

ZUSAMMENFASSUNG

Die Wachstumskinetik der anionischen Polymerisation von t-Butyl-Vinylketon in THF mit den Gegenionen Li^+ , Na^+ und Cs^+ wurde untersucht.

Geeignete Initiatoren für dieses Monomere sind Fluorenyl-Mt (Mt = Li, Na, Cs), Picolin-Mt und Lithium-Ethylsioibutyrat (LiEtIB).

Bei tiefen Temperaturen und Zusatz von gleichionischem Salz erfolgt der Monomerverbrauch mit dem Gegenion Na^+ nach dem Zeitgesetz erster Ordnung. Die Auftragungen des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades \bar{P}_n gegen den Umsatz sind linear; somit ist der Einfluß von Abbruch- und Nebenreaktionen gering und es kann von einer "lebenden" Polymerisation gesprochen werden.

Die Molekulargewichtsverteilungen sind dennoch relativ breit ($0.5 > U > 0.2$). Die Bruttogeschwindigkeitskonstanten \bar{k}_p hängen bei tiefen Temperaturen stark von der Konzentration der lebenden Enden c^* ab. Nimmt man eine Assoziation der Ionenpaare zu Dimeren an, so erhält man aus einer Anpassungsrechnung die Assoziationsgleichgewichtskonstante und die Geschwindigkeitskonstante der nicht assoziierten Ionenpaare k_+ . Die assoziierten Spezies scheinen nicht polymerisationsaktiv zu sein. Man erhält folgende Arrheniusparameter für k_+ :

$$\log A = 7.05 \pm 0.1 \quad \text{und} \quad E_a = 16.4 \pm 0.4 \text{ kJ/mol}$$

Die Entropie und Enthalpie der Assoziation werden abgeschätzt:

$$\Delta H_{\text{ass}} = -35 \text{ kJ/mol} \quad \Delta S_{\text{ass}} = -120 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

Viskositätsmessungen bei -95°C zeigen eine Verkürzung der Laufzeiten von abgebrochenen gegenüber den lebenden Polymerlösungen mit dem Gegenion Na^+ . Damit wird die Annahme der Assoziatbildung unterstützt. Mit dem Gegenion Li^+ ist ein solcher Effekt nicht feststellbar.

Die Analyse der Molekulargewichtsverteilungen mittels GPC läßt auf einen gewissen Anteil von Übertragungsreaktionen auf eine niedermolekulare Substanz, wahrscheinlich das Monomere, schließen.

(2)

Polymerisation mit dem Gegenion Cs^+ (Initiator Fluorenyl-Cs) führt zu engverteilten Produkten ($U < 0.2$). Die Zeit/Umsatzkurven nach erster Ordnung sind aufwärtsgekrümmt, so daß die Geschwindigkeitskonstanten durch eine Anpassungsrechnung ermittelt werden müssen. Die Arrheniusauftragung der Wachstumskonstanten ist, wie mit dem Gegenion Na^+ , abwärts gekrümmt. Aus dem linearen Teil der Auftragung lassen sich Arrheniusparameter abschätzen:

$$\log A = 5.6 \quad \text{und} \quad E_a = 9.7 \text{ kJ/mol}$$

Die Geschwindigkeitskonstanten der mit LiEtiB initiierten Polymerisation liegen in der Arrheniusauftragung auf einer Geraden, die sehr hohen Arrheniusparametern entspricht:

$$\log A = 13.1 \pm 1.1 \quad \text{und} \quad E_a = 50 \pm 4.3 \text{ kJ/mol}$$

Initiiert man mit Fluorenyl-Li, so erhält man völlig andere kinetische Ergebnisse und folgende Arrheniusparameter:

$$\log A = 5.5 \pm 0.5 \quad \text{und} \quad E_a = 19.4 \pm 1.8 \text{ kJ/mol}$$

Die Zeit/Umsatzkurven der mit Fluorenyl-Li initiierten Läufe knicken stark ab und die Molekulargewichtsverteilungen der erhaltenen Polymeren sind sehr breit und bestehen aus mehreren überlagerten Peaks mit einem niedermolekularen Tailing. Zur Erklärung dieser Ergebnisse wird die Ausbildung unterschiedlicher aktiver Zentren je nach Initiator diskutiert. Die abknickenden Zeit/Umsatzkurven und breiten Molekulargewichtsverteilungen lassen sich durch Annahme von gemischten Assoziaten zwischen den lebenden Enden und nicht umgesetzten Initiator-molekülen erklären.

Die Taktizität der Polymeren läßt sich mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie nur sehr ungenau bestimmen. Die Polymeren sind unabhängig von den Herstellungsbedingungen vorwiegend syndiotaktisch.