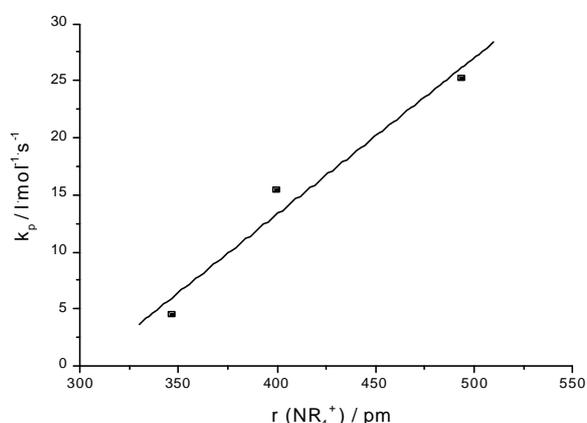


Abbildung 4-69: Auftragung der aus Abbildung 4-68 erhaltenen Bruttowachstumskonstanten k_p gegen den Radius r des Tetraalkylammoniumions NR_4^+ (NMe_4^+ : 347, NEt_4^+ : 400, NBu_4^+ : 494 pm; Ref. 108).

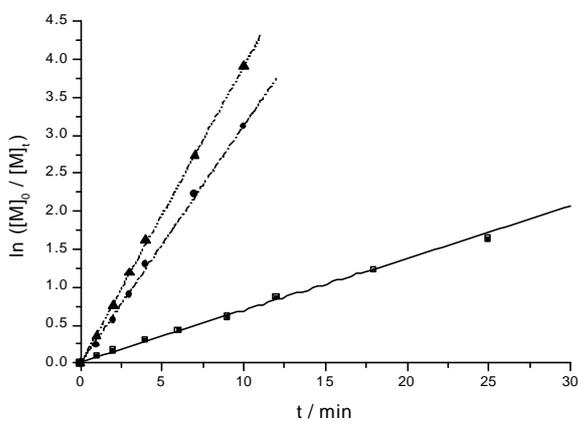


Abbildung 4-70: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit $\text{EiBLi}/\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{X}]^-$ in Toluol bei -20°C , Variation des Anions X^- : Cl^- (▲), Br^- (●), I^- (■). $[\text{EiBLi}]_0 = 0.44 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{NBu}_4\text{X}] = 6.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{AlEt}_3] = 15.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{MMA}]_0 = 0.233 \text{ mol/l}$.

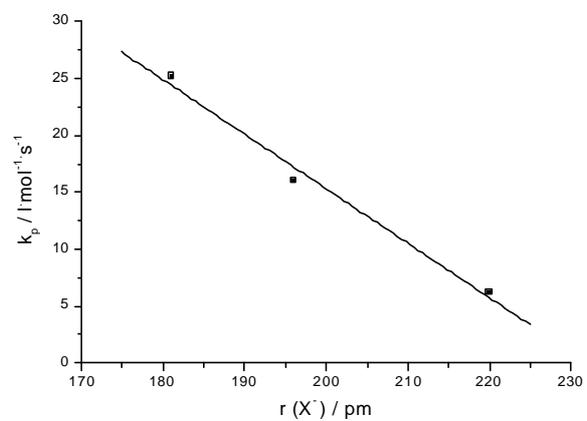
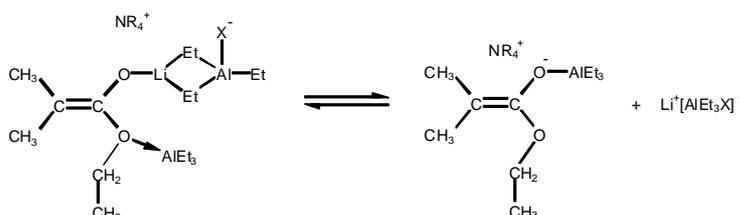


Abbildung 4-71: Auftragung der aus Abbildung 4-70 erhaltenen Bruttowachstumskonstanten k_p gegen den Radius r des Halogenions X^- (Cl^- : 181, Br^- : 196, I^- : 220 pm; Ref. 109).

Tabelle 13: Anionische Polymerisation von MMA mit $\text{EiBLi/NR}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{X}]^-$ in Toluol bei -20°C : Einfluß verschiedener Tetraalkylammoniumsalze NR_4X auf die Reaktionskinetik, die Molekulargewichtsverteilungen und die Taktizitäten der Polymere. $[\text{EiBLi}]_0 = 0.44 \cdot 10^{-3} \cdot \text{mol/l}$, $[\text{NR}_4\text{X}] = 6.9 \cdot 10^{-3} \cdot \text{mol/l}$, $[\text{AlEt}_3] = 15.0 \cdot 10^{-3} \cdot \text{mol/l}$, $[\text{MMA}]_0 = 0.233 \text{ mol/l}$. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 10; mm: iso-, mr: hetero-, rr: syndiotaktischer Triadenanteil, r: racemischer Dyadenanteil, ρ : Persistenzverhältnis.

Nr.	NR_4^+	X^-	f	$[\text{P}^*]_0$ / $10^{-3} \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	k_p / $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	x_p	M_n	M_w/M_n	Taktizität				
									mm	mr	rr	r	ρ
48	NMe_4^+	Cl^-	0.64	0.28	4.4	0.95	75800	1.17	0.01	0.25	0.74	0.865	0.93
49	NEt_4^+	Cl^-	0.82	0.36	15.4	1.0	66200	1.12	0.02	0.26	0.72	0.850	0.98
50	NBu_4^+	Cl^-	0.59	0.26	25.2	1.0	89100	1.08	0.01	0.23	0.76	0.875	0.95
50	NBu_4^+	Cl^-	0.59	0.26	25.2	1.0	89100	1.08	0.01	0.23	0.76	0.875	0.95
31	NBu_4^+	Br^-	0.74	0.33	15.9	1.0	71000	1.06	0.01	0.26	0.73	0.860	0.93
51	NBu_4^+	I^-	0.42	0.18	6.2	0.81	100000	1.12	0.01	0.27	0.72	0.855	0.93

Es ist nun naheliegend anzunehmen, daß diese unterschiedlichen Polymerisationsraten die Folge veränderter Reaktivitäten und/oder Konzentrationen der aktiven Spezies sind. Laut Kapitel 4.2.2.1 sollte unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nur das Dissoziationsgleichgewicht zwischen den aktiven Spezies $\text{EiBLi} \cdot (\text{AlEt}_3)_n \cdot \text{NR}_4\text{X}$ und $\text{EiBNR}_4 \cdot \text{AlEt}_3$ für die Reaktionskinetik eine Rolle spielen (Schema 4-13):



Schema 4-13: Dissoziationsgleichgewicht zwischen den aktiven Spezies $\text{EiBLi} \cdot (\text{AlEt}_3)_2 \cdot \text{NR}_4\text{X}$ und $\text{EiBNR}_4 \cdot \text{AlEt}_3$ (vgl. Schema 4-8 und Schema 4-10).

Das Tetraalkylammoniumion NR_4^+ und das Halogenion X^- sollten eigentlich keinen nennenswerten Einfluß auf die Reaktivität der aktiven Spezies $\text{EiBLi} \cdot (\text{AlEt}_3)_n \cdot \text{NR}_4\text{X}$ haben, dafür erscheint der Abstand beider Ionen zum reaktiven α -Kohlenstoffatom des Esterenolats letztendlich viel zu groß (siehe Abbildung 4-53). Anders bei der Spezies $\text{EiBNR}_4 \cdot \text{AlEt}_3$: Hier ist das Tetraalkylammoniumion das Gegenion, und mit zunehmendem Radius des NR_4^+ -Ions sollte der interionische Abstand zum Esterenolat anion vergrößert werden und damit seine Reaktivität steigen (vgl. Kapitel 1.2). Der Radius des Halogenions X^- mag sich zwar nicht auf die Reaktivität der aktiven Spezies auswirken, mit ihm ändert sich aber die Bildungstendenz der Komplexe $\text{Li}^+[\text{AlEt}_3\text{X}]^-$ (siehe Kapitel 4.2.1). Nimmt also parallel zum Ionenradius die Bildungsenthalpie für $\text{Li}^+[\text{AlEt}_3\text{X}]^-$ zu, verschiebt sich das Dissoziationsgleichgewicht in Schema 4-13 nach links, und die Konzentration der Spezies $\text{EiBNR}_4 \cdot \text{AlEt}_3$ wird entsprechend niedriger – Abbildung 4-72 zeigt schließlich auch die dann zu erwartende lineare Beziehung zwischen der Bildungsenthalpie des Komplexes $\text{Li}^+[\text{AlEt}_3\text{X}]^-$ und der Polymerisationsrate.

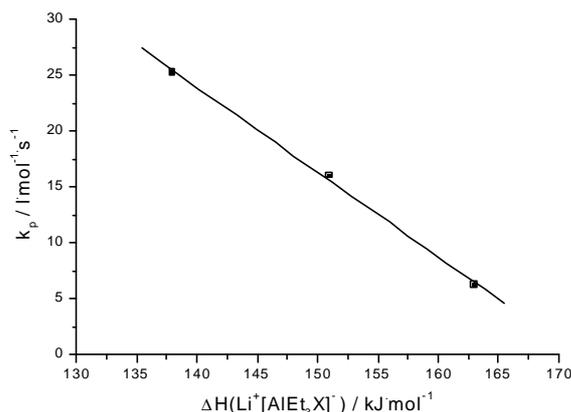


Abbildung 4-72: Auftragung der aus Abbildung 4-70 erhaltenen Bruttowachstumskonstanten k_p gegen die Bildungsenthalpie ΔH der Komplexe $\text{Li}^+[\text{AlEt}_3\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}$: 138, Br : 151, I : 163 kJ/mol ; Ref. 106).

Das bedeutet dann zwar noch immer nicht, daß damit die Existenz des Dissoziationsgleichgewichts in Schema 4-13 nachgewiesen wäre, der Einfluß des Tetraalkylammoniumsalzes auf die Polymerisationsrate ist damit aber recht einfach zu erklären.

4.2.2.3 Einfluß der Reaktionstemperatur

Im Temperaturbereich von -20 bis $+20^\circ\text{C}$ werden bei der Polymerisation in Gegenwart des 1:2-Komplexes $\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ bis $+3^\circ\text{C}$ noch lineare Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung sowie quantitativer Monomerumsatz erhalten (Abbildung 4-73). Bei Raumtemperatur treten dann offenbar verstärkt Abbruchreaktionen der lebenden Polymerketten auf, und der maximal erreichte Monomerumsatz liegt bei etwa 20%. Die Auftragungen des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads gegen den Monomerumsatz sind aber stets linear (Abbildung 4-75), so daß Übertragungsreaktionen ausgeschlossen werden können. Die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere sind zwar ausnahmslos monomodal, sie werden aber mit steigender Temperatur breiter ($P_w/P_n \approx 1.4$; Abbildung 4-76 und Tabelle 14).

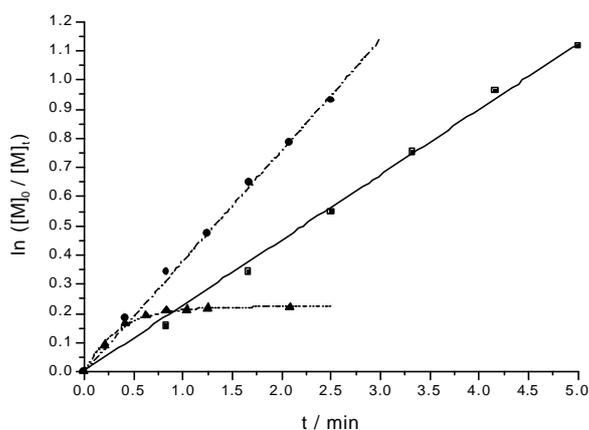


Abbildung 4-73: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit $\text{EiBLi}/\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ in Toluol bei verschiedenen Temperaturen: -15 (■), $+3$ (●), $+20^\circ\text{C}$ (▲). $[\text{EiBLi}]_0 = 0.44 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{NBu}_4\text{Br}] = 6.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{AlEt}_3] = 15.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{MMA}]_0 = 0.233 \text{ mol/l}$.

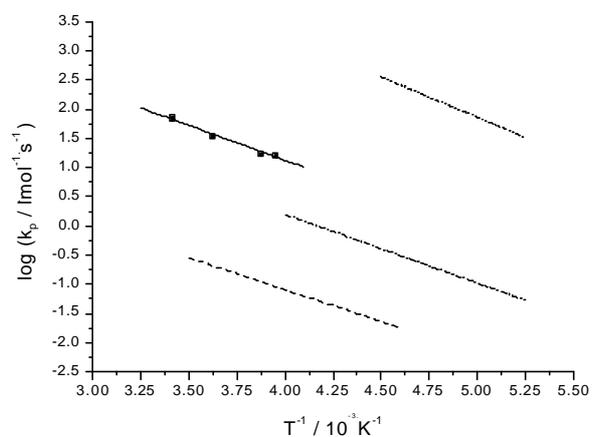


Abbildung 4-74: Arrhenius-Plot der aus Abbildung 4-73 für die Polymerisation von MMA mit $\text{EiBLi}/\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ in Toluol erhaltenen Bruttowachstumskonstanten k_p (■). $E_a = (23.8 \pm 2.0) \text{ kJ/mol}$, $\log A = 5.9 \pm 0.4$. Zum Vergleich: --- $\text{Li}^+/\text{AlEt}_3$ (siehe Abbildung 4-44), --- Li^+ , ---- K^+ (Ref. 33).

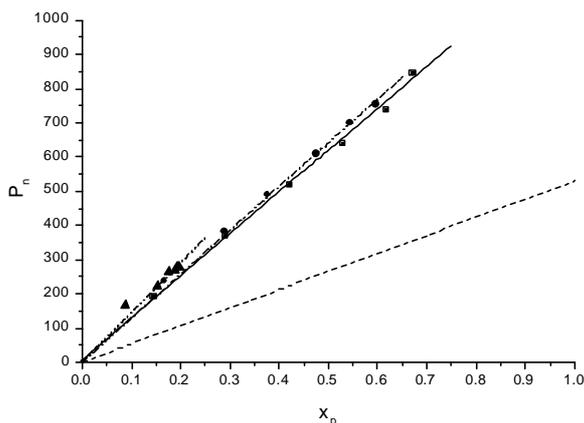


Abbildung 4-75: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads P_n gegen den Monomerumsatz x_p für die Polymerisation von MMA mit $\text{EiBLi/NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ aus Abbildung 4-73. --- Berechneter Polymerisationsgrad.

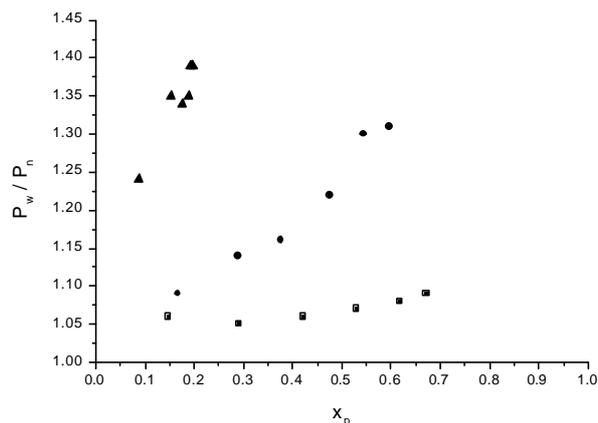


Abbildung 4-76: Auftragung des Polydispersitätsindex P_w/P_n gegen den Monomerumsatz x_p für die Polymerisation von MMA mit $\text{EiBLi/NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ aus Abbildung 4-73.

Tabelle 14: Anionische Polymerisation von MMA mit $\text{EiBLi/NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ in Toluol: Einfluß der Temperatur auf die Reaktionskinetik, die Molekulargewichtsverteilungen und die Taktizitäten der Polymere. $[\text{EiBLi}]_0 = 0.44 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{NBu}_4\text{Br}] = 6.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{AlEt}_3] = 15.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{MMA}]_0 = 0.233 \text{ mol/l}$. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 10 und Tabelle 13, k_{app} : apparente Geschwindigkeitskonstante, k_t : Abbruchkonstante.

Nr.	T/°C	f	$[\text{P}^-]_0$ / $10^{-3} \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	k_p / $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	k_{app}/k_t	x_p	M_n	M_w/M_n	Taktizität				
									mm	mr	rr	r	ρ
31	-20	0.74	0.33	15.9	—	1.0	71000	1.06	0.01	0.26	0.73	0.860	0.93
52	-15	0.44	0.19	16.9	—	0.67	84500	1.09	0.03	0.27	0.72	0.855	0.92
53	+3	0.42	0.18	33.1	—	0.60	75300	1.31	0.03	0.31	0.66	0.815	0.97
54	+20	0.37	0.16	68.4	0.34	0.20	27600	1.39	0.04	0.35	0.61	0.785	0.96

Bei -20°C beträgt der Anteil syndiotaktischer Triaden im Polymeren noch über 70%, er nimmt allerdings bis Raumtemperatur auf etwa 60% ab (Tabelle 14) – dieser Temperaturverlauf ist typisch für Polymerisationen, die zu vorwiegend syndiotaktischen Polymeren führen (radikalische Polymerisation und anionische Polymerisation/Gruppentransferpolymerisation in Tetrahydrofuran). Da die Werte für das Persistenzverhältnis ρ nahe bei eins liegen, gehorchen die Taktizitäten der Bernoulli-Statistik, und die Stereoselektivität der Monomeranlagerung wird damit nur durch den sterischen Anspruch der lebenden Endgruppe beeinflusst.

In der Arrhenius-Auftragung (Abbildung 4-74) der Bruttowachstumskonstanten k_p gegen die reziproke absolute Temperatur ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Größen. Aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt der Geraden können dann die Aktivierungsparameter des Übergangszustands der lebenden Endgruppe bei der Monomeranlagerung abgeschätzt werden:

$$E_a = (23.8 \pm 2.0) \text{ kJ/mol}, \log A = 5.9 \pm 0.4.$$

Da unter den gegebenen Reaktionsbedingungen aber zwei aktive Spezies, $\text{EiBLi} \cdot (\text{AlEt}_3)_n \cdot \text{NBu}_4\text{Br}$ und $\text{EiBNBu}_4 \cdot \text{AlEt}_3$, ihren Beitrag zum Kettenwachstum leisten, handelt es sich hierbei nur um apparente Werte.

Die Aktivierungsenergie E_a ist mit denen der anionischen Polymerisationen von Methylmethacrylat mit Lithium oder Kalium als Gegenion in Toluol zu vergleichen, beim Häufigkeitsexponent $\log A$ sind zum Teil aber deutliche Unterschiede festzustellen: $\text{Li}^+/\text{AlEt}_3$ ($E_a = 21$ kJ/mol, $\log A = 3.3$; siehe Kapitel 4.1.3), Li^+ ($E_a = 26$ kJ/mol, $\log A = 4.9$)³³, K^+ ($E_a = 26$ kJ/mol, $\log A = 8.8$)³³. Obwohl $\text{EiBNBu}_4 \cdot \text{AlEt}_3$ von all den aktiven Spezies das größte Gegenion aufweist, ist die Polymerisationsgeschwindigkeit dann doch nur um eine Größenordnung höher als mit Lithium und sogar um drei Größenordnungen niedriger als mit Kalium. Das deutet darauf hin, daß die Spezies $\text{EiBNBu}_4 \cdot \text{AlEt}_3$ nur in sehr geringer Konzentration vorliegt, das Dissoziationsgleichgewicht zwischen $\text{EiBLi} \cdot (\text{AlEt}_3)_n \cdot \text{NBu}_4\text{Br}$ und $\text{EiBNBu}_4 \cdot \text{AlEt}_3$ in Schema 4-13 also weitgehend auf die linke Seite verschoben ist – der Grund dafür liegt bei dem endothermen Bildungsschritt des Komplexes $\text{Li}^+[\text{AlEt}_3\text{X}]^-$ ($\Delta H = 151$ kJ/mol; siehe Kapitel 4.2.2.2).

Die Aktivierungsparameter der Polymerisation von Methylmethacrylat mit $\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ sind dagegen denen der anionischen Polymerisation mit Lithium als Gegenion in Tetrahydrofuran ($E_a = 24$ kJ/mol, $\log A = 7.4$)¹⁶ und der nukleophil katalysierten Gruppentransferpolymerisation ($E_a = 17$ kJ/mol, $\log A = 6.5$)⁶¹ durchaus ähnlich – letzterer liegt genau der dissoziative Mechanismus zugrunde, der für die Polymerisation mit $\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ auch vorgeschlagen wird (vgl. Kapitel 4.2.1). Im Folgenden werden sich noch weitere Parallelen zwischen der Polymerisation in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen und der Gruppentransferpolymerisation zeigen.

4.2.3 Homo- und Copolymerisation anderer (Meth)acrylate

Abgesehen von Methylmethacrylat können mit diesem Polymerisationssystem auch andere (Meth)acrylate wie etwa *tert*-Butylmethacrylat, *tert*-Butylacrylat oder Makromonomere umgesetzt werden. Es soll nun noch kurz auf die Homo- und die Copolymerisationen dieser Monomere eingegangen werden.

4.2.3.1 *tert*-Butylmethacrylat

tert-Butylmethacrylat kann wie Methylmethacrylat mit $\text{EiBLi}/\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ bei -20°C in Toluol lebend polymerisiert werden (Abbildung 4-77 und Abbildung 4-78), und es werden dann auch Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung erhalten ($P_w/P_n = 1.12$; Abbildung 4-79 und Abbildung 4-80). Erstaunlicherweise ergeben sich für beide Monomere sogar vergleichbare Bruttowachstumskonstanten ($k_p^{\text{tBMA}}/k_p^{\text{MMA}} = 0.77$; vgl. Tabelle 15) – zum Vergleich: Bei der anionischen Polymerisation in Tetrahydrofuran mit Cäsium als verhältnismäßig großem Gegenion wird *tert*-Butylmethacrylat fünfmal langsamer umgesetzt als Methylmethacrylat¹¹⁰, und nur bei der Gruppentransferpolymerisation in Tetrahydrofuran wird noch ein ähnlich hohes Verhältnis zwischen den Bruttowachstumskonstanten gefunden ($k_p^{\text{tBMA}}/k_p^{\text{MMA}} = 0.64$)¹¹¹.

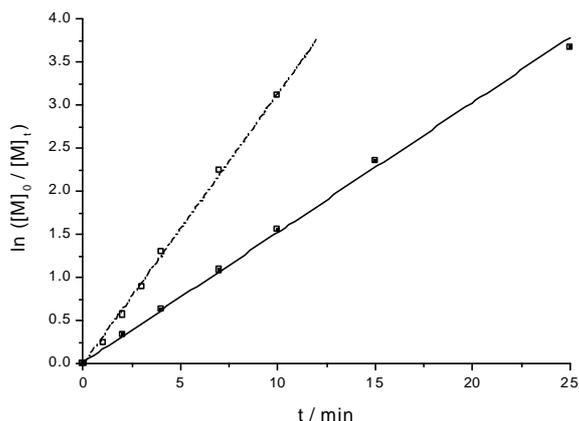


Abbildung 4-77: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von tBMA (■) und MMA (□) mit EiBLi/NBu₄⁺[Al₂Et₆Br]⁻ in Toluol bei -20°C. [EiBLi]₀ = 0.44·10⁻³ mol/l, [NBu₄Br] = 6.9·10⁻³ mol/l, [AlEt₃] = 15.0·10⁻³ mol/l, [M]₀ = 0.233 mol/l.

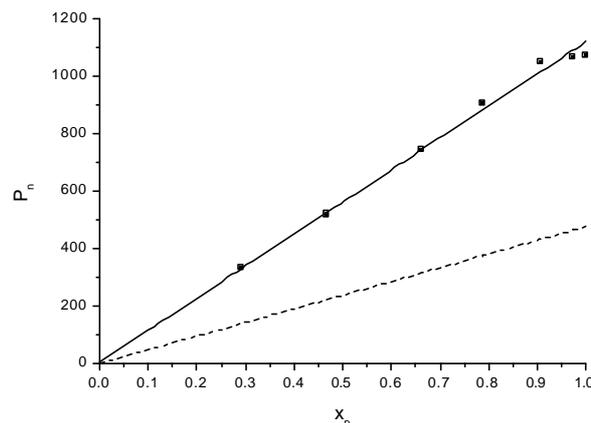


Abbildung 4-78: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads P_n gegen den Monomerumsatz x_p für die Polymerisation von tBMA mit EiBLi/NBu₄⁺[Al₂Et₆Br]⁻ (Abbildung 4-77). --- Berechneter Polymerisationsgrad.

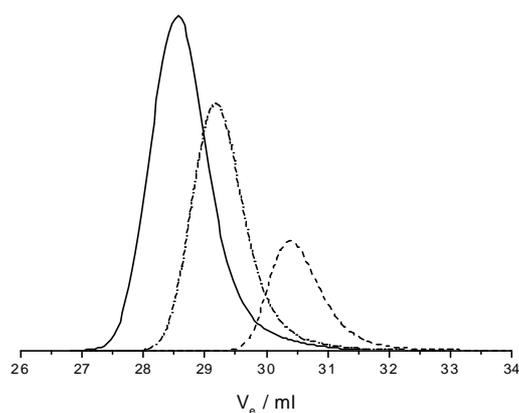


Abbildung 4-79: GPC-Eluogramme mit EiBLi/NBu₄⁺[Al₂Et₆Br]⁻ erhaltener Poly-*tert*-butylmethacrylate (vgl. Abbildung 4-77). --- $M_n = 47500$, $M_w/M_n = 1.12$ ($x_p = 0.29$); --- $M_n = 106000$, $M_w/M_n = 1.11$ ($x_p = 0.66$); — $M_n = 153000$, $M_w/M_n = 1.12$ ($x_p = 1.0$).

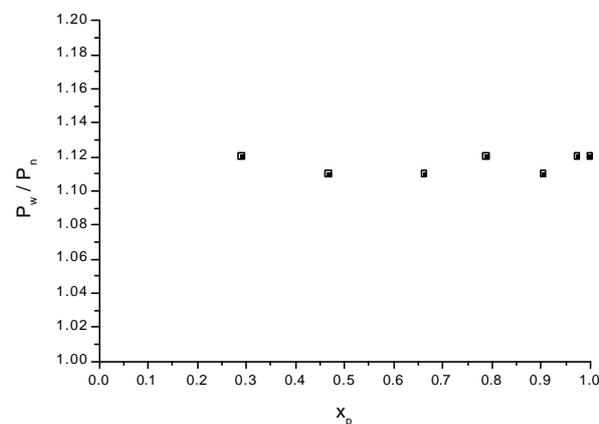


Abbildung 4-80: Auftragung des Polydispersitätsindex P_w/P_n gegen den Monomerumsatz x_p für die Polymerisation von tBMA mit EiBLi/NBu₄⁺[Al₂Et₆Br]⁻ aus Abbildung 4-77.

Tabelle 15: Anionische Polymerisation von MMA und tBMA mit EiBLi/NBu₄⁺[Al₂Et₆Br]⁻ in Toluol bei -20°C: Reaktionskinetik, Molekulargewichtsverteilungen und Taktizitäten. [EiBLi]₀ = 0.44·10⁻³ mol/l, [NBu₄Br] = 6.9·10⁻³ mol/l, [AlEt₃] = 15.0·10⁻³ mol/l, [M]₀ = 0.233 mol/l. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 10 und Tabelle 13.

Nr.	Monomer	f	[P*] ₀ /10 ⁻³ ·mol·l ⁻¹	k _p /l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	x _p	M _n	M _w /M _n	Taktizität				
								mm	mr	rr	r	ρ
31	MMA	0.74	0.33	15.9	1.0	71000	1.06	0.01	0.26	0.73	0.860	0.93
55	tBMA	0.47	0.21	12.2	1.0	153000	1.12	0.04	0.60	0.36	0.660	1.50

Werden bei der Polymerisation von Methylmethacrylat noch überwiegend syndiotaktische Polymere erhalten ($rr = 0.73$), weisen die Poly-*tert*-butylmethacrylate dann einen erhöhten Anteil heterotaktischer Triaden auf ($mr = 0.60$; Tabelle 15). Außerdem weichen die Taktizitäten nun deutlich von der Bernoulli-Statistik ab ($\rho = 1.5$), das vorletzte Kettenglied des lebenden Polymeren scheint

wegen des sterischen Raumbedarfs der *tert*-Butylgruppe also noch Einfluß auf die Stereoselektivität der Monomeranlagerung zu nehmen. Ähnliche Ergebnisse werden auch bei der anionischen Polymerisation mit Lithium als Gegenion⁸⁵ und bei der Gruppentransferpolymerisation¹¹² in Tetrahydrofuran gefunden.

Statistische Copolymerisation: Bei einer statistischen Copolymerisation von Methyl- (M_1) und *tert*-Butylmethacrylat (M_2) wird anfangs das Methylmethacrylat bevorzugt in das Copolymer eingebaut, erst wenn das Methylmethacrylat quantitativ umgesetzt ist, wird das restliche *tert*-Butylmethacrylat angelagert (Abbildung 4-81 und Tabelle 16). Aus dieser Reaktion geht somit kein statistisches Copolymer sondern eine Art Blockcopolymer hervor, genauer gesagt ein 'tapered' oder 'verschränktes' Blockcopolymer, das über kürzere Sequenzen der Comonomeren verzahnt ist.

Abbildung 4-82 zeigt, daß die Molekulargewichtsverteilungen der Copolymeren monomodal und eng sind, solange das Methylmethacrylat nicht vollständig umgesetzt ist, und bimodal, wenn nur noch das *tert*-Butylmethacrylat angelagert werden kann. Da das apparente Zahlenmittel des Polymerisationsgrads aber stets proportional zum Gesamtumsatz beider Monomere steigt (Tabelle 16), scheiden zumindest Übertragungsreaktionen als Ursache für den bei hohem Umsatz 'nicht-idealen' Verlauf der Copolymerisation aus.

Auf der Basis des kinetischen Modells einer lebenden Copolymerisation (Schema 3-1) ergeben sich nach der Methode von Kelen und Tüdös (siehe Kapitel 3.1.8; Abbildung 4-83) die Reaktivitätsparameter

$$r_1 = 10.1 \pm 3.4, r_2 = 0.3 \pm 0.1$$

(Gruppentransferpolymerisation: $r_1 = 4.6, r_2 = 0.2$)¹¹³, die mit den in Tabelle 15 angegebenen Werten für k_{11} und k_{22} dann die folgenden Bruttowachstumskonstanten k_{12} und k_{21} der Kreuzschritte – also der Anlagerung von *tert*-Butylmethacrylat an ein lebendes Methylmethacrylat-Kettenende und umgekehrt – liefern:

$$k_{12} = k_{11}/r_1 = 1.6 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}, k_{21} = k_{22}/r_2 = 40.7 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}.$$

Abbildung 4-84 zeigt, daß die mit diesen Bruttowachstumskonstanten berechnete Zeit-Umsatz-Kurve für Methylmethacrylat ausgesprochen gut mit der experimentellen Kurve übereinstimmt, beim *tert*-Butylmethacrylat dagegen nur bis zu einem Umsatz von etwa 25%. Danach liegt der experimentell bestimmte Umsatz des *tert*-Butylmethacrylats deutlich niedriger als es die Rechnung vorgibt, und die Abweichungen werden für längere Reaktionszeiten immer ausgeprägter. Damit deuten sich offenbar Abbruchreaktionen der lebenden Kettenenden an, die dann unter Umständen auch die Ursache für die bei sehr hohem Monomerumsatz bimodale Molekulargewichtsverteilung des Copolymeren sein könnten. Warum die Ketten aber überhaupt abbrechen, wenn die Homopolymerisation des *tert*-Butylmethacrylats eigentlich lebenden Charakter besitzt, und das Copolymer auch keine für 'back-biting' charakteristische UV-Absorption bei $\lambda = 300 \text{ nm}$ aufweist, ist bislang ungeklärt.

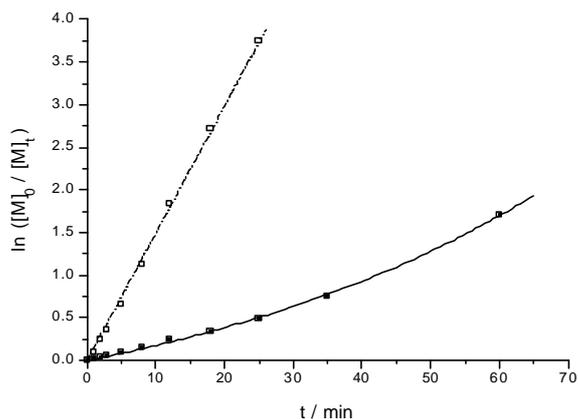


Abbildung 4-81: Zeit-Umsatz-Kurven für die statistische Copolymerisation von MMA (□) und tBMA (■) mit EiBLi/NBu₄⁺[Al₂Et₆Br]⁻ in Toluol bei -20°C. [EiBLi]₀ = 0.44·10⁻³ mol/l, [NBu₄Br] = 6.9·10⁻³ mol/l, [AlEt₃] = 15.0·10⁻³ mol/l, [MMA]₀ = 0.117 mol/l, [tBMA]₀ = 0.118 mol/l.

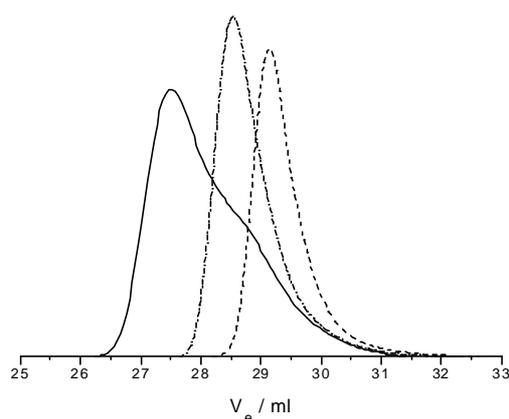


Abbildung 4-82: GPC-Eluogramme der bei verschiedenen Monomerumsätzen erhaltenen statistischen Copolymeren Poly(MMA-s-tBMA) (vgl. Tabelle 16): --- $M_n = 71800$, $M_w/M_n = 1.12$ ($x_p = 0.53$); -- $M_n = 100000$, $M_w/M_n = 1.16$ ($x_p = 0.68$); — $M_n = 136000$, $M_w/M_n = 1.39$ ($x_p = 0.91$).

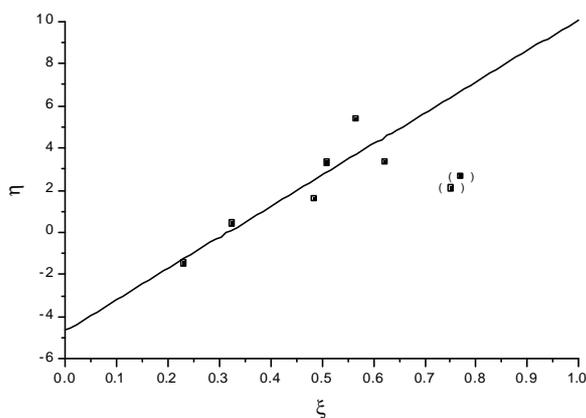


Abbildung 4-83: Bestimmung der Reaktivitätsparameter nach Kelen-Tüdös (siehe Kapitel 3.1.8): $r_1 = \eta(1) = 10.1 \pm 3.4$, $r_2 = \alpha \cdot \eta(0) = 0.3 \pm 0.1$ ($\alpha = 0.026$).

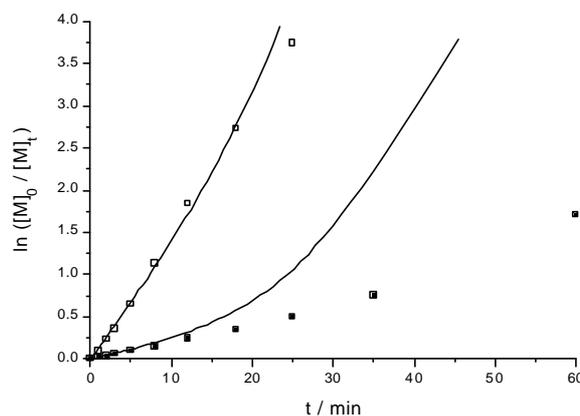


Abbildung 4-84: Auf der Basis von Schema 3-1 und den nach Kelen-Tüdös bestimmten Parametern $r_1 = k_{11}/k_{12}$ und $r_2 = k_{22}/k_{21}$ (Abbildung 4-83) berechnete Zeit-Umsatz-Kurven, □■: Experimentell erhaltene Zeit-Umsatz-Kurven für MMA und tBMA (siehe Abbildung 4-81).

Tabelle 16: Statistische Copolymerisation von MMA (M_1) und tBMA (M_2) mit EiBLi/NBu₄⁺[Al₂Et₆Br]⁻ in Toluol bei -20°C: Reaktionskinetik und Molekulargewichtsverteilungen. [EiBLi]₀ = 0.44·10⁻³ mol/l, [NBu₄Br] = 6.9·10⁻³ mol/l, [AlEt₃] = 15.0·10⁻³ mol/l, [MMA]₀ = 0.117 mol/l, [tBMA]₀ = 0.118 mol/l. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 13; $r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$: Reaktivitätsparameter, $w_{MMA} = 1 - w_{tBMA}$: Massenanteil des Monomeren im Copolymeren (bestimmt aus den Umsätzen beider Monomere).

Nr.	f	r_1	r_2	k_{11}	k_{12}	k_{21}	k_{22}	t/min	x_p^\ddagger	w_{MMA}	M_n^\dagger	M_w/M_n^\dagger
				/l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹								
56	0.37	10.1	0.3	15.9	1.6	40.7	12.2	2	0.12	0.86	20700	1.10
								5	0.29	0.83	40800	1.10
								8	0.41	0.83	56500	1.10
								12	0.53	0.80	71800	1.12
								18	0.61	0.76	81500	1.15
								25	0.68	0.71	100000	1.16
								35	0.76	0.65	120000	1.19 [#]
								60	0.91	0.55	136000	1.39 [#]

[‡] Gesamtumsatz beider Monomere. [†] Apparentes Molekulargewicht des Copolymeren: $M = w_{MMA} \cdot M_{MMA} + w_{tBMA} \cdot M_{tBMA}$; M_{MMA} , M_{tBMA} : Molekulargewicht laut PMMA- bzw. PtBMA-Eichung. [#] Bimodal.

Blockcopolymerisation: Bei der Synthese von Blockcopolymeren aus Methyl- und *tert*-Butylmethacrylat spielt die Reihenfolge der Monomerzugabe keine Rolle, da die jeweils aktiven Zentren ähnliche Reaktivitäten besitzen – beide Varianten kommen hier auch zur Anwendung. Unter vergleichbaren Bedingungen wie zuvor bei den Homopolymerisationen wird das erste Monomer zunächst quantitativ umgesetzt, danach wird auf diesen lebenden 'Precursor' das zweite Monomer polymerisiert (sequentielle Monomerzugabe).

Der Precursor hat zwar stets die erwartete enge Molekulargewichtsverteilung, nach der Zugabe des zweiten Monomeren wird die Gesamtverteilung des Polymeren aber bimodal – diese setzt sich offenbar aus einem reinen Anteil des Homopolymeren und einer engverteilten Fraktion des Blockcopolymeren zusammen (Abbildung 4-85 und Abbildung 4-86).

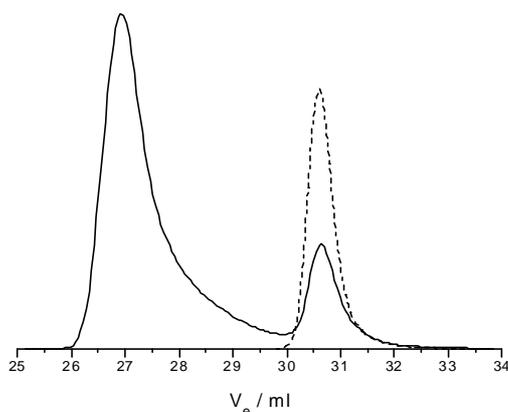


Abbildung 4-85: GPC-Eluogramm (—) eines Blockcopolymeren PMMA-b-PtBMA, erhalten mit $\text{EiBLi/NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ in Toluol bei -20°C (Tabelle 17/Nr. 57): $M_{n,\text{app}} = 310000$, $M_w/M_n = 1.2$ (ohne Precursor); --- PMMA-Precursor ($M_n = 36800$, $M_w/M_n = 1.07$).

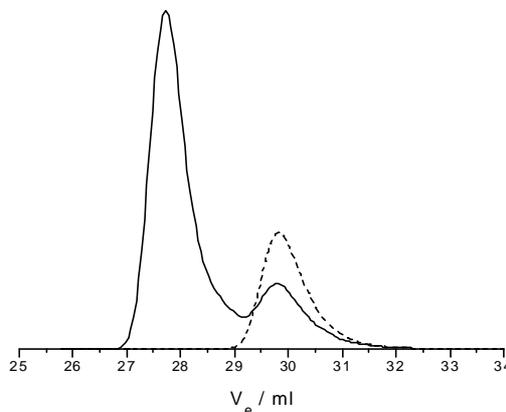


Abbildung 4-86: GPC-Eluogramm (—) eines Blockcopolymeren PtBMA-b-PMMA, erhalten mit $\text{EiBLi/NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ in Toluol bei -20°C (Tabelle 17/Nr. 58): $M_{n,\text{app}} = 244000$, $M_w/M_n = 1.06$ (ohne Precursor); --- PtBMA-Precursor ($M_n = 65600$, $M_w/M_n = 1.13$).

Tabelle 17: Herstellung von Blockcopolymeren PMMA-b-PtBMA und PtBMA-b-PMMA mit $\text{EiBLi/NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ in Toluol bei -20°C : $[\text{EiBLi}]_0 = 0.44 \cdot 10^{-3} \cdot \text{mol/l}$, $[\text{NBu}_4\text{Br}] = 6.9 \cdot 10^{-3} \cdot \text{mol/l}$, $[\text{AlEt}_3] = 15.0 \cdot 10^{-3} \cdot \text{mol/l}$, $[\text{M}_1]_0 = 0.1 \text{ mol/l}$, $[\text{M}_2]_0 \approx 0.3 \text{ mol/l}$, Zugabe von M_2 nach 20 Minuten (Nr. 57, 58); $[\text{EiBLi}]_0 = 6.8 \cdot 10^{-3} \cdot \text{mol/l}$, $[\text{NBu}_4\text{Br}] = 13.6 \cdot 10^{-3} \cdot \text{mol/l}$, $[\text{AlEt}_3] = 27.0 \cdot 10^{-3} \cdot \text{mol/l}$, $[\text{MMA}]_0 = 0.1 \text{ mol/l}$, $[\text{tBMA}]_0 = 0.4 \text{ mol/l}$, Zugabe von tBMA nach 10 Minuten (Nr. 59). Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 13.

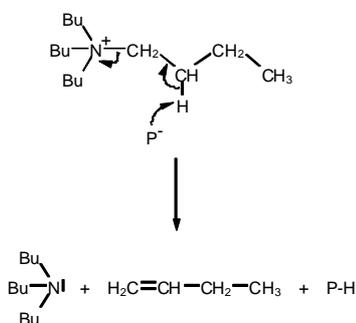
Nr.	M_1	t/min	x_p	M_n	M_w/M_n	f	M_2	t/min	x_p	M_n^\dagger	M_w/M_n^\dagger	$f^\#$
57	MMA	17	1.0	36800	1.07	0.62	tBMA	80	0.68	310000	1.20	0.49
58	tBMA	12	1.0	65600	1.13	0.49	MMA	25	0.88	244000	1.06	0.40
59	MMA	6	1.0	2200	1.36	0.72	tBMA	50	1.0	35000	1.06	1.0

† Apparentes Molekulargewicht (ohne Precursor). $^\#$ Blockeffektivität, bestimmt aus den zum Monomerumsatz proportionalen Flächen unter den RI-Signalen des Precursors und des Copolymeren (vgl. Abbildung 4-85 bis Abbildung 4-87).

Aus dem Verhältnis der Flächen unter den RI-Signalen des Rest-Precursors im Copolymeren und des reinen Precursors ergibt sich, daß bei der zweiten Monomerzugabe etwa die Hälfte aller lebenden Polymerketten abgebrochen wird (Tabelle 17). Für diesen Abbruch des Precursors kommen allerdings weder 'back-biting' noch Verunreinigungen der Monomere in Frage: Gegen die cyclischen

Abbruchreaktionen spricht, daß der Precursor keine charakteristische UV-Absorption eines β -Ketoesters bei $\lambda = 300$ nm aufweist (vgl. oben), gegen die Verunreinigungen, daß auch die Verwendung eines mit Triethylaluminium bis zur leichten Gelbfärbung austitrierten Monomeren zum gleichen Ergebnis wie zuvor führt.

Unter Umständen kommt hier ein Hofmann-Abbau der Tetrabutylammoniumionen zum Tragen, bei dem die lebende Endgruppe durch Eliminierung eines der zum Stickstoffatom β -ständigen Wasserstoffatome abgebrochen wird, und das Tetrabutylammoniumion in Buten und Tributylamin zerfällt (Schema 4-14)^{114,115} – damit wäre dann zumindest eine plausible (aber bislang unbewiesene) Erklärung dafür gefunden, warum die Polymerketten letztendlich abbrechen, aber keine cyclischen Endgruppen aufweisen. Da es sich beim Hofmann-Abbau nun aber um eine bimolekulare Reaktion handelt, sollte sowohl die Konzentration der lebenden Zentren als auch die des Tetrabutylammoniumbromids in die Abbruchrate eingehen. Es zeigt sich dann in der Tat, daß der der Abbruch des Precursors durch das molare Verhältnis $[\text{NBu}_4\text{Br}]/[\text{P}^*]_0$ entscheidend zu beeinflussen ist: Brechen bei einem 15-fachen molaren Überschuß des Salzes noch 50% aller lebenden Polymerketten ab, findet bei einem nur doppelten Überschuß überhaupt kein Abbruch mehr statt (Abbildung 4-87 und Tabelle 17). Der Abbruch müßte aber auch dann weitgehend zu vermeiden sein, wenn die Zeitspanne zwischen der Fertigstellung des Precursors und der zweiten Monomerzugabe möglichst kurz gehalten wird.



Schema 4-14: Abbruch lebender Polymerketten P^- durch Hofmann-Abbau der Tetrabutylammoniumionen NBu_4^+ .

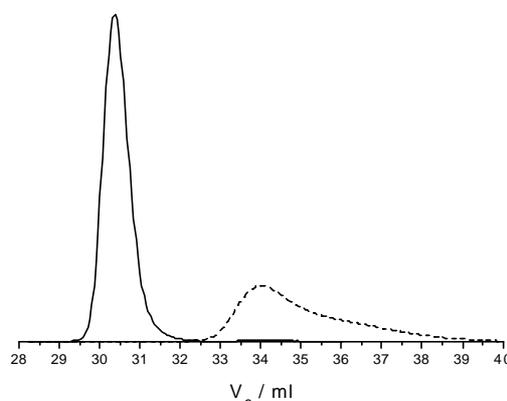


Abbildung 4-87: GPC-Eluogramm (---) eines Blockcopolymeren PMMA-b-PtBMA, hergestellt mit $\text{EiBLi}/\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ in Toluol bei -20°C (Tabelle 17/Nr. 59): $M_{n,\text{app}} = 35000$, $M_w/M_n = 1.06$; --- PMMA-Precursor ($M_n = 2200$, $M_w/M_n = 1.36$).

4.2.3.2 *tert*-Butylacrylat

Erwartungsgemäß ist die Polymerisation von *tert*-Butylacrylat mit $\text{EiBLi}/\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ bei -20°C erheblich schneller als die von Methyl- oder *tert*-Butylmethacrylat: Unter den in Tabelle 15 angegebenen Bedingungen steigt die Temperatur der Reaktionslösung innerhalb weniger Sekunden nach Zugabe des *tert*-Butylacrylats um mehr als 10°C an, und das Monomer ist in weniger als einer

Minute quantitativ umgesetzt – für kinetische Untersuchungen ist der in Kapitel 3.1.2 beschriebene Rührreaktor mit manueller Probenentnahme also gänzlich ungeeignet, hier müßten dann für schnellere Reaktionen konzipierte Reaktoren zum Einsatz kommen. Obwohl die Reaktion bei dieser Temperatur eigentlich kaum noch zu kontrollieren ist, werden dennoch Polymere mit verhältnismäßig enger Molekulargewichtsverteilung erhalten ($P_w/P_n = 1.26$; Abbildung 4-88); die Initiatoreffektivität beträgt dabei 50%. Außerdem können Blockcopolymere aus Methylmethacrylat und *tert*-Butylacrylat hergestellt werden (Abbildung 4-89), wobei die Blockeffektivität bei etwa 80% liegt. Daran zeigt sich, daß das Polymerisationssystem prinzipiell auch auf Acrylate anwendbar ist, die Reaktionsbedingungen allerdings noch zu optimieren wären.

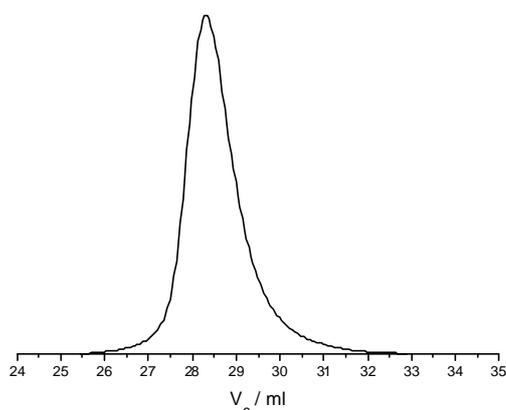


Abbildung 4-88: GPC-Eluogramm eines Poly-*tert*-butylacrylats (PtBA), hergestellt mit $\text{EiBLi}/\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ in Toluol bei -20°C ($[\text{EiBLi}]_0 = 0.44 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{NBu}_4\text{Br}] = 6.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{AlEt}_3] = 15.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{tBA}]_0 = 0.234 \text{ mol/l}$; Nr. 60): $M_n = 124000$, $M_w/M_n = 1.26$, $x_p = 1.0$.

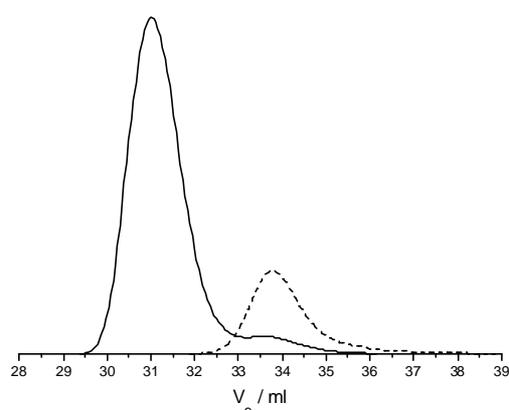


Abbildung 4-89: GPC-Eluogramm (—) eines Blockcopolymeren PMMA-b-PtBA, hergestellt mit $\text{EiBLi}/\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ in Toluol bei -20°C ($[\text{EiBLi}]_0 = 6.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{NBu}_4\text{Br}] = 13.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{AlEt}_3] = 27.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{MMA}]_0 = 0.20 \text{ mol/l}$, $[\text{tBA}]_0 = 0.46 \text{ mol/l}$, tBA-Zugabe nach 10 Minuten; Nr. 61): $M_{n,\text{app}} = 16600$, $M_w/M_n = 1.12$ (ohne Precursor), $x_p = 1.0$; --- PMMA-Precursor ($M_n = 3170$, $M_w/M_n = 1.18$).

4.2.3.3 Methacryloyl-funktionalisiertes Polymethylmethacrylat

Über die mit $\text{EiBLi}/\text{NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ initiierte statistische Copolymerisation von Methylmethacrylat und ω -methacryloyl-funktionalisiertem Polymethylmethacrylat (Makromonomer; Synthese: siehe Ref. 116) sind auch Kammpolymere hohen Molekulargewichts zugänglich (Abbildung 4-91). Mit anderen anionischen Polymerisationssystemen gelingt diese Synthese sonst kaum, da die Reinigung des Makromonomeren mitunter äußerst problematisch ist. Hier reicht es nun aber vollkommen aus, das in Toluol gelöste Makromonomer 'in situ' mit Triethylaluminium zu trocknen, und die Initiatoreffektivität – bestimmt über die Polymerisationsrate des Methylmethacrylats bei der Co- ($k_{\text{app}} = 5.6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; vgl. Abbildung 4-90) und bei der Homopolymerisation ($k_{\text{app}} = 5.2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; vgl. Tabelle 15) – liegt sogar bei etwa 80%.

Die Zeit-Umsatz-Kurven beider Monomere in Abbildung 4-90 zeigen, daß das Makromonomer etwa halb so schnell in das Copolymere eingebaut wird wie das Methylmethacrylat – hier scheinen

also sterische Aspekte eine wichtige Rolle zu spielen, ähnlich wie bei der radikalischen Copolymerisation¹¹⁶. Beide Kurven sind allerdings gekrümmt, das Methylmethacrylat wird aber quantitativ umgesetzt und das Makromonomer zu über 90%.

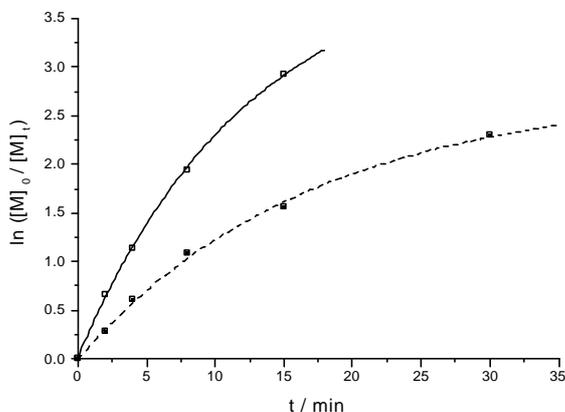


Abbildung 4-90: Zeit-Umsatz-Kurven für die statistische Copolymerisation von MMA (□) und PMMA-Makromonomer (MM, ■) mit $\text{EiBLi/NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ in Toluol bei -20°C . $[\text{EiBLi}]_0 = 0.44 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{NBu}_4\text{Br}] = 6.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{AlEt}_3] = 15.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{MMA}]_0 = 0.113 \text{ mol/l}$, $[\text{MM}] = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ (MMA/MM = 57/43 (w/w); Nr. 62. Bestimmung des MM-Umsatzes mittels GPC, vgl. Tabelle 17^(#) und Abbildung 4-91.

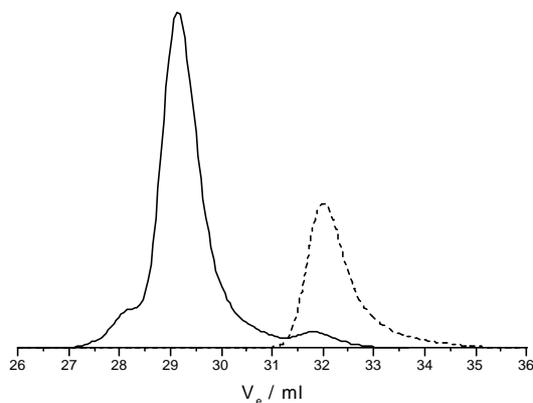
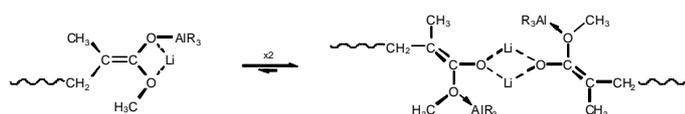


Abbildung 4-91: GPC-Eluogramm (—) eines Kammpolymeren PMMA-g-PMMA, erhalten mit $\text{EiBLi/NBu}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Br}]^-$ in Toluol bei -20°C (Abbildung 4-90): $M_{n,\text{app}} = 61000$, $M_w/M_n = 1.39$; --- PMMA-Makromonomer ($M_n = 9800$, $M_w/M_n = 1.15$).

5 Zusammenfassung

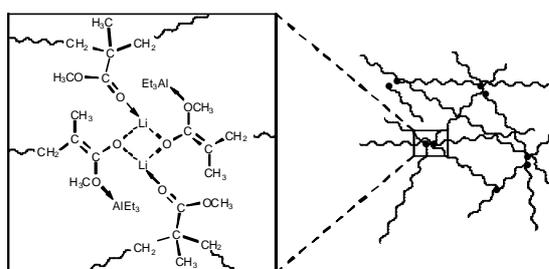
Die anionische Polymerisation von Methylmethacrylat mit Aluminiumalkylen und Lithium als Gegenion bei -78°C in Toluol ist mit Halbwertszeiten von mehreren Stunden extrem langsam, und die gebildeten Polymere weisen zudem verhältnismäßig breite Molekulargewichtsverteilungen auf ($P_w/P_n > 1.5$). Obwohl die Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung eine starke Krümmung mit einem charakteristischen Knick bei niedrigen Monomerumsätzen zeigen, sind weder Abbruch- noch Übertragungsreaktionen der aktiven Spezies mit GPC und MALDI-TOF-Massenspektrometrie nachzuweisen – es handelt sich also hierbei um eine 'lebende' Polymerisation.

NMR-spektroskopische Untersuchungen an einer Modellverbindung für die lebende Polymerkette, dem Ethyl- α -lithioisobutyrat, und quantenchemische Berechnungen liefern die Hinweise, daß bei dieser Polymerisation die aktiven Spezies unimer als 'At'-Komplexe und dimer assoziiert als lithiierte Esterenolate mit einem am Esteralkohol koordinierten Aluminiumalkyl vorliegen:



Kinetischen Studien zufolge geht die Konzentration der aktiven Zentren mit einer Reaktionsordnung zwischen 0.5 und eins in das Geschwindigkeitsgesetz der Polymerisation ein, und die des Monomeren sowohl intern als auch extern mit erster Ordnung. Sie bestätigen damit die Existenz dieses Gleichgewichts zwischen unterschiedlich hoch assoziierten Spezies und sprechen außerdem dafür, daß die Anlagerung des Monomeren nur über die nicht assoziierten Polymerketten erfolgt.

Am Lithiumion der aktiven Spezies herrscht allerdings ein ausgesprochen hohes Elektronendefizit, das in einem unpolaren Reaktionsmedium wie Toluol auch nicht durch eine Solvation mit Lösungsmittelmolekülen auszugleichen ist. NMR-Untersuchungen an der dimeren Modellverbindung Di-*tert*-butyl- α -lithioglutarat und quantenchemische Rechnungen zeigen, daß dann die Estercarbonylgruppen des Polymeren an das Lithiumion koordiniert werden – bei den lebenden Polymerketten führt diese (intermolekulare) Koordination zur Bildung eines koordinativen Netzwerks, das oberhalb -65°C sogar als Polymergel aus Toluol ausfällt:



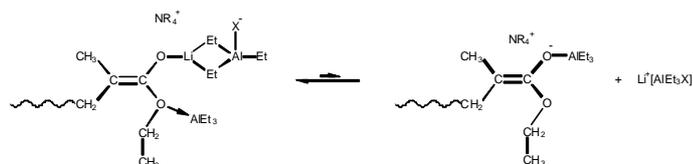
Das Sol/Gel-Gleichgewicht zwischen den in Lösung verbleibenden Polymerketten und denen im koordinativen Netzwerk verschiebt sich mit steigender Konzentration der Estercarbonylgruppen im Polymeren weiter auf die Seite des Netzwerks, seine Lage ist also direkt mit dem Monomerumsatz

korreliert. Da im Polymergel die lokale Konzentration der lebenden Zentren höher ist als in Lösung, muß dort auch die Tendenz der Polymerketten zur Dissoziation niedriger sein. Somit nimmt dann während der Polymerisation die Konzentration zum Kettenwachstum beitragender, nicht assoziierter Ketten mit steigendem Monomerumsatz ab, und es ergibt sich die gekrümmte Zeit-Umsatz-Kurve. Kinetische Studien zeigen außerdem, daß der Austausch der lebenden Zentren zwischen der Sol- und der Gel-Phase langsamer ist als der Anlagerungsschritt des Monomeren, was letztendlich zu den breiten Molekulargewichtsverteilungen des Polymeren führt.

Die Bildung des Polymernetzwerks kann durch den Zusatz von niedermolekularen Lewis-Basen wie Pivalinsäure- oder Benzoesäureestern verhindert werden, die sich statt der Polymerkette an das Lithiumion der lebenden Endgruppe koordinieren. Im Grenzfall hoher Esterkonzentrationen werden dann lineare Zeit-Umsatz-Kurven und Polymere mit sehr enger Molekulargewichtsverteilung ($P_w/P_n < 1.1$) erhalten. Die Polymerisation mit Aluminiumalkylen in Toluol/Ester-Lösungsmittelgemischen behält ihren lebenden Charakter bis etwa 0°C, danach treten aber Abbruchreaktionen der aktiven Zentren auf.

Der Zusatz von Lewis-Basen ist zur Verhinderung der Gelbildung nicht mehr erforderlich, wenn das Lithiumion der Endgruppe gegen ein größeres und damit weniger elektropositives Gegenion ausgetauscht wird. Hierfür bieten sich Tetraalkylammoniumsalze NR_4X an, die mit Aluminiumalkylen in Kohlenwasserstoffen lösliche Komplexverbindungen $NR_4^+[Al_nEt_{3n}X]^-$ ($n = 1, 2$) bilden – bei der Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumalkylen und Tetraalkylammoniumsalzen handelt es sich daher auch um ein in Toluol homogenes System. Bei -20°C liegen die Halbwertszeiten der Polymerisation im Minutenbereich, sie ist damit um etwa zwei Größenordnungen schneller als die Polymerisation mit Aluminiumalkylen und Lithium als Gegenion. Die Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung und die Auftragungen des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads sind linear, so daß auch dieser Polymerisation 'lebender' Charakter zuzuschreiben ist. Die erhaltenen Polymere weisen dabei sehr enge Molekulargewichtsverteilungen ($P_w/P_n < 1.1$) auf.

Die kinetischen Ergebnisse lassen sich durch einen Mechanismus beschreiben, der mindestens zwei aktive Spezies mit unterschiedlicher Reaktivität beinhaltet. Quantenchemische Rechnungen deuten auf eine komplexe Spezies aus lithiiertem Esterenolat und $NR_4^+[AlEt_3X]^-$ hin, die im Gleichgewicht mit einem entsprechenden Esterenolat mit Tetraalkylammonium-Gegenion steht:



Mit diesem Polymerisationssystem können neben Methylmethacrylat auch *tert*-Butylmethacrylat und *tert*-Butylacrylat lebend polymerisiert werden, und es sind entsprechende Blockcopolymeren mit enger Molekulargewichtsverteilung ($P_w/P_n < 1.2$) zugänglich. Des weiteren können Kammpolymeren durch statistische Copolymerisation von Methylmethacrylat mit Makromonomeren erhalten werden.

6 Ausblick

Die mechanistischen Untersuchungen zur Polymerisation mit Aluminiumalkylen mit Lithium als Gegenion sind praktisch als abgeschlossen zu betrachten. Es stünde allenfalls aus, das koordinative Netzwerk lebender Polymerketten auch bei sehr tiefer Temperatur ($T < -65^{\circ}\text{C}$) nachzuweisen, wenn es noch nicht aus Toluol ausfällt – hierbei könnten Viskositätsmessungen an den lebenden Polymerlösungen aufschlußreiche Ergebnisse liefern; diese Experimente scheiterten bislang an apparativen Schwierigkeiten.

Beim Mechanismus der anionischen Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumalkylen und Tetraalkylammoniumsalzen sind dagegen diverse Fragen offen geblieben. Zwar sind die kinetischen Ergebnisse mit diesem Mechanismus gut zu beschreiben, er enthält aber insgesamt drei aktive Spezies, für die der experimentelle Nachweis eigentlich noch nicht erbracht ist – hierfür böten sich zunächst wieder NMR-Untersuchungen an Modellverbindungen an. Die aktiven Spezies scheinen aber mitunter sehr komplex aufgebaut und befinden sich zudem in einem schnellen Gleichgewicht, so daß die aus NMR-Daten zu extrahierenden Strukturinformationen wohl eher gering sein werden; diese Informationen wären aber für quantenchemische Berechnungen ungemein wichtig. Abgesehen davon sollte die maßgeblich zum Kettenwachstum beitragende Spezies, das dissoziierte Esterenolat mit Tetraalkylammonium-Gegenion, auch nur in sehr geringer Konzentration vorliegen, und sie ist dann vermutlich mit NMR-Spektroskopie gar nicht mehr nachzuweisen – aber gerade diese Spezies spielt bei dem vorgeschlagenen Mechanismus die entscheidende Rolle.

Des weiteren ist zu klären, ob die lebenden Polymerketten mit den Tetraalkylammoniumionen unter Abbruch reagieren können (Hofmann-Abbau) – das dabei gebildete Trialkylamin sollte etwa gaschromatographisch nachgewiesen werden können. Falls sich der Hofmann-Abbau letztendlich bestätigen sollte, müßte eine Alternative zu den Tetraalkylammoniumsalzen gefunden werden. Hierfür kämen beispielsweise Alkalihalogenide mit großem Kation und kleinem Anion in Frage, die mit Aluminiumalkylen ebenfalls in Toluol lösliche Komplexverbindungen bilden können. Bei den Alkalisalzen ist der Hofmann-Abbau zwar nicht mehr möglich, ob sie aber auch eine ähnlich gute Kontrolle der Polymerisation gewährleisten wie die Tetraalkylammoniumsalze, muß sich erst noch zeigen. Abgesehen davon wäre dann auch eine Initiierung mit *tert*-Butyllithium denkbar, es müßte also nicht mehr unbedingt ein Esterenolat sein.

Damit ist ein weiterer Punkt angesprochen: die Optimierung der Reaktionsbedingungen. Die Polymerisation in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen und Aluminiumalkylen ist zwar bei -20°C auch bei hohen Initiator- und Monomerkonzentrationen in einem Rührkesselreaktor noch problemlos zu kontrollieren, nach der Hydrolyse fallen aber Unmengen an Salzen an. Um das Verfahren letztendlich für industrielle Anwendungen interessant zu machen, muß diese Salzmenge noch erheblich reduziert werden. Außerdem wäre das Spektrum der zu polymerisierenden Monomere auf die Acrylate zu erweitern, um etwa zu thermoplastischen Elastomeren auf Acryl-Basis zu gelangen.

7 Literaturverzeichnis

- 1 M. Szwarc, *Nature* (London) **178**, 1168 (1956)
- 2 M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2656 (1956)
- 3 P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1561 (1940)
- 4 L. Lochmann, M. Nálevková, J. Petránek, D. Lím, *Prepr., IUPAC Intl. Symp. on Macromol., Helsinki*, Vol. 1, S. 151 (1972)
- 5 L.M. Jackman, B.C. Lange, *Tetrahedron* **33**, 2737 (1977)
- 6 L. Vancea, S. Bywater, *Macromolecules* **14**, 1321 (1981)
- 7 L. Lochmann, J. Trekoval, *Makromol. Chem.* **183**, 1361 (1982)
- 8 D. Seebach, *Angew. Chem.* **100**, 1685 (1988)
- 9 P. Schade, Dissertation, Mainz 1989
- 10 J.S. Wang, R. Jérôme, R. Warin, P. Teyssié, *Macromolecules* **26**, 1402 (1993)
- 11 H. Weiss, A.V. Yakimansky, A.H.E. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 8897 (1996)
- 12 T.E. Hogen-Esch, J. Smid: "Recent advances in anionic polymerization", Ed., Elsevier, New York 1987
- 13 A.H.E. Müller in: *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 3; G. Allen, J.C. Bevington, Ed., Pergamon, Oxford 1988, S. 387
- 14 V. Warzelhan, H. Höcker, G.V. Schulz, *Makromol. Chem.* **179**, 2221 (1978)
- 15 C. Johann, A.H.E. Müller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **2**, 687 (1981)
- 16 H. Jeuck, A.H.E. Müller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **3**, 121 (1982)
- 17 W.K.R. Barnikol, G.V. Schulz, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* **47**, 89 (1965)
- 18 T. Shimomura, K.J. Tölle, J. Smid, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 796 (1967)
- 19 S.K. Varshney, J.P. Hautekeer, R. Fayt, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **23**, 2618 (1990)
- 20 D. Baskaran, S. Sivaram, *Macromolecules* **30**, 1550 (1997)
- 21 L. Lochmann, A.H.E. Müller, *Makromol. Chem.* **191**, 1657 (1990)
- 22 H. Ozaki, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 2099 (1995)
- 23 H.-B. Gia, J.E. McGrath in: *Recent Advances in Anionic Polymerization*; T. Hogen-Esch, J. Smid, Ed., Elsevier, New York 1987, S. 173
- 24 D. Baskaran, A.H.E. Müller, S. Sivaram, *Macromolecules*, eingereicht
- 25 J. S. Wang, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **27**, 4902 (1994)
- 26 M.T. Reetz, T. Knauf, U. Minet, C. Bingel, *Angew. Chem.* **100**, 1422 (1988)
- 27 M.T. Reetz, H.M. Herzog, W. Könen, *Macromol. Rapid Commun.* **17**, 383 (1996)
- 28 A.P. Zagala, T.E. Hogen-Esch, *Macromolecules* **29**, 3038 (1996)
- 29 D. Baskaran, A.H.E. Müller, *Macromolecules* **30**, 1869 (1997)
- 30 A.P. Zagala, T.E. Hogen-Esch, D. Baskaran, A.H.E. Müller, H. Kolshorn, *Macromolecules*, eingereicht
- 31 D.L. Glusker, I. Lysloff, E. Stiles, *J. Polym. Sci.* **49**, 315 (1961)
- 32 D.M. Wiles, S. Bywater, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 150 (1965)
- 33 K.E. Piejko, Dissertation, Bayreuth 1982
- 34 J.-S. Wang, R. Jérôme, R. Warin, P. Teyssié, *Macromolecules* **26**, 5984 (1993)
- 35 L. Dvoranek, P. Vlcek, *Macromolecules* **27**, 4881 (1994)
- 36 C.P. Novakovic, C.B. Tsvetanov, *Macromol. Chem.; Rapid Commun.* **16**, 741 (1995)
- 37 K. Hatada, K. Ute, K. Tanaka, Y. Okamoto, T. Kitayama, *Polym. J.* **18**, 1037 (1986)
- 38 T. Kitayama, T. Shinozaki, T. Sakamoto, M. Yamamoto, K. Hatada, *Makromol. Chem., Supplement* **15**, 167 (1989)
- 39 H. Schlaad, Diplomarbeit, Mainz 1993
- 40 H. Schlaad, A.H.E. Müller, *Macromol. Rapid Commun.* **16**, 399 (1995)

- 41 G.V. Schulz, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* **8**, 290 (1956)
- 42 T. Kitayama, Y. Zhang, K. Hatada, *Polym. J.* **26**, 868 (1994)
- 43 H. Schlaad, A.H.E. Müller, *Macromol. Symp.* **107**, 163 (1996)
- 44 D.M. Haddleton, A.V.G. Muir, J.P. O'Donnell, S.N. Richards, D.L. Twose, *Macromol. Symp.* **91**, 91 (1995)
- 45 D.G.H. Ballard, R.J. Bowles, D.M. Haddleton, S.N. Richards, R. Sellens, D.L. Twose, *Macromolecules* **25**, 5907 (1992)
- 46 J.-S. Wang, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **28**, 2990 (1995)
- 47 C.B. Tsvetanov, D.T. Petrova, P.H. Li, I.M. Panayotov, *Eur. Polym. J.* **14**, 25 (1978)
- 48 H. Schlaad, H. Kolshorn, A.H.E. Müller, *Macromol. Rapid Commun.* **15**, 517 (1994)
- 49 K. Hatada, private Mitteilung
- 50 T. Kitayama, T. Hirano, Y. Zhang, K. Hatada, *Macromol. Symp.* **107**, 297 (1996)
- 51 H. Sugimoto, M. Kuroki, T. Watanabe, C. Kawamura, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **26**, 3403 (1993)
- 52 H. Schlaad, A.H.E. Müller, *Macromol. Symp.* **95**, 13 (1995)
- 53 O.W. Webster, W.R. Hertler, D.Y. Sogah, W.B. Farnham, T.V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5706 (1983)
- 54 O.W. Webster, W.B. Farnham, D.Y. Sogah, E. P. O. Pat. EP 68887, to: E.I. du Pont de Nemours & Co. (1983); CA 098:144031g
- 55 W.B. Farnham, D.Y. Sogah, U.S. Pat. US 4524196, to: E.I. du Pont de Nemours & Co. (1985); CA 098:144031g
- 56 W.B. Farnham, D.Y. Sogah, W.J. Middleton, E.P.O. Pat. EP 184863 A2, to: E.I. du Pont de Nemours & Co. (1986)
- 57 I.B. Dicker, W.B. Farnham, W.R. Hertler, E.D. Laganis, D.Y. Sogah, T.W. Del Pesco, P.H. Fitzgerald, U.S. Pat. US 4,588,795, to: E.I. du Pont de Nemours & Co. (1986); CA 105:098135g
- 58 D.Y. Sogah, W.B. Farnham in: *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry*; H. Sakurai, Ed., Wiley, New York 1986, S. 219
- 59 R.P. Quirk, J. Ren, *Macromolecules* **25**, 6612 (1992)
- 60 R. Zhuang, A.H.E. Müller, *Macromolecules* **28**, 8043 (1995)
- 61 P.M. Mai, A.H.E. Müller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **8**, 247 (1987)
- 62 I.B. Dicker, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **29(2)**, 114 (1988)
- 63 O.W. Webster, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **53**, 307 (1992)
- 64 R. Zhuang, A.H.E. Müller, *Macromolecules* **28**, 8035 (1995)
- 65 H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 4908 (1992)
- 66 H. Yasuda, H. Yamamoto, M. Yamashita, K. Yokota, A. Nakamura, S. Miyake, Y. Kai, N. Kanehisa, *Macromolecules* **26**, 7134 (1993)
- 67 H. Yasuda, H. Yamamoto, Y. Takemoto, M. Yamashita, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **67**, 187 (1993)
- 68 S. Inoue, *Prepr., IUPAC Intl. Symp. on Macromol., Kyoto* (1988)
- 69 M. Kuroki, T. Watanabe, T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5903 (1991)
- 70 T. Adachi, H. Sugimoto, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **26**, 1238 (1993)
- 71 T. Ikegami, H. Hirai, *J. Polym. Sci. - Part A-1* **8**, 195, 463, 2407 (1970)
- 72 H. Yasuda, E. Ihara, M. Morimoto, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **35**, 532 (1994)
- 73 T. Aida, S. Inoue, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **73**, 27 (1993)
- 74 S. Inoue, T. Aida, H. Sugimoto, C. Kawamura, M. Kuroki, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **88**, 117 (1994)
- 75 T. Otsu, M. Yoshida, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **3**, 127 (1982)
- 76 R.P.N. Veregin, M.K. Georges, G.K. Hamer, P.M. Kazmaier, *Macromolecules* **28**, 4391 (1995)
- 77 M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **28**, 1721 (1995)
- 78 J.S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **28**, 7572 (1995)

- 79 J.S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **28**, 7901 (1995)
- 80 C.J. Hawker, J.M.J. Fréchet, R.B. Grubbs, J. Dao, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 10763 (1995)
- 81 C.J. Hawker, *Angew. Chem.* **107**, 1623 (1995)
- 82 Y. Gnanou, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C36**, 77 (1996)
- 83 J.E. McGrath, R.D. Allen, T.E. Long, *Polymer Bull. (Berlin)* **15**, 127 (1986)
- 84 L. Lochmann, D. Lím, *J. Organomet. Chem.* **50**, 9 (1973)
- 85 D. Kunkel, Dissertation, Mainz 1992
- 86 V. Warzelhan, Dissertation, Mainz 1976
- 87 F.R. Mayo, F.M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1594 (1944)
- 88 M. Fineman, S.D. Ross, *J. Polym. Sci.* **5**, 259 (1950)
- 89 T. Kelen, F. Tüdös, B. Turcsányi, J.P. Kennedy, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **15**, 3047 (1977)
- 90 T.T. Nagy, T. Kelen, F. Tüdös, *Polymer* **19**, 1360 (1978)
- 91 J.C. Moore, *J. Polym. Sci. - Part A*, **2**, 835 (1964)
- 92 J.V. Dawkins in: *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 1; Allen, Bevington, Ed., Pergamon, Oxford 1988, S. 231
- 93 U. Bahr, A. Deppe, M. Karas, F. Hillenkamp, U. Giessmann, *Anal. Chem.* **64**, 2866 (1992)
- 94 J. Spickermann, K. Martin, H.J. Räder, K. Müllen, H. Schlaad, A.H.E. Müller, R.-P. Krüger, *Eur. Mass Spectrom.* **2**, 161 (1996)
- 95 F.A. Bovey: "High resolution NMR of Macromolecules", Academic Press, New York 1972
- 96 I.R. Peat, W.F. Reynolds, *Tetrahedron Lett.* **14**, 1359 (1972)
- 97 L. Lochmann, M. Rodová, J. Petránek, D. Lím, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **12**, 2295 (1974)
- 98 H. Schlaad, A.H.E. Müller, H. Kolshorn, R.-P. Krüger, *Polymer Bull. (Berlin)* **35**, 169 (1995)
- 99 V. Halaska, L. Lochmann, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **38**, 1780 (1973)
- 100 D. Seebach, R. Amstutz, T. Laube, W.B. Schweizer, J.D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 5403 (1985)
- 101 R. Benn, A. Rufinska, H. Lehmkuhl, E. Janssen, C. Krüger, *Angew. Chem.* **95**, 808 (1983)
- 102 Houben-Weyl: "Methoden der organischen Chemie", Vol. 13/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970, S. 137
- 103 J.J. Eisch in: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1; G. Wilkinson, E.W. Abel, Ed., Pergamon Press, Oxford 1982, S. 555
- 104 Q. Wittig, *Rev., Chem.Soc.* **20**, 191 (1966)
- 105 G. Litvinenko, A.H.E. Müller, *Macromolecules* **30**, 1253 (1997)
- 106 K. Ziegler, R. Köster, H. Lehmkuhl, K. Reinert, *Liebigs Ann. Chem.* **629**, 33 (1960)
- 107 H. Lehmkuhl, *Angew. Chem.* **75**, 1090 (1963)
- 108 M. Szwarc: "Carbanions, Living Polymers, and Electron Transfer Processes", Interscience, New York 1968
- 109 A.F. Hollemann, E. Wiberg: "Lehrbuch der anorganischen Chemie", 91.-101. Ed., de Gruyter, Berlin 1985
- 110 A.H.E. Müller in: *Recent Advances in Anionic Polymerization*; T. Hogen-Esch, J. Smid, Ed., Elsevier, New York 1987, S. 205
- 111 M.A. Doherty, A.H.E. Müller, *Makromol. Chem.* **190**, 527 (1989)
- 112 Y. Wei, G.E. Wnek, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **28(1)**, 252 (1987)
- 113 P.M. Mai, Dissertation, Mainz 1990
- 114 J. March: "Advanced Organic Chemistry", 3. Ed., Wiley-Interscience, New York 1985
- 115 D. Broska, A. Fieberg, F. Bandermann, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **38(1)**, 471 (1997)
- 116 W. Radke, A.H.E. Müller, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **54/55**, 583 (1992)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen meinen Dank und meine Anerkennung aussprechen, die durch ihre Unterstützung zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke ...

... Herrn Prof. Dr. Axel H. E. Müller für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen, für seine Unterstützung und für sein Vertrauen, mir auch den Freiraum für eigene Ideen zu lassen.

... Herrn Dipl.-Chem. Heinz Kolshorn (Institut für Organische Chemie, Mainz) für die Zeit, die er sich für die Aufnahme und die Diskussion der ^1H -, ^7Li - und ^{13}C -NMR-Spektren der lebenden Modellverbindungen genommen hat.

... Herrn Dr. Horst Weiß (BASF AG, Ludwigshafen) für die zahllosen quantenchemischen Berechnungen und Diskussionen zu Strukturen der aktiven Spezies.

... Frau Prof. Dr. Galina Litvinenko (Karpow Institut für Physikalische Chemie, Moskau) für die Hilfestellung bei der Beschreibung der Kinetik für die Polymerisation mit Gelbildung und für die numerische Integration der Differentialgleichungen.

... Herrn Dr. Stephan Jüngling (BASF AG, Ludwigshafen) und Herrn Dr. Helmut Much (Institut für Angewandte Chemie, Berlin-Adlershof) für die fachlichen Diskussionen.

... Herrn Dr. Ralph-Peter Krüger (Institut für Angewandte Chemie, Berlin-Adlershof) und Herrn Dipl.-Chem. Jochen Spickermann (MPI für Polymerforschung, Mainz) für die Aufnahme der MALDI-TOF-Massenspektren.

... Frau Dr. Katarina Landfester (MPI für Polymerforschung, Mainz) für die Aufnahme der ^{13}C - und ^{27}Al -CP-MAS-NMR-Spektren.

... Herrn Dr. Eberhard Matern (Institut für Anorganische Chemie, Karlsruhe) für die Aufnahme der ^{27}Al -NMR-Spektren an lebenden Modellverbindungen.

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

... Herrn Jürgen Ludwig für alle Glasgeräte, die er im Verlauf dieser Arbeit bauen und oft genug wieder reparieren mußte.

... Herrn Peter Blumers für die tatkräftige Unterstützung bei der experimentellen Durchführung der vielen kinetischen Experimente.

... allen gegenwärtigen und ehemaligen Arbeitskreismitgliedern für das gute Arbeitsklima und die stete Diskussionsbereitschaft.

Lebenslauf

Helmut Schlaad

geboren am 04.08.1967 in Bad Kreuznach

wohnhafte Herrengarten 15, 55545 Bad Kreuznach

ledig

Schulbildung:

1973 – 1977 Grundschule Bad Kreuznach-Winzenheim

1977 – 1986 Staatliches Gymnasium am Römerkastell, Bad Kreuznach

Wehrdienst:

Juli 1986

– September 1987 Grundwehrdienst als Nachschubbuchführer in Gießen und Kastellaun

Studium:

Oktober 1987 Beginn des Chemiestudiums an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

März 1990 Diplom-Vorprüfung

Juli 1992 Mündliche Diplomprüfungen

November 1992

– September 1993 Anfertigung der Diplomarbeit mit dem Titel "Untersuchungen zur anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat in Toluol in Gegenwart von Aluminiumalkylen" im Arbeitskreis von Herrn Dr. Habil. Axel H. E. Müller am Institut für Physikalische Chemie, Mainz

Promotion:

Oktober 1993

– Dezember 1996 Experimentelle Arbeiten im Rahmen der Dissertation über das Thema "Untersuchungen zum Mechanismus der anionischen Polymerisation von Methacrylaten in Gegenwart von Aluminiumalkylen in Toluol" im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Axel H. E. Müller am Institut für Physikalische Chemie, Mainz

August 1997

Abschluß des Promotionsverfahrens