Masse- und Blockcopolymere durch retardierte anionische Polymerisation von Styrol und 2-Vinylpyridin

Vom Fachbereich Chemie

der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte

DISSERTATION

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Sven Scheunemann

aus Frankfurt am Main

Berichterstatter:	Prof. Dr. M. Rehahn
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. E. Gruber
Tag der Einreichung:	25.10.2004
Tag der Prüfung:	06.12.2004

Darmstadt 2004

D 17

Der praktische Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2000 bis August 2003 im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Rehahn am Institut für Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit nicht nur in fachlichen Belangen unterstützt haben. Auch wenn ich versucht habe, an alle zu denken, bitte ich um Nachsicht, falls ich doch jemanden vergessen haben sollte.

Zunächst danke ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. M. Rehahn für das interessante und durchaus spannende Thema. Außerdem danke ich ihm für die vielen Diskussionen, die mir bei der Bearbeitung der Thematik eine große Stütze waren.

Ein besonderer Dank gilt Johannes Gerber, der mir meine Sterne vermessen und nach Armzahl getrennt hat. Ich wünsche ihm weiterhin viel Erfolg beim Schreiben seiner Arbeit und hoffe, dass er die Messergebnisse meiner Sterne verwerten kann.

Allen Leuten, die meine Arbeit Korrektur gelesen haben, bin ich für ihre Ratschläge, Hilfe und Geduld sehr dankbar. Dabei möchte ich mich insbesondere bei Herrn Prof. Dr. M. Rehahn und Herrn Thomas Kleinhenn bedanken.

Meinem Labornachbarn Michael Roth danke ich für gute kollegiale Zusammenarbeit im Labor, für die Begleitung und den Windschatten bei den läppischen 50 Radkilometern auf dem Heimweg sowie für die Hilfe bei der erfolgreichen Niveauabsenkung in der Kaffeeecke.

Dr. Roland Klein bin ich unter anderem für seine Hilfe bei der Umschiffung all der Klippen, die sich ergeben, wenn z.B. die Rechner nicht mehr das tun, wofür sie gebaut wurden, und für die Organisation der alljährlichen Fahrt nach La Clusaz sehr dankbar.

Mein herzlicher Dank gilt den Mitarbeitern der Abteilungen Chemie und Analytik am Deutschen Kunststoffinstitut für die Hilfe bei der Charakterisierung meiner Polymere.

Einige große und kleine Probleme, die unerwartet auftraten, konnte ich mit Hilfe meiner Kollegen schon bei einem kurzen Gespräch in der Kaffeeecke lösen. Dafür und für die positive und kreative Arbeitsatmosphäre während meiner Promotionszeit danke ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises Rehahn.

Zum Schluss möchte ich Nicole ganz besonders danken, die mich im Laufe der gesamten Promotionszeit nach Kräften unterstützt und mir vor allen Dingen während der hektischen Zeit gegen Ende immer wieder aufbauend zur Seite stand. Außerdem möchte ich mich bei meiner Mutter für ihre Geduld und Unterstützung während der gesamten Zeit bedanken.

Inhalt

1 Einleitung 7

2 Die anionische Polymerisation 10
2.1 Grundlagen der anionischen Polymerisation 10
2.1.1 Mechanismus der lebenden anionischen Polymerisation 10
2.1.2 Initiatorsysteme zur anionischen Polymerisation von Vinylmonomeren 13
2.1.2.1 Lithiumorganyle als Initiator 13
2.1.2.2 Additive für Initiatorsysteme auf Basis von Alkaliorganylen 16
2.1.2.3 Verwendung von Erdalkaliorganylen in Initiatorsystemen 22
2.1.2.4 At-Komplexe 23
2.2 Die anionische Polymerisation von Styrol in kontinuierlichen Verfahren 29
2.3 Synthese definierter Kettenarchitekturen mittels anionischer Polymerisation 33
2.3.1 Blockcopolymere 33
2.3.1.1 Amphiphile Blockcopolymere 35
2.3.2 Sternförmige Polymere 37
2.3.2.1 Arm-first-Methode 38
2.3.2.2 Core-first-Methode 44

3 Problemstellung 47

4 Strategie zur Problemlösung 48

5 Methoden 49
5.1 Charakterisierung der Polymere durch Chromatographie 49
5.1.1 Gelpermeationschromatographie 49
5.1.2 Adsorptionschromatographie 52
5.1.3 Computerunterstützte Separation überlagerter Signale 54
5.2 Bestimmung des Monomerumsatzes 56
5.2.1 Polymerisation von Styrol 56
5.2.2 Polymerisation von 2-Vinylpyridin 58

6 Apparative Voraussetzungen für die kontinuierliche anionische Polymerisation von Styrol 59
6.1 Aufbau des Rohrreaktors 60

6.2 Aufbau einer Miniplant-Anlage....62
6.2.1 Auswahl der verwendeten Komponenten.... 64

7 Kontinuierliche retardierte anionische Massepolymerisation von Styrol.... 67
7.1 Vergleich der Retardereffekte von n,n-Dibutylmagnesium und n,s-Dibutylmagnesium.... 67
7.2 Untersuchungen in Plug-Flow Reaktoren....69
7.3 Untersuchungen zum Aufbau eines Kreislaufreaktors.... 74
7.4 Resümee....98

8 Retardierte anionische Polymerisation von 2-Vinylpyridin....102
8.1 Retardierte anionische Homopolymerisation von 2-Vinylpyridin.... 104
8.2 Synthese von Polystyrol-b-Poly(2-vinylpyridin)-Blockcopolymeren via retardierte anionische Polymerisation....111
8.3 2-Vinylpyridin als Kopplungsreagenz....124
8.4 Resümee....139

9 Zusammenfassung und Ausblick....141

10 Experimentelle Methoden.... 145
10.1 Vorbemerkungen.... 145
10.2 Reagenzien....145
10.3 Kontinuierliche Polymerisation von Styrol im Kreislaufreaktor....146
10.3.1 Herstellung der Initiatorlösung.... 146
10.3.2 Durchführung der kontinuierlichen Polymerisation.... 147
10.4 Vorgehensweise bei kinetischen Untersuchungen sowie der Synthese von Blockcopolymeren und verzweigten Polymeren.... 149
10.4.1 Herstellung von Blockcopolymeren und Poly(2-vinylpyridin).... 150
10.4.2 Kopplungsexperimente.... 150

11 Literaturverweise....152

Verwendete Abkürzungen und Symbole

n-BuLi	*n*-Butyllithium
s-BuLi	*sec.*-Butyllithium
t-BuLi	*tert.*-Butyllithium
Bz	Benzyl
C_M	Konstante für die Übertragung der aktiven Spezies auf das Monomer
CSTR	Continuous stirred tank reactor (kontinuierlicher Rührkessel)
D	Polydispersität
DBM	Dibutylmagnesium
DPE	1,1'-Diphenylethen
DVB	Dinvinylbenzol
EGDMA	Ethylenglykoldimethacrylat
GPC	Gelpermeationschromatographie
HPLC	High performance liquid chromatography
I_0	Inititorkonzentration zu Reaktionsbeginn
LACCC	Liquid adsorption chromatography under critical conditions
K	Dissoziationskonstante
k_{app}	Apparente Reaktionsgeschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung
k_i	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Initiierungsreaktion
k_P	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion
k_T	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante einer Abbruchreaktion
λ	Wellenlänge
M_0	Monomerkonzentration zu Reaktionsbeginn
MALDI-TOF-MS	Matrix-Assisted Laser Desorption Ionisation Time-of-Flight Massenspektrometrie
MeOEtOH	Methoxyethanol
MMA	Methylmethacrylat
M_n	Zahlenmittleres Molekulargewicht
M_P	Molekulargewicht am Peakmaximum der Molekulargewichtsverteilung
M_w	Gewichtsmittleres Molekulargewicht
NMR	Nuclear magnetic resonance (Kernresonanz)

P^*	Lebende Polymerkette
PFR	Plug-flow reactor (Rohrreaktor)
PMDT	Pentamethyldiethylentriamin
pk_a	Dekadischer Logarithmus des Zahlenwerts der Säurekonstante
P_n	Zahlenmittlerer Polymerisationsgrad
PS	Polystyrol
PSLi	Polystyryllithium
PVPr	Mittels retardierter anionischer Polymerisation hergestelltes Poly(2-vinylpyridin)
RI	Refractive Index (Brechungsindex)
RIM	Reactive injection molding (Reaktionsspritzguß)
τ	Verweilzeit
T	Temperatur
THF	Tedrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
U	Uneinheitlichkeit
x_p	Umsatz

1 Einleitung

Bei einer Polymerisation[1] lagern sich einzelne kleine Moleküle – die Monomere – zu einem Makromolekül zusammen. Hinsichtlich dieses Wachstumsprozesses werden grundsätzlich zwei Kategorien unterschieden. Bei der einen Kategorie handelt es sich um das Kettenwachstum. Hierbei lagern sich die Monomeren im Sinne einer Kaskadenreaktion an eine aktive Spezies, wie zum Beispiel ein Radikal oder ein Ion, an. Dabei wird das aktive Zentrum an das Ende des jeweils neu addierten Monomers verlagert, so dass sich immer weitere Monomere anlagern können. Bei der zweiten Kategorie, die Stufenwachstum genannt wird, besitzen alle Monomeren aktive Funktionen, zum Beispiel Carbonsäure- und Aminogruppen, die ohne Anwesenheit eines besonderen Zentrums zufallsgesteuert unter Verknüpfung miteinander reagieren. Die auf diese Weise entstandenen Kettenstücke können ihrerseits wiederum unter Verknüpfung zur nächstgrößeren Einheit reagieren. Es findet also ein stufenweiser Aufbau des Makromoleküls statt.

Bei der anionischen Polymerisation handelt es sich um eine Kettenwachstumsreaktion, bei der im Fall der Polymerisation von Vinylmonomeren eine wiederholte Anlagerung von Monomeren an die Carbanionen am Ende der wachsenden Ketten stattfindet. Da sich diese reaktiven Enden – im Gegensatz zu denen der radikalischen Polymerisation – einander nicht deaktivieren können, erfolgt bei der anionischen Polymerisation theoretisch keine zwangsläufige Abbruchreaktion. Bereits in den zwanziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurde von Ziegler[2] ein solcher Polymerisationsmechanismus ohne Abbruchreaktion formuliert. Der dafür heute gebräuchliche Begriff der „lebenden Polymerisation“ wurde aber erst 1956 von Szwarc et al.[3] geprägt. Aufgrund von intensiven Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass diese Methode exzellent geeignet ist, um sowohl einen vollständigen Umsatz der Monomeren zu erreichen, als auch das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung beziehungsweise die Polydispersität der entstehenden Ketten zu kontrollieren. Darin unterscheidet sich die anionische Polymerisation nämlich grundlegend von der konventionellen radikalischen Polymerisation.

In vielen Fällen lässt sich bei der anionischen Polymerisation von Vinylmonomeren durch die geeignete Wahl von Lösungsmittel und Initiatorsystem auch die Taktizität der zu bildenden Makromoleküle beeinflussen. Ein weiterer großer Vorteil der anionischen Polymerisation ist die Möglichkeit, eine Vielzahl definierter Architekturen wie zum Beispiel Blockcopolymere, Sterne, Netzwerke, Makrozyklen, Telechele usw. herzustellen, die mit anderen Polymerisationsmethoden, wenn überhaupt, nur schwer zugänglich sind. Durch diese Spezifika können Polymere synthetisiert

werden, die insbesondere in der Polymeranalytik als Standards und Bezugssysteme eine große Rolle spielen und so zum Beispiel zur Entwicklung neuer Messmethoden beitragen.

Insbesondere Blockcopolymere werden durch die anionische Polymerisation leicht zugänglich. Diese ermöglichen es auf einfachste Weise, die Eigenschaften verschiedener, in der Regel nicht mischbarer Polymere in einem einzigen Material zu kombinieren. Durch die meist eintretende Mikrophasenseparation können sogar neue Eigenschaften und Eigenschafts-Kombinationen realisiert werden, wie dies beispielsweise bei den Klassen der thermoplastischen Elastomere oder schlagzäh modifizierten Thermoplaste der Fall ist. Um solche Werkstoffe zu erhalten, werden durch Blockcopolymerisation Makromoleküle hergestellt, die aus zwei oder mehr unterschiedlichen Segmenten bestehen. Die Temperatur, bei der diese Materialien dann verwendet werden, befindet sich oberhalb der Glastemperatur des einen und unterhalb der Glas- oder Schmelztemperatur des anderen Segments. Da die beiden Segmente ineinander nicht mischbar sind, bilden sich „harte“ und „weiche“ Domänen aus, die zu der Kombination von thermoplastischen und kautschukelastischen Eigenschaften führen, ohne dass sich andere Eigenschaften wie zum Beispiel die Transparenz zwangsläufig verschlechtern.

Trotz dieser vielen positiven Merkmale findet die anionische Polymerisation nur vergleichsweise geringen Einsatz im industriellen Bereich. Das liegt u. a. an den speziellen Ansprüchen, die an Apparatur, Reaktionsführung und Reinheit der Edukte gestellt werden. Beispielsweise müssen viele anionische Polymerisationen aufgrund der großen und schnellen Wärmeentwicklung während der Reaktion, die auf die hohe Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen ist, und/oder der Nebenreaktionen mancher Monomere bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden, was die Produktion sehr teuer werden lässt. Zudem müssen die Edukte wasser- und sauerstofffrei sein, was mit aufwändigen Reinigungsschritten verbunden ist. Dem Ziel, einige dieser Probleme zumindest abzumildern und vor allem die Reaktionstemperatur deutlich erhöhen zu können, widmeten sich viele Untersuchungen. Diese basierten zum Beispiel auf der Idee, die Reaktivität der lebenden Kettenenden zu verringern. Die Einflussgrößen beschränkten sich dabei allerdings meist auf die Variation des Lösungsmittels, des Initiatorsystems und den Zusatz von Additiven wie zum Beispiel Salzen, organischen Komplexbildnern und Metallorganylen. Ein weiterer Aspekt, wie die industrielle Anwendung einer anionischen Polymerisation kostengünstiger gestaltet werden könnte, besteht in ihrer Umsetzung als kontinuierlicher Prozess. Auch dies erfordert in der Regel aber eine deutliche Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem Batch-Prozess in Lösung.

Die retardierte anionische Polymerisation ist ein charakteristisches Beispiel für einen unter dem Einfluss von Additiven verlangsamten Prozess. In dieser Arbeit wird das Potenzial eines Initiatorsystems zur retardierten anionischen Polymerisation bezüglich seiner Anwendbarkeit in kontinuierlich arbeitenden Reaktorsystemen sowie zur Synthese von linearen und verzweigten Polymeren unter Einsatz unpolarer wie auch polarer Monomere untersucht.

2 Die anionische Polymerisation

2.1 Grundlagen der anionischen Polymerisation

2.1.1 Mechanismus der lebenden anionischen Polymerisation

Bei einer lebenden anionischen Polymerisation werden prinzipiell zwei Schritte unterschieden:

Initiierung:

$$I^* + M \xrightarrow{k_i} P_1^* \qquad \text{Gleichung 1}$$

Wachstum:

$$P_i^* + M \xrightarrow{k_P} P_{i+1}^* \qquad \text{Gleichung 2}$$

Hierbei bezeichnen I^* den Initiator, M das Monomer und P_i^* eine aktive Polymerkette des Polymerisationsgrades i. Mit k_i und k_p 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 $k_i > k_p$ bleibt demnach die Konzentration der polymerisationsaktiven Zentren während der gesamten Reaktion konstant:

$$\left[P^*\right] = \sum_i \left[P_i^*\right] = const. \qquad \text{Gleichung 3}$$

In diesem Fall muss zur Formulierung der kinetischen Gleichungen nur die Wachstumsreaktion berücksichtigt werden, so dass für die Polymerisationsgeschwindigkeit R_p

$$R_P = -\frac{d[M]}{dt} = k_P \cdot \left[P^*\right] \cdot [M] = k_{app} \cdot [M] \qquad \text{Gleichung 4}$$

ein Zeitgesetz pseudo-erster Ordnung resultiert, mit k_{app} als „apparente“ Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung. Integration liefert:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_P \cdot \left[P^*\right] \cdot t = k_{app} \cdot t \qquad \text{Gleichung 5}$$

Bei schneller Initiierung und dem Fehlen von Abbruchreaktionen erhält man in der Auftragung von $\ln\frac{[M]_0}{[M]_t}$ gegen die Zeit t 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. Dieser Fall ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Hier ist also auch $k_i \leq k_p$.

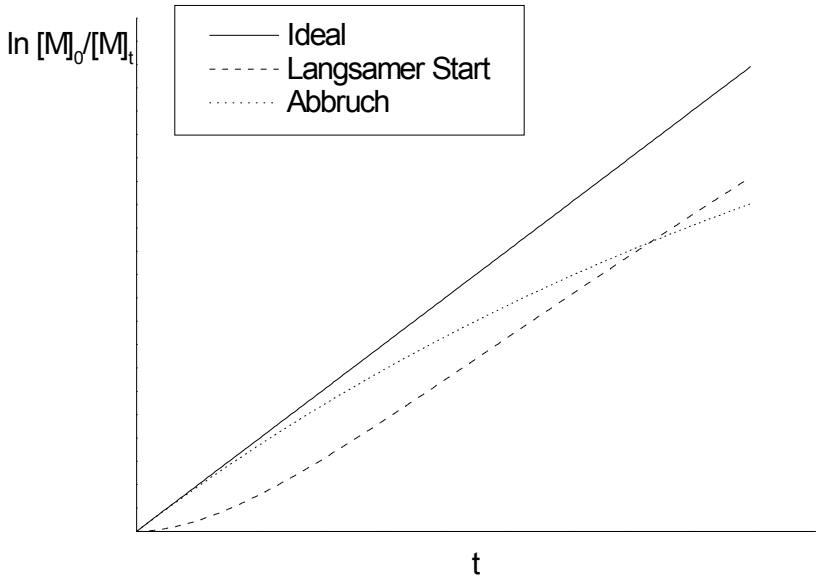


Abbildung 1: Zeit-Umsatz-Auftragung einer anionischen Polymerisation im Idealfall sowie mit Abbruch und langsamem Start

Tritt eine langsame Abbruchreaktion auf, nimmt die Steigung der Zeit-Umsatz-Kurve für längere Reaktionszeiten kontinuierlich ab. Auch dies ist in Abbildung 1 verdeutlicht.

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

$$P_n = \frac{\text{Konzentration des polymerisierten Monomers}}{\text{Konzentration aller Polymerketten}} = \frac{[M]_0 \cdot x_P}{[P]} \qquad \text{Gleichung 6}$$

wobei [P] für die Gesamtkonzentration aller Polymerketten steht, also einschließlich derjenigen, die durch Abbruch oder Übertragung kein aktives Ende mehr tragen. Eine Nichtlinearität der Beziehung zwischen dem Zahlenmittel des Polymerisationsgrades 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 lebenden Polymerketten alleine macht sich in dieser Auftragung dagegen nicht bemerkbar. Hierbei nimmt

nämlich nur die Konzentration der aktiven Ketten ab, die Gesamtkonzentration aller Ketten aber bleibt konstant. Ein experimentell gefundener Wert für das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades, der größer ist als der nach Gleichung 6 vorausberechnete, ist daher allenfalls mit einem Initiatorabbruch zu erklären: Hier steht ein Teil des Initiators nicht für das Kettenwachstum zur Verfügung, woraus bei vollständigem Umsatz längere Polymerketten resultieren als eigentlich erwartet. Die in Gleichung 7 definierte Initiatoreffektivität f, die sich aus dem Quotienten der theoretisch vorhergesagten und experimentell bestimmten Kettenlänge berechnet, gibt an, wie viel Initiator bei der Polymerisationsreaktion tatsächlich zur Verfügung stand.

$$f = \frac{[P]}{[I]_0} = \frac{P_{n,theo.}}{P_{n,exp.}} \qquad \text{Gleichung 7}$$

Für eine lebende Polymerisation mit schneller Initiierung ist eine Molekulargewichtsverteilung zu erwarten, die sich mit einer Poisson-Verteilung beschreiben lässt. Die Uneinheitlichkeit U und die Polydispersität D des Polymeren ergeben sich gemäß

$$U = D - 1 = \frac{M_w}{M_n} - 1 = \frac{P_n - 1}{P_n^2} \approx \frac{1}{P_n} \ll 1 \text{ , für } P_n \gg 1 \qquad \text{Gleichung 8}$$

Daher bietet die lebende Polymerisation prinzipiell die Möglichkeit, Polymere mit extrem engen Molekulargewichtsverteilungen herzustellen. Verbreiterte Verteilungen sind, außer auf Abbruch- und Übertragungsreaktionen, auf apparative Unzulänglichkeiten (Verunreinigungen, langsame Mischung der Reaktanten etc.), langsame Initiierung, Depolymerisation oder Koexistenz verschiedener polymerisationsaktiver Spezies zurückzuführen. Im zuletzt genannten Fall bedeutet dies eine eigene Polymerisationsgeschwindigkeit für jede vorhandene Spezies. Dabei ist zu berücksichtigen, dass auch letztere miteinander im Gleichgewicht stehen. In Abbildung 2 ist dieser Sachverhalt schematisch dargestellt.

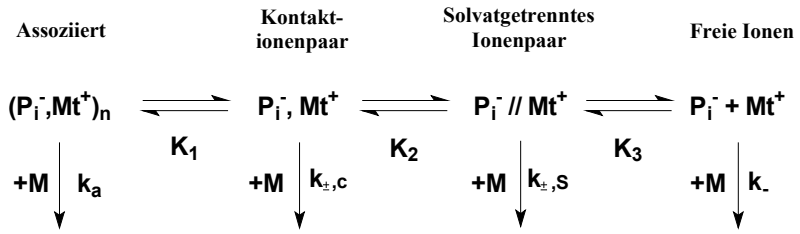


Abbildung 2: Gleichgewichte zwischen den unterschiedlichen aktiven Spezies einer anionischen Polymerisation[4] und deren Gleichgewichtskonstanten K sowie Kettenwachstums-Geschwindigkeitskonstanten k

Die Existenz der verschiedenen polymerisationsaktiven Spezies ergibt sich aus der Neigung der verwendeten und entstehenden Metallorganyle zur Bildung der in Abbildung 2 beschriebenen Zustände. Dabei sind die Gleichgewichtskonstanten K sehr stark vom verwendeten Lösungsmittel, dem verwendeten Gegenion und eventuell zugesetzter komplexbildender Additive abhängig. Einige Möglichkeiten zur Einflussnahme auf die Zusammensetzung der Mischung wachstumsaktiver Spezies werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

2.1.2 Initiatorsysteme zur anionischen Polymerisation von Vinylmonomeren

Da das Initiatorsystem den Verlauf einer anionischen Polymerisation nachhaltig bestimmt, wurde seine Entwicklung besonders intensiv vorangetrieben. In diesem Abschnitt wird ein Überblick über den Stand des Wissens zu den bereits bekannten Systemen gegeben und diese gemäß ihrer Eignung für eine Massepolymerisation von Styrol gewertet. Dabei sollte aus weiter unten noch zu erläuternden Gründen besonders auf die Stabilität der aktiven Spezies bei hohen Temperaturen um 100 °C Wert gelegt werden.

2.1.2.1 Lithiumorganyle als Initiator

Bei den am häufigsten beschriebenen Methoden, eine anionische Polymerisation zu initiieren, finden Lithiumorganyle Verwendung. Sie sind nicht nur synthetisch leicht zugänglich und deshalb zumeist kommerziell erhältlich, sie lösen sich zudem auch sowohl in polaren wie unpolaren Medien. Dies ist ursächlich auf die Art der Bindung zwischen Lithiumkation und Carbanion zurückzuführen, die sowohl kovalenten als auch ionischen Charakter hat[4]. Durch Molekülorbital-berechnungen konnte dies auch bestätigt werden[4]. Bei Untersuchungen der Struktur von Lithium-

organylen hat sich ergeben, dass diese in Abhängigkeit von der Konzentration, dem Lösungsmittel, dem organischen Rest und der Temperatur in unterschiedlich hoch assoziierten Zuständen vorliegen[5]. In Tabelle 1 sind die Assoziationsgrade der am häufigsten als Initiator verwendeten Lithiumorganyle zusammengestellt.

Tabelle 1: Assoziationsgrad einiger Initiatoren mit Lithiumgegenion[5]

Lithiumverbindung	***Lösungsmittel***	***Assoziat***
n-Butyllithium	Cyclohexan	hexamer
	Diethylether	tetramer
s-Butyllithium	Kohlenwasserstoff, THF	tetramer
t-Butyllithium	Kohlenwasserstoff, THF	tetramer

Die Ursache für die Bildung der Assoziate ist die ungenügende Zahl an Valenzelektronen, um mit Zweielektronen-Zweizentrenbindungen (2e2c) alle verfügbaren Valenzorbitale des Lithiums zu besetzen[4]. Daraus ergibt sich ein Elektronenmangel. Dieser kann durch die Bildung von Mehrzentrenbindungen in Form von zum Beispiel Zweielektronen-Vierzentrenbindung (2e4c) ausgeglichen werden, was zur Entstehung von Assoziaten führt[6].

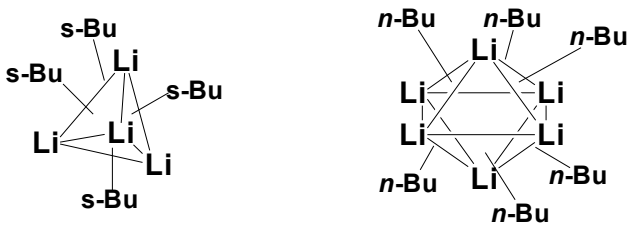


Abbildung 3: Anordnung der Lithiumatome in einem tetrameren (links) und einem hexameren (rechts) Assoziat[4]

Dabei ordnen sich die Lithiumatome, wenn sie zum Beispiel tetramer vorliegen, in Form eines Tetraeders an, während sie beim Hexamer die Form eines verzerrten Oktaeders bilden. In beiden Strukturen ist jedes Lithiumatom an drei benachbarte Atome in Form einer 2e4c-Bindung gebunden. Die organischen Reste ordnen sich auf den Flächen der Polyeder an.

In mehreren Arbeitsgruppen wurde die Natur der Bindung zwischen Lithiumkation und Carbanion untersucht. Dabei kamen Winstein et al.[7] zu dem Ergebnis, dass in unpolaren Lösungsmitteln entweder Kontaktionenpaare oder solvatgetrennte Ionenpaare vorliegen. Dagegen ergaben die Untersuchungen von Bywater und Worsfold[8], dass die Bindung sowohl in polaren als auch in

unpolaren Medien eher ionischen Charakter hat. Graham[9] et al. haben durch Berechnung der Hybridisierung von Lithiumkation und Carbanion feststellen können, dass die Reaktivität von Lithiumalkyl-Verbindungen mit sinkendem Assoziationsgrad größer wird, da in dieser Richtung der ionische Charakter der Bindung steigt.

Der Assoziationsgrad von Lithiumorganylen lässt sich durch einige Faktoren beeinflussen[5]. Dazu gehört auch die geeignete Wahl der Struktur des organischen Rests. In diesem Zusammenhang gilt, dass je sterisch anspruchsvoller dieser ist, umso kleiner werden die Assoziate in Kohlenwasserstoff-lösung sein (siehe Tabelle 1). Dadurch ergibt sich für die Polymerisation von Styrol in unpolarem Medium mit Lithiumalkylen als Initiator die folgende relative Initiatorreaktivität:

Methyllithium(2) > *s*-Butyllithium(4) > *n*-Butyllithium(6) > *t*-Butyllithium(4)

Dabei gibt die Zahl in Klammern den Assoziationsgrad an. Unter Berücksichtigung desselben zeigt sich gerade am Beispiel von *n*-Butyllithium und *t*-Butyllithium, dass neben dem Assoziationsgrad auch der sterische Anspruch des Carbanions die Initiatorreaktivität beeinflusst. Wird ein organischer Rest eingesetzt, der in der Lage ist, die anionische Ladung des Carbanions zu delokalisieren, kann eine weitere Verringerung der Assoziatbildung des Initiators erreicht werden. So liegt Polystyryllithium im Vergleich zu den meisten Lithiumalkylen in Kohlenwasserstoffen als Dimer[10] und in THF monomer vor.

Allerdings scheint Polystyryllithium trotz der Fähigkeit zur Delokalisierung der carbanionischen Ladung aufgrund des geringen Assoziationsgrads thermisch recht labil zu sein. So konnten Kern et al.[11] bei der Polymerisation von Styrol mit *n*-Butyllithium in Hexan und Cyclohexan ab einer Temperatur von 65 °C eine Abbruchreaktion unter Freisetzung von Lithiumhydrid (β-Wasserstoff-Eliminierung) feststellen. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante dieser Abbruchreaktion vergrößert sich im Temperaturintervall von 65 bis zu 120 °C nahezu um den Faktor zehn (k_T=1,3 h^{-1} bei 120 °C).

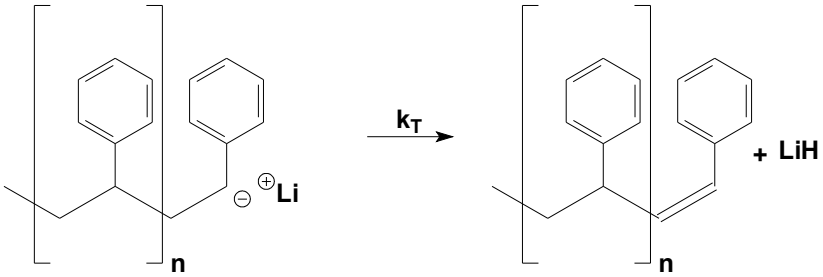


Abbildung 4: Schema einer Abbruchreaktion durch β-Wasserstoff-Eliminierung am Ende einer lebenden Polystyrolkette

Eine weitere Nebenreaktion bei der Polymerisation von Styrol mit *n*-Butyllithium in Benzol bei 20 °C – also ohne Zugabe weiterer Additive – ist mit der Übertragung von lebenden Kettenenden auf das Monomer gefunden worden[12]. Dabei konnte für dieses System die Kettenübertragungskonstante von C_M=1,3x10^{-4} bestimmt werden.

Zusammenfassend lässt sich zur anionischen Polymerisation von Styrol mit Lithiumorganylen als Initiator festhalten, dass der organische Rest der Lithiumorganyle die Initiierungsgeschwindigkeit der Polymerisation und die Löslichkeit der Verbindung im Reaktionsmedium definiert. Auf die Polymerisationsgeschwindigkeit hat er aber nur Einfluss, wenn ein langsamer Start vorliegt, wie er im Abschnitt über den Mechanismus der anionischen Polymerisation beschrieben wurde. Wird als Initiator ein reines Alkyllithium verwendet, neigt das aktive Kettenende bei vielen Polymerisationen und insbesondere bei Temperaturen über 0 °C zu einer sehr hohen Polymerisationsgeschwindigkeit sowie zu Nebenreaktionen und ist daher auch nicht mehr sehr stabil. Gerade zur Stabilisierung des Anions bedarf es aus diesem Grund oftmals Additiver, die die Nebenreaktionen einschränken oder sogar vermeiden.

2.1.2.2 Additive für Initiatorsysteme auf Basis von Alkaliorganylen

Verschiedene Substanzen sind geeignet, die Wachstumsgeschwindigkeit und die Stabilität der aktiven Spezies einer anionischen Polymerisation zu beeinflussen. Dazu gehören Komplexbildner wie tertiäre Amine, cyclische Ether oder Alkoxy- und Aminoalkoholate ebenso wie gleichionige anorganische Salze, sofern sie sich im Reaktionsmedium lösen. Schematisch betrachtet könnte ein Komplexbildner **L** das Assoziat zum Beispiel eines Polystyryllithiums aufbrechen, indem er das Lithiumkation komplexiert:

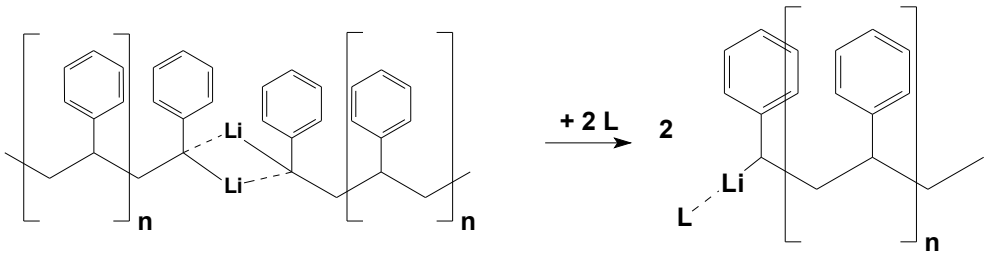


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Aufbrechens der Assoziate von Polystyryllithium durch Komplexbildung mit dem Liganden ***L***

Ein hierzu häufig verwendetes Additiv sind tertiäre Amine. Diese Lewis-Basen werden insbesondere in unpolaren Lösungsmitteln eingesetzt. Durch ihre Eigenschaft als Elektronendonator können sie Metallkationen gut komplexieren. Als Nachteil gilt, dass ihre Trennung vom Produkt aufwändig ist.

Detaillierte Untersuchungen über den Einfluss von tertiären Aminen auf die Polymerisation von Styrol mit Alkaliorganylen wurden von Hélary und Fontanille[13,14] durchgeführt. Dabei wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Polymerisation von Styrol mit zwei unterschiedlich konzentrierten Initiatorsystemen in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge an N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) in unpolarem Medium beobachtet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6 gezeigt.

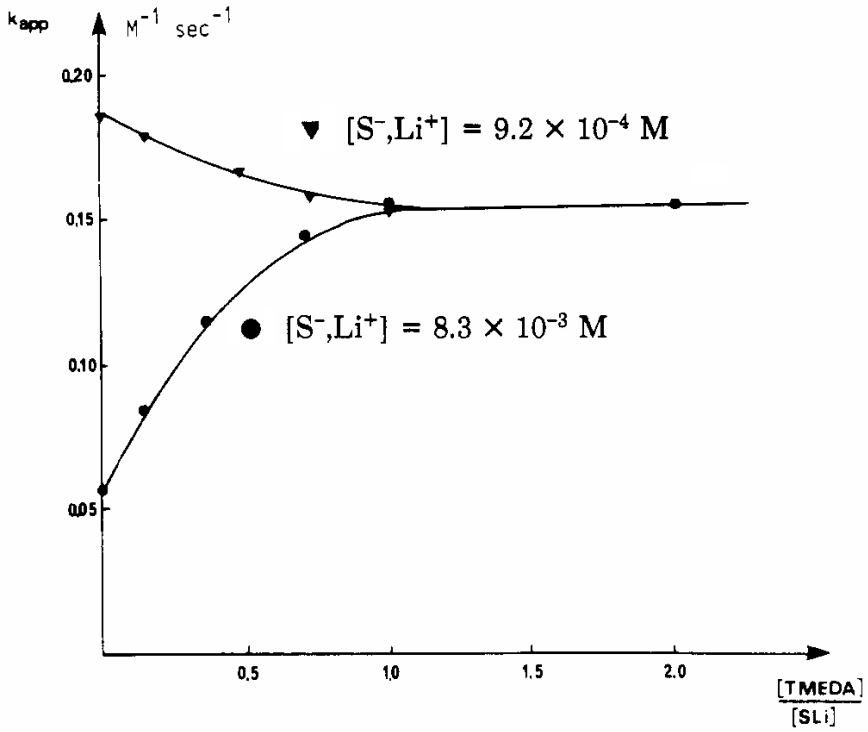


Abbildung 6: Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Menge an zugegebenem TMEDA bei verschiedenen Initiatormengen[14]: ▼ $[S^-,Li^+]=9,2x10^{-4}$ *M* ● $[S^-,Li^+]=8,3x10^{-3}$ *M*

Man erkennt, dass bei hoher Konzentration lebender Kettenenden zunächst aufgrund von Assoziatbildung die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante kleiner ist als bei geringerer Konzentration. Die Zugabe von TMEDA bewirkt bei hoher Initiatorkonzentration eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bis zum äquimolaren Verhältnis von Initiator zu TMEDA. Danach erfolgt keine weitere Änderung mehr. Bei geringer Initiatorkonzentration verringert sich hingegen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit steigender Zugabe von TMEDA, bis auch in diesem Fall nach dem Erreichen des äquimolaren Verhältnisses keine weiteren Änderungen mehr beobachtet werden können. Aus diesen Beobachtungen ist die Entstehung eines 1:1-Chelatkomplexes von Polystyryllithium und TMEDA abgeleitet worden.

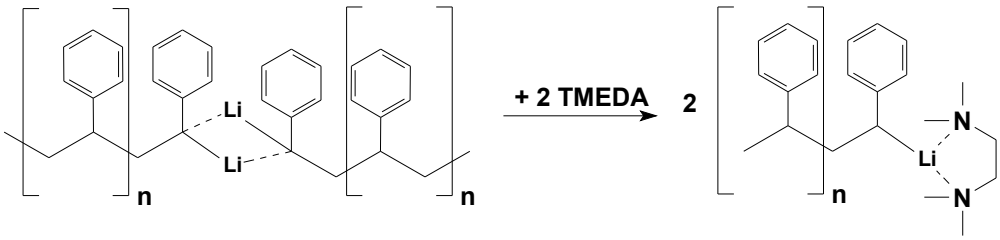


Abbildung 7: Aufbrechen von Assoziaten des Polystyryllithiums durch Komplexierung mit TMEDA

Der Abstand zwischen Carbanion und Lithium bleibt im TMEDA-Komplex allerdings in der gleichen Größenordnung wie in Abwesenheit des Additivs[13]. Deshalb lassen sich die Beobachtungen in Abbildung 6 folgendermaßen erklären:

Durch die Komplexbildung bewirkt TMEDA bei größeren Initiatorkonzentrationen das Aufbrechen von Assoziaten und damit höhere Reaktionsgeschwindigkeiten. Dies wirkt bis zu dem Punkt, bei dem TMEDA und Initiator in gleichen molaren Mengen vorliegen. Bei kleinen Initiatorkonzentrationen, wo sich noch keine Kettenendassoziate ausbilden, führt die TMEDA-Zugabe im äquimolaren Bereich (TMEDA:Initiator = 1:1) durch die Komplexbildung zu kleineren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. In beiden Fällen erfolgt bei Zugabe größerer Mengen TMEDA keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mehr, weil alle aktiven Kettenenden bereits komplexiert sind. Zudem konnte beobachtet werden, dass das mit TMEDA komplexierte Polystyryllithium in Kohlenwasserstofflösung über mehrere Wochen bei Raumtemperatur stabil blieb[13]. Ähnliche Veränderungen bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit zeigten sich auch bei Verwendung von Pentamethyldiethylentriamin (PMDT). Durch den Einsatz von tertiären Aminen als Additive in der anionischen Polymerisation kann also das lebenden Kettenende stabilisiert werden. Allerdings muss das Amin nach Reaktionsende entfernt werden, da diese Verbindungen zumeist gesundheitsschädlich sind. Dies ist sehr aufwändig und in Verbindung zum Beispiel mit einer Massepolymerisation, wie sie industriell zu bevorzugen wäre, sehr umständlich und teuer.

Werden zu Polystyryllithium polare Verbindungen wie THF[10] oder Dioxan gegeben, resultieren daraus ähnliche Effekte wie bei der Zugabe von TMEDA. Bywater[15] konnte beobachten, dass auch diese Additive zu einem Zerfall der dimeren Lithiumspezies und zur Entstehung neuer Ionenpaare führen, deren Reaktionsgeschwindigkeitskonstante geringer als die der nichtkomplexierten Spezies ist. Im Fall von THF verringert sich der Assoziationsgrad von Polystyryllithium bei einem Verhältnis THF:P* von 2:1 von 2,0 auf 1,5.

Wie auch beim Einsatz von TMEDA tritt der Einfluss der Additive auf die Reaktionsgeschwindigkeit nur bei geringen Konzentrationen der aktiven Spezies auf. Unabhängig davon, ob THF oder Dioxan als Additiv zugesetzt wurden, verringert sich die apparente Reaktionsgeschwindigkeitskonstante durch den Einfluss der cyclischen Ether maximal um den Faktor zwei. Deshalb sind Polymerisationen, die mit Komplexen aus Lithiumalkylen und tertiären Aminen beziehungsweise cyclischen Ethern initiiert werden, für eine Verwendung zum Beispiel in der Massepolymerisation kaum geeignet. Diese Additive wirken sich nur auf das Gleichgewicht zwischen assoziierter und nichtassoziierter Spezies aus.

Der Einfluss von Lithiumalkoholaten auf die Polymerisationsgeschwindigkeit von Styrol in Toluol und Cyclohexan wurde von Hsieh[16] untersucht. Er konnte zeigen, dass in Cyclohexan die Anwesenheit von Lithiumalkoholaten die Initiierungsgeschwindigkeit von Vinylmonomeren durch n-Butyllithium erhöht, während sie in Toluol nicht diese Wirkung haben. Bei Betrachtung der Initiierungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Initiator-Alkoholat-Verhältnis ergibt sich bei 1:0,5 bis 1:0,3 ein Maximum. Allerdings nimmt die Initiierungsgeschwindigkeit bei weiterer Zugabe von Alkoholat wieder ab, bis sie bei Erreichen des äquimolaren Verhältnisses von Alkoholat und Initiator etwa so groß ist wie ohne Zugabe von Alkoholaten. Diese Auswirkungen auf die Initiierungsgeschwindigkeit setzen sich mit der weiteren Zunahme des Additiv-Initiator-Verhältnisses fort.

Unabhängig vom verwendeten unpolaren Lösungsmittel verringert sich die Wachstumsgeschwindigkeit mit steigendem Verhältnis von Alkoholat zu Initiator. Dabei bleibt der Unterschied zwischen der Wachstumsgeschwindigkeit in Toluol oder in Cyclohexan unverändert. Dies erklärt der Autor zum einen durch den Zerfall der Polystyryllithium-Dimere und zum anderen durch die Bildung neuer Mischassoziate, in denen sich ein Polystyryllithium und ein Lithiumalkoholat zusammenlagern. Eine Folge der Erhöhung der Initiierungsgeschwindigkeit bei gleichzeitig stagnierender Wachstumsgeschwindigkeit ist eine engere Molekulargewichtsverteilung. Allerdings macht der Autor keine Aussage bezüglich der Struktur des Komplexes aus aktivem Kettenende und Lithiumalkoholat. Diese ist bei der Komplexität der zu vermutenden Mischkomplexe aus Alkyllithium, Polystyryllithium und Lithiumalkoholat auch nur schwer zu entwickeln.

Von Fetters und Mitarbeitern wurde durch die Zugabe von Alkoholaten zu einer Polystyryllithiumlösung eine Verringerung der Viskosität erreicht[10], was auf den Zerfall des Polystyryllithium-Dimers durch Komplexierung hinzudeuten scheint. Dies lässt zusammen mit dem gefundenen Einfluss der Alkoholate auf die Initiierungsgeschwindigkeit den Schluss zu, dass – wie es bereits bei den anderen mit Elektronendonatoren komplexierten Spezies der Fall war – auch hier die Mischkomplexe eine geringere Reaktivität haben als die nichtkomplexierten Kontaktionenpaare.

Der Einfluss von Lithiumalkoxy- und Lithiumaminoalkoholaten auf die Reaktivität von Polystyryllithium und Polybutadienyllithium ist von Narita et al.[17] untersucht worden. Es wurde festgestellt, dass durch die Zugabe dieser Additive die Reaktivität der lebenden Kettenenden steigt. Dies wird auf die Möglichkeit des Ether-Sauerstoffatoms beziehungsweise des Amino-Stickstoffatoms zurückgeführt, die Komplexbildung zu beeinflussen. Die Autoren bezeichnen den entstehenden Komplex als „koordinationssepariertes Ionenpaar“ und schlagen die folgende Struktur vor:

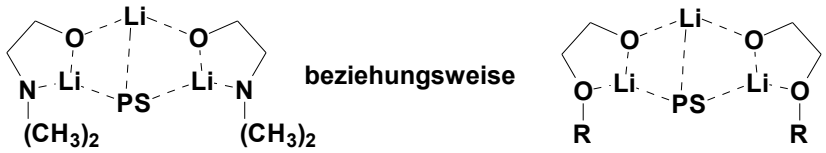


Abbildung 8: Komplex aus Polystyryllithium und Lithiumaminoalkoholaten beziehungsweise Lithiumalkoxyalkoholaten

Eine weitere, intensiv untersuchte Methode zur Stabilisierung des lebenden Kettenendes anionischer Polymerisationen ist die Zugabe von rein anorganischen Lithiumsalzen[18,19]. Besonders oft erfolgt dies bei der Polymerisation von Acrylaten und Methacrylaten in polaren Lösungsmitteln. Diese Zugabe führt zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, einer Verbesserung der Wachstumseffektivität – also einer Verringerung von Nebenreaktionen – und einer größeren Stabilität der aktiven Zentren. Als Folge werden deutlich engere Molekulargewichtsverteilungen erreicht. Die geringe Löslichkeit der anorganischen Salze in unpolaren Medien hat dort allerdings bisher keine ähnlich fundierten Untersuchungen erlaubt.

Ndebeka et al.[20] konnten nachweisen, dass Metallamide durch Alkoholate mit gleichem Gegenion so aktiviert werden, dass sie eine anionische Polymerisation initiieren können. Diese Initiatorsysteme werden Komplexbasen genannt. Mit ihnen ist es möglich, die Polymerisation von Styrol in THF oder Toluol nach dem folgenden Schema zu starten:

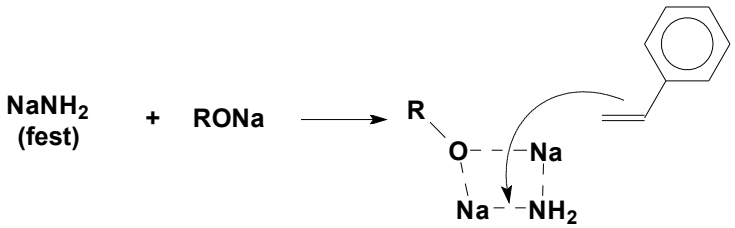


Abbildung 9: Insertion von Styrol in einen Komplex bestehend aus Natriumamid und Natriumalkoholat als Startschritt einer anionischen Polymerisation

Die besten Resultate erhält man mit Natriumamid, während sich Lithium- und Kaliumamid nur sehr schwer aktivieren lassen. Mit dieser Methode läßt sich zeigen, dass es möglich ist, eine Polymerisation von Styrol durch Kombination zweier Verbindungen zu initiieren, die jede für sich nicht in der Lage sind, die Reaktion zu starten. Dabei kann die Polymerisationsgeschwindigkeit durch geeignete Wahl des organischen Rests des Metallorganyls und dessen Gegenions gesteuert werden. Dieses System wäre prinzipiell auch für die Massepolymerisation in Betracht zu ziehen: Insbesondere die mit bis zu 50 °C recht hohe Reaktionstemperatur wäre für einen industriellen

Einsatz vorteilhaft. Die Heterogenität des Systems schafft allerdings Probleme bei der Durchmischung des Reaktionsmediums. Außerdem sind Carbanionen mit Natrium als Gegenion recht instabil und neigen dazu, durch β-Wasserstoff-Eliminierung Natriumhydrid abzuspalten.

2.1.2.3 Verwendung von Erdalkaliorganylen in Initiatorsystemen

Zur Durchführung einer anionischen Massepolymerisation von Styrol bedarf es aufgrund der dabei wegen der hohen Glastemperatur von Polystyrol erforderlichen, hohen Temperaturen einer sehr stabilen aktiven Spezies und einer vergleichsweise geringen Wachstumsgeschwindigkeit. Nur so ist der hinreichend schnelle Abtransport der Reaktionswärme aus dem System zu ermöglichen. Von Vorteil wäre zudem eine schnelle Initiierung, die es gegebenenfalls erlaubt, enge Molekulargewichtsverteilungen zu erreichen.

Bei Verwendung eines Initiatorsystems, in dem Erdalkaliorganyle eingesetzt werden, erhält man in polaren Medien eine deutlich geringere Reaktivität als mit den oben beschriebenen Alkaliorganylen. So lässt sich die anionische Polymerisation von Styrol in THF zum Beispiel nicht allein mit Dibutylmagnesium starten[21]. Van Beylen[22,23] konnte bei der anionischen Polymerisation von Styrol in THF mit Barium als Gegenion aber zumindest geringe Reaktivitäten feststellen. Auch Arest-Yakubovich[24] hat verschiedene Bariumderivate als Initiatoren für die anionische Polymerisation von Butadien, Isopren und Styrol in unterschiedlichen Lösungsmitteln untersucht. Er stellte fest, dass Bariumderivate mit steigender Polarität des Reaktionsmediums die Polymerisation kaum schneller initiieren. Dies steht in deutlichem Gegensatz zu anderen Initiatorsystemen, wie zum Beispiel Lithiumorganylen, deren Reaktivität in polaren Lösungsmitteln größer ist als in unpolaren. Die Ursache dafür ist die bessere Solvatisierung dieser Lithiumverbindungen in polaren Medien, die zu einem stärker ionischen Charakter führt. Daraus resultiert eine größere Initiatorreaktivität, da die Bildung von Assoziaten eingeschränkt wird. Dagegen vergrößert sich die Initiatorreaktivität bei Bariumderivaten nicht weiter, da diese keine Assoziate bilden und so der Charakter der Bindung auch nicht stärker ionisch wird. Die Wahl des Lösungsmittels spielt aus diesem Aspekt heraus für die Reaktion keine Rolle mehr.

Aufgrund dessen ist bei der Polymerisation von Styrol in THF die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor hundert größer, wenn *s*-Butyllithium anstelle von Dibenzylbarium verwendet wird. Bei der Durchführung der anionischen Polymerisation von Styrol in Benzol ist die Polymerisationsgeschwindigkeit dagegen zwanzigmal größer, sobald Bis(1,1,3-triphenylpropyl)barium anstelle von

s-Butyllithium als Initiator eingesetzt wird. Bei Ionenpaaren der Erdalkaliorganyle ist die geringe Reaktivität in polaren Lösungsmitteln grundsätzlich auf deren Dissoziationskonstante zurückzuführen, die viel kleiner als die von Alkaliorganylen ist. Im Falle der Alkaliorganyle wird in unpolaren Medien die Reaktionsgeschwindigkeit durch das Verhältnis der Ionenpaare im Gleichgewicht mit der assoziierten Spezies bestimmt. Im Vergleich dazu bilden Erdalkaliorganyle keine Assoziate, woraus für diese höhere Reaktionsgeschwindigkeiten resultieren. Für die Gruppe der Erdalkalimetalle konnte Arest-Yakubovich zeigen, dass sich die Polymerisationsgeschwindigkeit in THF mit steigendem Ionenradius von Kalzium bis Barium verringert.

Im Gegensatz zu Bariumorganylen ist es mit den analogen Magnesiumderivaten in der Regel nicht möglich, unpolare Monomere wie Styrol zu polymerisieren. Dies gelingt aber mit starken Basen oder Alkoxyalkoholen als Co-Initiatoren von Dialkylmagnesium[21]. Beim Verhältnis Dibutylmagnesium zu Methoxyethanol [DBM]:[MeOEtOH] = 2:3 läßt sich bei der Polymerisation von Styrol in THF bei 50 °C der vollständige Umsatz erreichen. Bei Verwendung von Dibenzylmagnesium/Tetrahydrofurfurylalkohol im Verhältnis 2:3 ergibt die Polymerisationsreaktion bereits bei -70 °C einen vollständigen Monomerumsatz.

2.1.2.4 At-Komplexe

Da Magnesiumorganyle nur mithilfe von Additiven eine anionische Polymerisation von unpolaren Monomeren initiieren können, liegt der Versuch nahe, sie selbst als Additive für ein lithiumbasiertes Initiatorsystem zu verwenden. Lithium- und Magnesiumorganyle bilden nämlich sogenannte at-Komplexe mit folgender Struktur[6]:

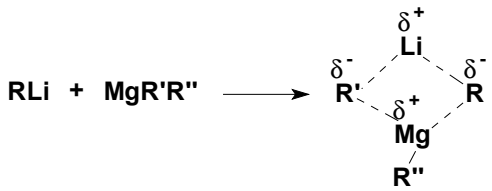


Abbildung 10: Schema der At-Komplex-Bildung aus Lithium- und Magnesiumorganylen

Diese Art von Komplexen wird durch Metallatome gebildet, die leicht polarisierbar sind und deren Valenzschale weniger als halb gefüllt ist. Diese Metalle können aufgrund ihres Elektronendefizits Mehrzentrenbindungen bilden, was zur Entstehung von Assoziaten führt.

Die Struktur von Magnesiatkomplexen aus Alkaliorganylen und Magnesiumdialkylen wurde mit Röntgendiffraktion in Anwesenheit chelatbildender Reagenzien untersucht, die den Assoziationsgrad einschränken. Ein repräsentatives Beispiel ist die Bildung eines 2:1-Komplexes zwischen Methyllithium und Dimethylmagnesium in Anwesenheit von TMEDA[25].

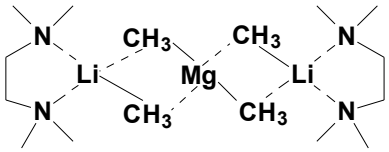


Abbildung 11: Struktur eines 2:1-Komplexes aus Methyllithium und Dimethylmagnesium in Anwesenheit von TMEDA

Auf die gleiche Weise wird ein 2:2-Komplex erhalten, wenn am Magnesiumorganyl ein Methyl- durch einen Phenylliganden ersetzt wird[26].

Offensichtlich ist die Zusammensetzung des Komplexes eng an den Anteil jedes Metallorganyls im Medium gebunden. So konnte Seitz[27] mittels ^{7}Li-NMR zeigen, dass sich mit der Konzentration des Methyllithiums auch der Lithiumanteil im Komplex erhöht. Während der Bildung solcher Komplexe verläuft der Austausch der Alkylliganden sehr schnell. Deshalb resultiert für alle Methylgruppen im System ein einziges NMR-Signal.

Weiss und Mitarbeiter[28] haben einen 2:1-Komplex aus Benzyllithium und Dibenzylmagnesium mit Röntgenstreuung untersucht und zeigen können, dass im Komplex die Bindung vom Magnesium zu beiden Benzylliganden erhalten bleibt, obwohl eines der beiden Benzylanionen auch die Lithiumkationen komplexiert.

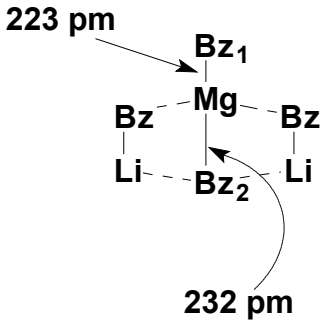


Abbildung 12: Komplex aus Benzyllithium und Dibenzylmagnesium

Der Bindungsabstand zwischen diesem Benzylliganden (Bz_2) und dem Magnesiumkation beträgt dann 232 pm, während die Bindungslänge zum zweiten Benzylliganden nur 223 pm beträgt.

Aufgrund der Ähnlichkeit von Polystyrylanionen und Benzylanionen kann aus diesem Ergebnis geschlossen werden, dass die Insertion eines Styrolmoleküls in die längere Bindung erleichtert sein sollte. Eine Polymerisation von Styrol sollte also durch die geringere Reaktivität von Magnesium im Vergleich zu Lithium als Gegenion zwar verlangsamt, aber aufgrund der erleichterten Insertion von Styrol in die verlängerte Bindung im Komplex nicht völlig verhindert werden. Auf diesem Ergebnis aufbauend ist von Hsieh[4] der Einfluss von Magnesiumverbindungen im Zusammenspiel mit Lithiumgegenionen bei der Polymerisation von Styrol untersucht worden.

Der Einfluss der Zugabe von Magnesiumbromid zu Polystyryllithium wurde von van Beylen[29] untersucht, wobei ein besonderes Augenmerk auf die Bildung von Dipolystyrylmagnesium in THF nach dem folgenden Reaktionsschema gelegt wurde:

$$2\ PSLi + MgBr_2 \rightleftharpoons (PS)_2Mg + 2\ LiBr$$

Abbildung 13: Gleichgewicht der Bildung von Dipolystyrylmagnesium aus Polystyryllithium und Magnesiumbromid

Die Dipolystyrylmagnesium-Spezies können partiell in freie Ionen dissoziieren, welche dann während der Polymerisation weiteres Monomer bevorzugt einbauen und somit beim Wachstum eine dominante Rolle spielen.

$$(PS)_2Mg \rightleftharpoons PS\text{-}Mg^{\oplus} + PS^{\ominus}$$

Abbildung 14: Dissoziationsgleichgewicht von Dipolystyrylmagnesium

Wird weiteres Magnesiumbromid zugegeben, bildet sich ein Schlenk-Gleichgewicht:

$$(PS)_2Mg + MgBr_2 \rightleftharpoons 2\ PSMgBr$$

Abbildung 15: Schlenk-Gleichgewicht von Dipolystyrylmagnesium, Magnesiumbromid und Polystyrylmagnesium-bromid

Durch Konduktometrie konnte van Beylen zeigen, dass die Konzentration freier Polystyrylanionen bei Zugabe von Magnesiumbromid abnimmt, was eine Kontrolle der Reaktivität des Systems erlaubt. Zudem verringert sich während der Zugabe von Magnesiumbromid das Absorptions-maximum der Magnesiumspezies im UV/Vis-Spektrum im gleichen Verhältnis, in dem der kovalente Charakter der Carbonyl-Magnesium-Bindung in der Mischspezies des Schlenk-

Gleichgewichts größer wird. Obwohl diese Untersuchungen in THF und damit in einem polaren Lösungsmittel durchgeführt wurden, lässt das Ergebnis den Schluss zu, dass verschiedene Magnesiumorganyle in der Lage sein sollten, die Polymerisation von Styrol auch in sehr schwach polaren Lösungsmitteln zu starten. Ferner kann aus der Veränderung des Absorptionsmaximums des Polystyrylanions mit steigendem Magnesium-Anteil auf die Möglichkeit geschlossen werden, den kovalenten Charakter der Carbanion-Metall-Bindung durch Additivzugabe zu beeinflussen.

Fetters[30] hat den Einfluss von *n,s*-Dibutylmagnesium auf die Polymerisation von Styrol in Benzol untersucht, die mit *n*-Butyllithium oder *n*-Butylnatrium gestartet wurde. Dabei lagen das Magnesium- und das Alkaliorganyl in gleichen molaren Mengen vor. Neben einer ausgeprägten Verringerung der Reaktivität konnten zudem enge Molekulargewichtsverteilungen erreicht werden. Außerdem entsprachen die erzielten Molekulargewichte den theoretisch erwarteten Werten, welche auf Basis der Konzentration der Alkali-Spezies als alleiniger initiierender Verbindung berechnet wurden. Das bedeutet, dass die Magnesiumderivate selbst keine Polymerisationsreaktion starteten. Das in Anwesenheit des Dibutylmagnesiums gemessene Absorptionsmaximum der aktiven Spezies findet sich mit 315 nm bei einer etwas kleineren Wellenlänge als das von Polystyryllithium (335 nm) und Polystyrylnatrium (332 nm). Dies deutet auf einen etwas kovalenteren Charakter des Polystyryllithium/Dibutylmagnesium-Komplexes hin. So kam Fetters zu dem Schluss, dass sich mit dem ionischen Charakter der Bindung der aktiven Spezies auch deren Reaktivität verringert. Folglich beeinflusst das Dibutylmagnesium die Reaktivität und Stabilität der Polystyrylspezies durch die Bildung von Mischkomplexen, partizipiert aber nicht direkt am Wachstum. Die Untersuchung der mit diesem Initiatorsystem gestarteten Polymerisation von Isopren führte zu den gleichen Schlussfolgerungen. Dennoch waren die Molekulargewichte der erhaltenen Polymere etwas geringer als die theoretisch berechneten, weshalb die Autoren Kettentransfer und/oder ein Wachstum der Carbanion-Magnesium-Spezies während der Polymerisation nicht vollständig ausschließen konnten.

Auch Hsieh[31] untersuchte den Einfluss von *n,s*-Dibutylmagnesium auf die Polymerisation von Styrol und Butadien in Cyclohexan, wobei als Initiator *s*-Butyllithium verwendet wurde. Er konnte proportional zur zugegebenen Menge Dibutylmagnesium eine Verringerung der Molekulargewichte beobachten. Zudem resultierte aus der Zugabe des Magnesiumorganyls im Laufe der Reaktion eine bimodale Molekulargewichtsverteilung. Diese beiden Aspekte legen den Schluss nahe, dass auch die Magnesiumspezies zum einen neue Ketten starten, wie es nach den oben erwähnten Untersuchungen von Weiss[28] schon zu vermuten war. Zum anderen werden keine „schlafenden“ Spezies ausgebildet, wie sie zum Beispiel von der radikalischen Atomtransferpolymerisation

bekannt sind, weil die aktive Spezies auch mit Magnesiumgegenion weiterwächst. Des Weiteren ist die Initiatoreffektivität des Magnesiumorganyls auch vom Monomer abhängig. Bei der Polymerisation von Styrol wurden etwa 0,6 bis 0,7 Ketten pro DBM initiiert, während im Fall von Butadien 1 bis 1,4 Ketten pro DBM-Molekül gestartet wurden. Hinzu kommt, dass bei der Zugabe von Spuren von THF bei der Bildung von Polystyrol die gleichen Effektivitäten beobachtet werden können, die auch beim Butadien gefunden werden. Das Dibutylmagnesium wird also durch die THF-Zugabe aktiviert.

Desbois et al.[32,33] haben sich, an die Untersuchungen von Fetters und Hsieh anknüpfend, dem Einfluss größerer Mengen Magnesiumorganyl auf die Reaktivität und die Stabilität der Polystyryllithiumspezies gewidmet. Bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C in Cyclohexan als Lösungsmittel wurde der molare Magnesiumanteil im Initiatorsystem von Null bis zur zwanzigfachen molaren Menge *s*-Butyllithium variiert.

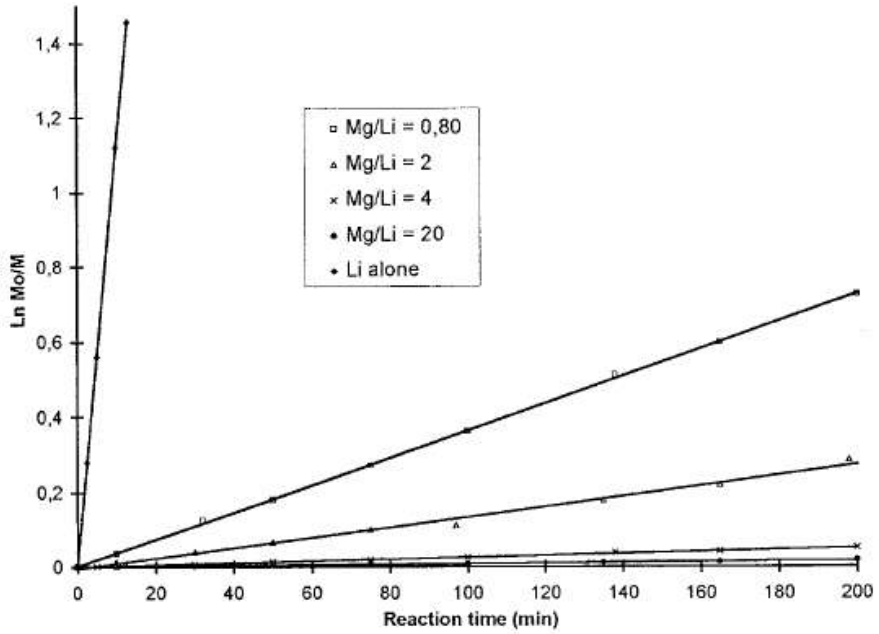


Abbildung 16: Polymerisation von Styrol in Cyclohexan bei 50 °C, initiiert durch Polystyryllithium-Oligomere und n,s-DBM: Veränderung von ln([M]$_0$/[M]) mit der Reaktionszeit für verschiedene Magnesiumanteile im Initiatorsystem[32]

Wie in Abbildung 16 zu sehen ist, wird bereits bei einer Zugabe des vierfachen Überschusses von *n,s*-Dibutylmagnesium bezüglich *s*-Butyllithium eine sehr deutliche Verringerung der apparenten Reaktionsgeschwindigkeit um etwa den Faktor 500 erreicht. Sie verringert sich dann bis zum zwanzigfachen Überschuss an Magnesiumorganyl weiter, wenngleich nicht mehr so stark. Zudem sind bis zu hohen Umsätzen keine Abbruchreaktionen erkennbar, was zusätzlich für eine gut

stabilisierte wachstumsaktive Spezies spricht. Die Initiatoreffektivität der reinen Magnesiumderivate wurde von den Autoren zu 0,6 bis 0,8 berechnet. Sie ist in Abbildung 17 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Effektivität mit dem Magnesiumanteil steigt.

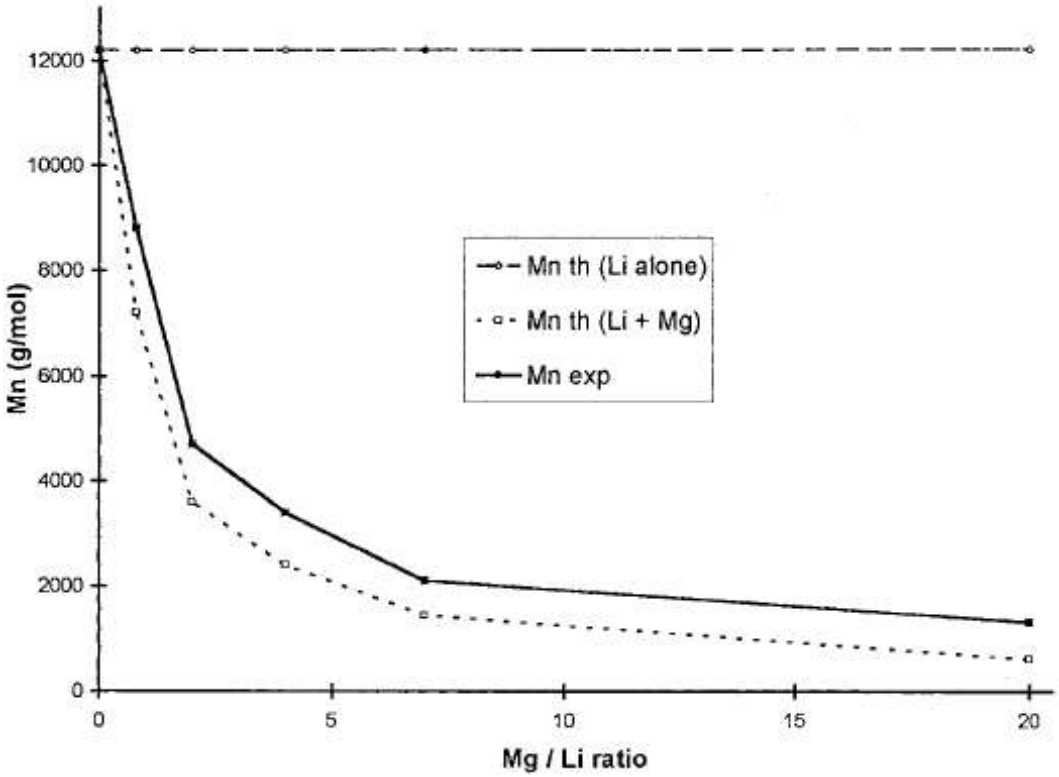


Abbildung 17: Entwicklung der experimentell bestimmten Molmassen von Polystyrol mit steigenden Magnesiumorganylanteilen bei der Polymerisation in Cyclohexan bei 50 °C und Vergleich mit den theoretisch zu erreichenden Molekulargewichten bei alleiniger Initiierung durch s-BuLi beziehungsweise bei Initiierung durch s-BuLi und einem Carbanion des DBM[33]

Die Autoren haben die Reaktion zudem im gleichen Lösungsmittel bei 100 °C untersucht. Auch unter diesen Bedingungen stellten sie eine noch immer sehr starke Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit fest, wenn das Initiator/Retarder-System aus *s*-Butyllithium und *n,s*-Dibutylmagnesium anstelle von reinem *s*-Butyllithium zur Polymerisation von Styrol verwendet wurde. Dabei konnten weder Abbruch- noch Übertragungsreaktionen beobachtet werden. Desbois und Mitarbeiter sprechen bei der Anwendung dieses Initiator/Retarder-Systems auf die Polymerisation von Styrol oder Butadien bei Temperaturen von mehr als 50 °C von „retardierter anionischer Polymerisation“[32].

Bereits 1997 wurde allerdings vor diesem Hintergrund von Ebara der Einsatz eines Initiatorsystems bestehend aus Magnesiumorganylen beziehungsweise -alkoholaten und Lithiumalkylen für die Durchführung einer anionischen Massepolymerisation von Styrol patentiert[34]. Gemäß der Patent-

schrift wurde bei der mit Lithiumorganylen initiierten Polymerisationsreaktion ein Magnesiumderivat – bezogen auf den molaren Lithiumanteil – bis zum hundertfachen Überschuss zugesetzt. Unter den geschilderten Reaktionsbedingungen wurde für die realisierbare Polymerisationstemperatur ein Intervall von 50 bis 250 °C angegeben.

Da dieses Initiator/Retarder-System somit bereits mehrfach in unpolaren Medien und bei hohen Temperaturen erfolgreich angewandt werden konnte, eignete es sich für die im Rahmen vorliegenden Arbeit geplanten Untersuchungen der kontinuierlichen anionischen Massepolymerisation von Styrol am besten. Interessant wäre bei diesem vielversprechenden Initiatorsystem zudem eine Untersuchung, inwiefern es sich auch auf reaktivere und insbesondere polarere Monomere übertragen lässt. So könnte eventuell ein leichter Zugang zu Blockcopolymeren mit neuem Eigenschaftsprofil eröffnet werden.

2.2 Die anionische Polymerisation von Styrol in kontinuierlichen Verfahren

Industriell wird die Massepolymerisation von Styrol zur Zeit in kontinuierlichen Rührkesseln, eventuell auch in Rührkesselkaskaden, thermisch initiiert in Form einer radikalischen Polymerisation geführt. Dabei werden Umsätze von etwa 80% erreicht, bevor das verbliebene Monomer der Reaktionsmischung entzogen und den Rührkesseln wieder zugeführt wird. Anschließend wird das entstandene Polystyrol direkt in Extrudern aufgeschmolzen und granuliert[35]. Dieses Verfahren ist, die einzusetzenden Chemikalien betreffend, sehr kostengünstig, da neben dem Monomer Styrol kein Initiator oder Lösungsmittel benötigt wird. Allerdings ist die vollständige Entfernung des Monomers aus dem Polystyrol notwendig, da Styrol gesundheitsgefährdend ist und aus diesem Grund nicht im Endprodukt vorkommen darf. Für den vollständigen Entzug des Monomers aus dem Reaktionsprodukt ist ein ebenso hohes Vakuum notwendig, wie es auch erforderlich wäre, um Lösungsmittel oder Additive - zum Beispiel Amine - zu entfernen. Von daher hat das derzeitige Verfahren durchaus Potenzial zur Verbesserung. Zudem bietet die Methode der konventionellen radikalischen Polymerisation nur eingeschränkt die Möglichkeit, bestimmte Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen einzustellen. Auch erlaubt es nicht, komplexere Architekturen wie zum Beispiel Blockcopolymere herzustellen.

Um die anionische Polymerisation auch in industriellen Prozessen ökonomisch einsetzen zu können, wurden bereits einige Anstrengungen unternommen. Ziel war unter anderem, sie zumindest

teilweise in kontinuierliche Prozesse zu integrieren. Eine auf RIM (reaction injection molding) basierende Methode, die wahlweise auch die Vernetzung mit Divinylbenzol[36] ermöglicht, wurde von Barlow und Mitarbeitern[37] entwickelt. Sie beruht darauf, dass die Edukte Styrol und Initiator direkt in die Gussform injiziert werden und dann darin im Sinne einer Massepolymerisation zum formfertigen Produkt abreagieren. Dabei ist vor allem das Ziel verfolgt worden, elektrische Komponenten direkt einzukapseln. Auch einige Untersuchungen von Michaeli und Mitarbeitern[38] beruhen auf der direkten Zuführung der Edukte in einen Doppelschneckenextruder, um die Herstellung und direkte Weiterverarbeitung des Polymers kontinuierlich sowie in einem Schritt zu ermöglichen.

Über die anionische Polymerisation in Lösung in Reaktorkesselkaskaden oder Rohrreaktoren gibt es eine Vielzahl von Berichten[39]. Dabei bleibt zunächst festzuhalten, dass unter idealen Bedingungen in einem isothermen, perfekt gerührten und im stationärem Zustand betriebenen kontinuierlichen Rührkessel ein homogenes Polystyrol mit einer Polydispersität von zwei und einer Schultz-Flory-Verteilung hergestellt werden kann[40]. Eine solche Verteilung der Kettenlängen im Produkt ergibt sich aus dem Verweilzeitverhalten der lebenden Spezies im Reaktor. Dieses Verweilzeitspektrum ist auf die Anlagengeometrie und den Volumenstrom aller am Prozess beteiligten Substanzen zurückzuführen.

Priddy und Pirc[41] haben die anionische Polymerisation von Styrol in einem kontinuierlichen Rührkessel (CSTR, continuous flow stirred tank reactor) mit Ethylbenzol als Lösungsmittel und *n*-Butyllithium als Initiator untersucht. Bei diesem als kontinuierlichen Rührkessel bezeichneten Reaktor handelte es sich um einen von den Autoren patentierten Schlaufenreaktor[42], wie er in Abbildung 18 skizziert ist.

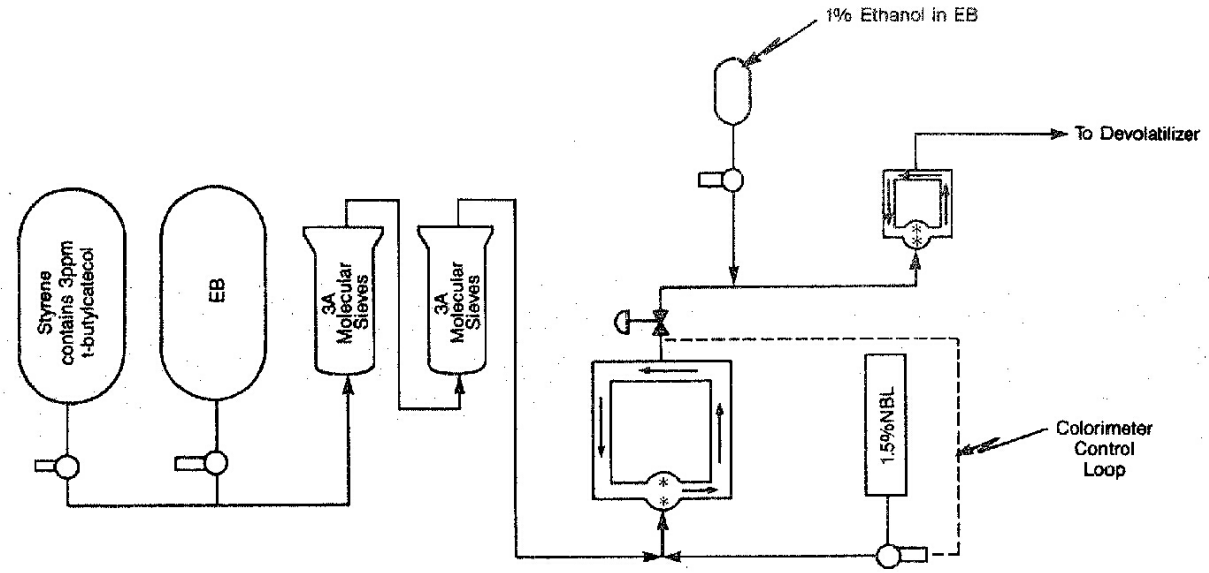


Abbildung 18: Von Priddy und Pirc entwickelter kontinuierlicher Rührkessel zur anionischen Polymerisation von Styrol in Ethylbenzol und n-Butyllithium als Initiator[41]. Dazu werden Styrol und Ethylbenzol (EB) aus den Vorratsbehältern durch 3Å Molekularsieb geführt. Vor der Zugabe in den Kreislaufreaktor wird zu dieser Lösung eine 1,5%ige n-Butyllithiumlösung (NBL) gegeben. Nach dem Verlassen des Reaktors wird eine 1%ige Lösung von Ethanol in Ethylbenzol zugegeben, um die Reaktion abzubrechen. Bevor das Lösungsmittel entzogen wird, durchläuft die Reaktionslösung einen weiteren Kreislaufreaktor.

Zur Durchführung der Reaktion werden Styrol und Ethylbenzol (EB) über Molsieb geführt und nach Mischung mit *n*-Butyllithium (NBL) dem Kreislaufreaktor zugeführt. Die im Austrag vorhandenen lebenden Polystyrolketten werden durch Zugabe einer einprozentigen Lösung von Ethanol in Ethylbenzol abgebrochen. Im Anschluss daran wird das Lösungsmittel entzogen, um das Produkt rein zu erhalten.

Auf diese Weise konnten die Autoren ein breit verteiltes und damit gut verarbeitbares Polystyrol in Lösung herstellen. Nach den Erkenntnissen von Priddy und Pirc beruhte die breite Molekulargewichtsverteilung zusätzlich auf der Übertragungsreaktion von der aktiven Spezies zum Lösungsmittel Ethylbenzol. Abbruchreaktionen konnten nicht beobachtet werden. Den besonderen Vorteil ihrer Methode sehen die Autoren insbesondere in der großen Initiatoreffektivität, die durch eben diese Übertragungsreaktion erhalten wird. Aufgrund des Verhältnisses zwischen theoretisch (ohne Übertragung) erwartetem und experimentell bestimmtem Molekulargewicht kann der Start von fünf Polystyrolketten pro Initiatormolekül berechnet werden. Diese Effizienz wiederum senkt die Kosten für die relativ teuren metallorganischen Initiatoren enorm. Priddy und Pirc berichten allerdings auch, dass die Kontrolle über das Molekulargewicht bei Temperaturen von über 110°C aufgrund von Abbruchreaktionen abnimmt.

Naumann und Kim[43] haben für verschiedene kontinuierliche Reaktoren theoretische Modelle zur Durchführung einer anionischen Polymerisation durchgerechnet. Für einen kontinuierlichen Rührkessel haben auch sie für die Polydispersität einen Grenzwert von 2 bestimmt. Die Ursache für die für eine lebende anionische Polymerisation recht breite Molekulargewichtsverteilung sehen sie sowohl in der Verteilung der Verweilzeiten der einzelnen Polymerketten im Reaktor als auch in der permanenten Eduktzufuhr in den Reaktor. Letzteres führt bei lange im Reaktor verweilenden, lebenden Polymerketten zu großen Molekulargewichten. Mit bereits deutlich engeren Molekulargewichtsverteilungen rechnen die Autoren allerdings in einer Rührkesselkaskade, während die engsten erreichbaren Verteilungen bei Verwendung eines Rohrreaktors erwartet werden. Entsprechend berichten sie in einer späteren Veröffentlichung[44] von der Anwendung des Modells auf einen Rohrreaktor, wie ihn Abbildung 19 zeigt.

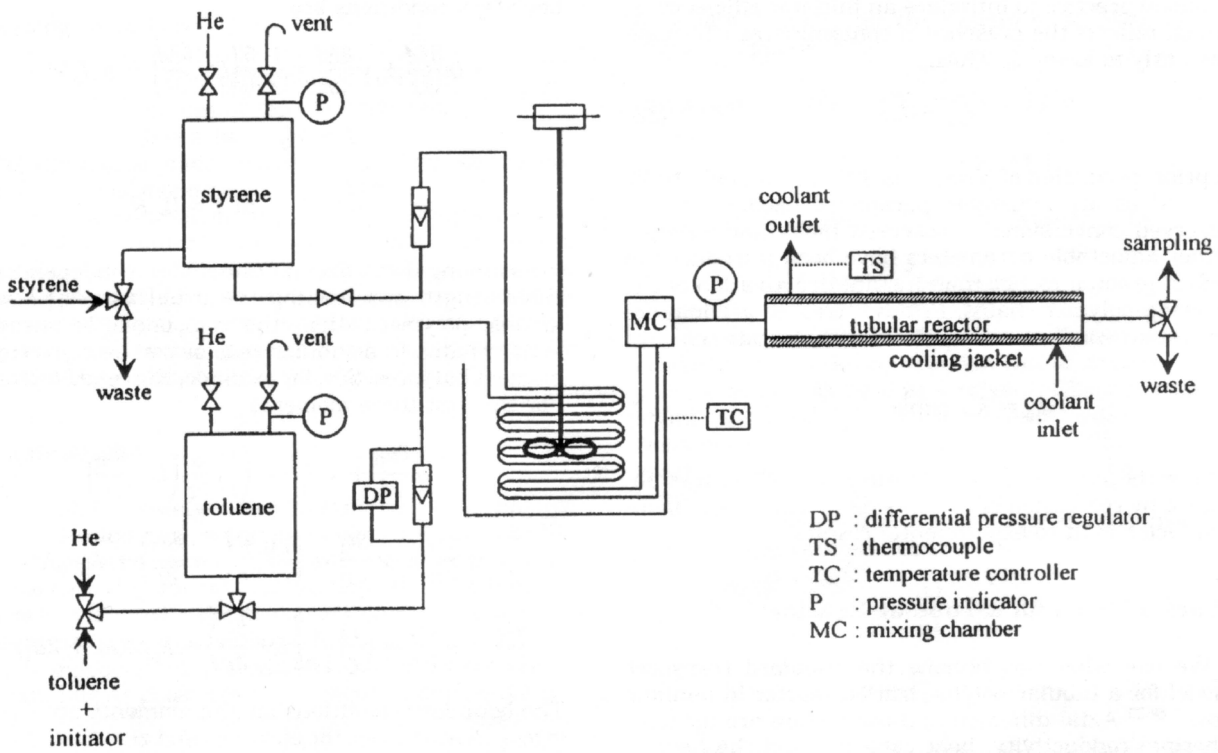


Abbildung 19: Von Naumann entwickelter Rohrreaktor für die anionische Polymerisation von Styrol in Toluol mit n-Butyllithium als Initiator[43]. Die Initiator-Lösung wird unter Zugabe von Toluol über einen differentialen Druckregler (DP) in einen Thermostaten (TC) geführt. Dorthin gelangt auch das Monomer Styrol. Beide Flüssigkeiten werden in einer Mischkammer (MC) zusammengeführt und an einem Drucksensor (P) vorbei in den temperierten Rohrreaktor gegeben, an dessen Ende Proben entnommen und der Rest des Produkts verworfen wird.

Bei der Untersuchung der anionischen Polymerisation von Styrol mit *n*-Butyllithium in Ethylbenzol stellten sie fest, dass zum einen die Molekulargewichtsverteilung von Polystyrol mit maximal 1,42 recht eng gehalten werden kann und dass zum anderen der wichtigste Fehler zum Abgleich

zwischen theoretischem und experimentellem Molekulargewicht die Initiatoreffektivität ist. Dieser Parameter muss für jeden Reaktor neu bestimmt werden. Er beinhaltet Einflüsse, die zur Deaktivierung von Initiator oder aktiven Ketten führen wie zum Beispiel Verunreinigungen, die auch bei der anionischen Polymerisation im Batch einfließen. Die Autoren rechnen in diesem Fall auch reaktorabhängige Parameter wie Rückvermischung und Diffusion der Initiatoreffektivität zu. Für die Polymerisation wurde Styrol in Konzentrationen von bis zu 85% eingesetzt. Damit kamen die Autoren einer Massepolymerisation bereits sehr nahe.

2.3 Synthese definierter Kettenarchitekturen mittels anionischer Polymerisation

2.3.1 Blockcopolymere

Bei Blockcopolymeren handelt es sich um lineare Polymere, die aus zwei oder mehr verschiedenen, meist kovalent miteinander verbundenen Kettensegmenten bestehen. Mithilfe der anionischen Polymerisation lassen sich solche Blockcopolymere sehr leicht sequentiell herstellen. Man lässt zunächst ein Monomer lebend polymerisieren und dann an das lebende Ende des entstandenen Polymers ein anderes Monomer aufwachsen. Bei dieser sequentiellen Blockcopolymerisation ist zu berücksichtigen, dass das lebende Kettenende reaktiv genug sein muss, um das Monomer des nächsten Blocksegments im Sinne eines weiteren Kettenwachstums anlagern zu können. Andererseits darf das Kettenende des ersten Blocksegments nicht so reaktiv sein, dass es mit dem zweiten Monomer zu Nebenreaktionen kommt, die Kettenabbruch nach sich ziehen. Zum Beispiel würde ein Polystyrylanion bei Zugabe von Methylmethacrylat aufgrund seiner hohen Reaktivität hauptsächlich die Carboxylgruppe angreifen, was zu einem Kettenabbruch führt.

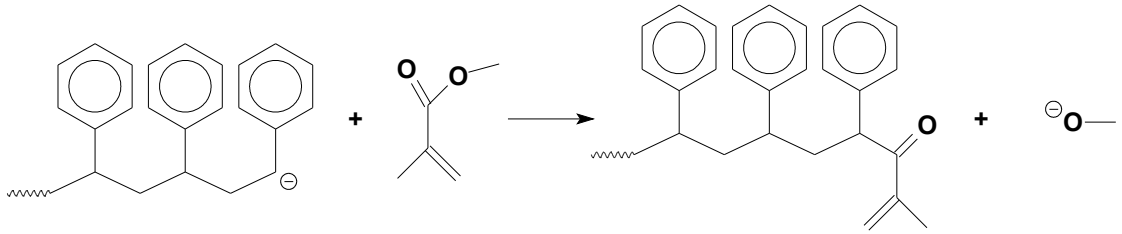


Abbildung 20: Reaktion eines Polystyrylanions mit der Carboxylgruppe von Methylmethacrylat

Umgekehrt ist ein Polymethylmethacrylatanion nicht reaktiv genug, um Styrol zu addieren, weshalb in einem solchen Fall keine Blockcopolymere entstehen können[45].

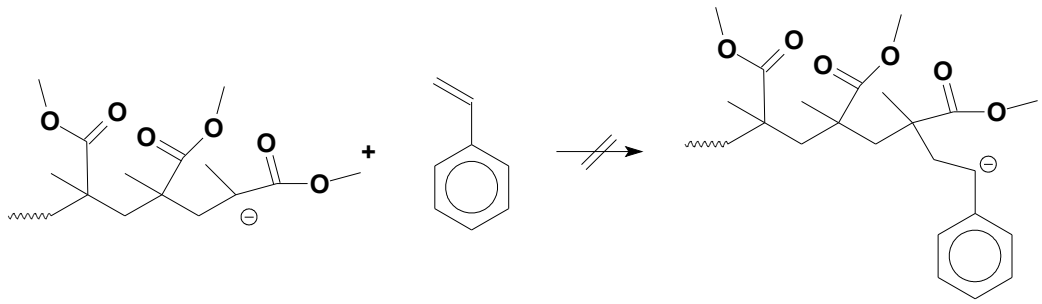


Abbildung 21: Unterbleiben der Reaktion des Methylmethacrylatanions mit Styrol

Im Unterschied zu statistischen Copolymeren zeigen phasenseparierte Blockcopolymere eine Glastemperatur für jedes enthaltene Blocksegment. Ähnlich wie Kammpolymere können sie als Phasenvermittler für ein unverträgliches Polymergemisch dienen, das man auch als Polymerblend bezeichnet. Besteht das Blend aus den Polymeren A und B, während das Blockcopolymer diese als Segmente enthält, dann mischen sich die Blocksegmente A und B in den Phasen der jeweiligen Homopolymere und ordnen sich entlang der Grenzfläche zwischen den Phasen an, womit sie die Stabilisierung und Verfeinerung der Domänen gewährleisten. So wirken sie einer makroskopischen Entmischung der Polymerblends entgegen. Oft werden erst auf diese Weise die gewünschten Eigenschaften des resultierenden Kunststoffs erhalten.

Neben der Möglichkeit, Blends zu stabilisieren, können Blockcopolymere auch selbständig Mehrphasigkeit generieren und damit sogenannte Überstrukturen ausbilden. Je nach Zusammensetzung des Blockcopolymers können auf diese Weise Eigenschaften wie Schlagzähigkeit, Zugfestigkeit oder Gummielastizität erreicht werden. Die Möglichkeiten, solche Materialeigenschaften allein durch die Variation der chemischen Zusammensetzung der Blockcopolymere zu erhalten, sind größtenteils erforscht und in kommerziellen Produkten wie zum Beispiel Kraton (Shell) oder Styrolux (BASF) umgesetzt worden. Entsprechend hat sich der Forschungsschwerpunkt bei der Untersuchung von Blockcopolymeren inzwischen zur gezielten Darstellung definierter Überstrukturen verlagert, wodurch man sich insbesondere den Zugang zu völlig neuen Materialeigenschaften erhofft.

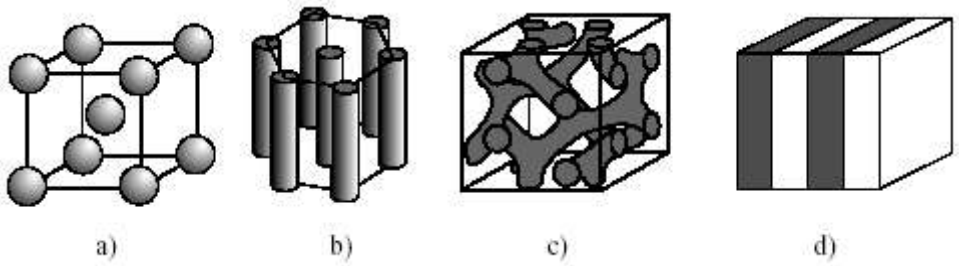


Abbildung 22: Einige mögliche Morphologien eines AB-Diblockcopolymers mit dunkler Darstellung der B-Phase: a) kubisch raumzentriert angeordnete Kugeln von B in der Matrix A, b) B in Form hexagonal angeordneter Zylinder, c) Gyroid-Struktur, d) Lamellen

Bei einem AB-Diblockcopolymer können die in Abbildung 22 gezeigten Morphologien eingestellt werden. Bei hinreichend langen Polymerketten ist die zu erhaltende Morphologie vom Flory-Huggins-Parameter und den Volumenbrüchen der einzelnen Blocksegmente im Makromolekül abhängig. Insbesondere anhand der Volumenbrüche läßt sich in etwa vorhersagen, welche Überstruktur erhalten wird. Zu deren Erläuterung wird von steigenden Volumenanteilen von B – in Abbildung 22 grau dargestellt – ausgegangen[46]. Bis zu einem B-Anteil von etwa 17 % erhält man kugelförmige Phasen von B in einer Matrix von A, wobei die Kugeln im Idealfall in einer kubisch innenzentrierten Struktur angeordnet sind (Abbildung 22 a). Zwischen 17 % und 28 % findet man B in Form von hexagonal angeordneten Zylindern (Abbildung 22 b) in der Matrix aus A. Bei Volumenanteilen zwischen 28 und 34 % von B kann man die sogenannte Gyroid-Struktur (Abbildung 22 c) vorfinden. Die Besonderheit, die diese Morphologie von den anderen unterscheidet, ist ihre Bikontinuität. Wie in Abbildung 22 c skizziert, ist die Domäne von B ununterbrochen. Das ist bei den anderen Morphologien prinzipiell nicht so, weil die einzelnen Domänen in Kugel-, Zylinder- und Lamellenstruktur zunächst nicht untereinander verbunden sind. Bei einem Volumenanteil von B zwischen 34 % und 66 % wird schließlich eine lamellenförmige Struktur gefunden, wie sie in Abbildung 22 d zu sehen ist. Bei höheren Volumenbrüchen von B liegt A in den beschriebenen Strukturen in einer Matrix von B vor.

2.3.1.1 Amphiphile Blockcopolymere

Amphiphile Blockcopolymere zeichnen sich durch ein stark unterschiedliches Löslichkeitsverhalten ihrer Blocksegmente aus. Das bedeutet, dass zum Beispiel im Fall von AB-Blockcopolymeren ein Polymerblock lipophil und der andere hydrophil ist. Auf Grund dieser Besonderheit haben sie bereits eine große Zahl technischer Anwendungen gefunden, und ihre Bedeutung nimmt stetig

weiter zu. Insbesondere in der Emulsionspolymerisation von Latices, die nach Reaktionsende nicht gebrochen werden, finden amphiphile Blockcopolymere immer häufiger als nichtionische Tenside Anwendung[47], weil sie die Emulsion je nach spezifischer Anforderung oft besser stabilisieren können, als es die sonst üblichen kurzkettigen ionischen Emulgatoren vermögen. Auch verschiedene lipophile Wirkstoffe werden mit amphiphilen Blockcopolymeren emulgiert, wie es für Crèmes, Lotionen und ähnliche Produkte der kosmetischen Industrie gilt[48]. Gerade bei Hilfsstoffen für die Agrarwirtschaft[49] wie Insektiziden, Bakteriziden und Fungiziden wird so ein einfaches Verdünnen des Wirkstoffs mit Wasser und das Aufbringen auf das Feld mittels einfacher Sprühanlagen ermöglicht. Ein weiteres Anwendungsgebiet sind Bitumenemulsionen[50, 51, 52], die beim Aufbringen als Straßenbelag auf einem Mineralfüllstoff gebrochen werden.

Amphiphile Blockcopolymere können aber auch dazu benutzt werden, Stoffe durch Phasentrennung voneinander zu separieren. Dies geschieht insbesondere bei der Aufarbeitung der polaren Anteile von Rohöl[53]. Die Möglichkeit, die Schaumbildung[54] zu kontrollieren, erschließt zudem weitere Anwendungsgebiete der amphiphilen Blockcopolymere. Dies führt unter anderem zu ihrem Einsatz in Spülmaschinenreinigern[55], wo die Schaumbildung unterdrückt werden soll, und in der Zuckerrübenindustrie, wo Stoffe aus der Zuckerrübe während der Raffinierung zur Bildung von Schaum führen können. In diesen Fällen wird das hydrophobe Blocksegment im Vergleich zum hydrophilen sehr lang gewählt, da die Schaumbildung zumeist auf einen hydrophoben Stoff zurückzuführen ist. Andererseits werden amphiphile Blockcopolymere beispielsweise auch bei der Herstellung von Polyurethanschäumen[56] zur Stabilisierung von Schäumen eingesetzt.

Seit einigen Jahren finden amphiphile Blockcopolymere sogar in der pharmazeutischen Industrie Verwendung, wo sie zum Beispiel in den so genannten „Drug delivery systems" eine wichtige Rolle spielen[57].

In allen oben aufgeführten Fällen haben die amphiphilen Blockcopolymere die Aufgabe, zwei hinsichtlich ihrer Polarität sehr verschiedene Stoffe in ein definiert heterogenes System zu überführen. Dies geschieht in der Regel durch die Bildung von Mizellen, die die verschiedensten Strukturen ausbilden können. Einige sind in Abbildung 23 zu sehen.

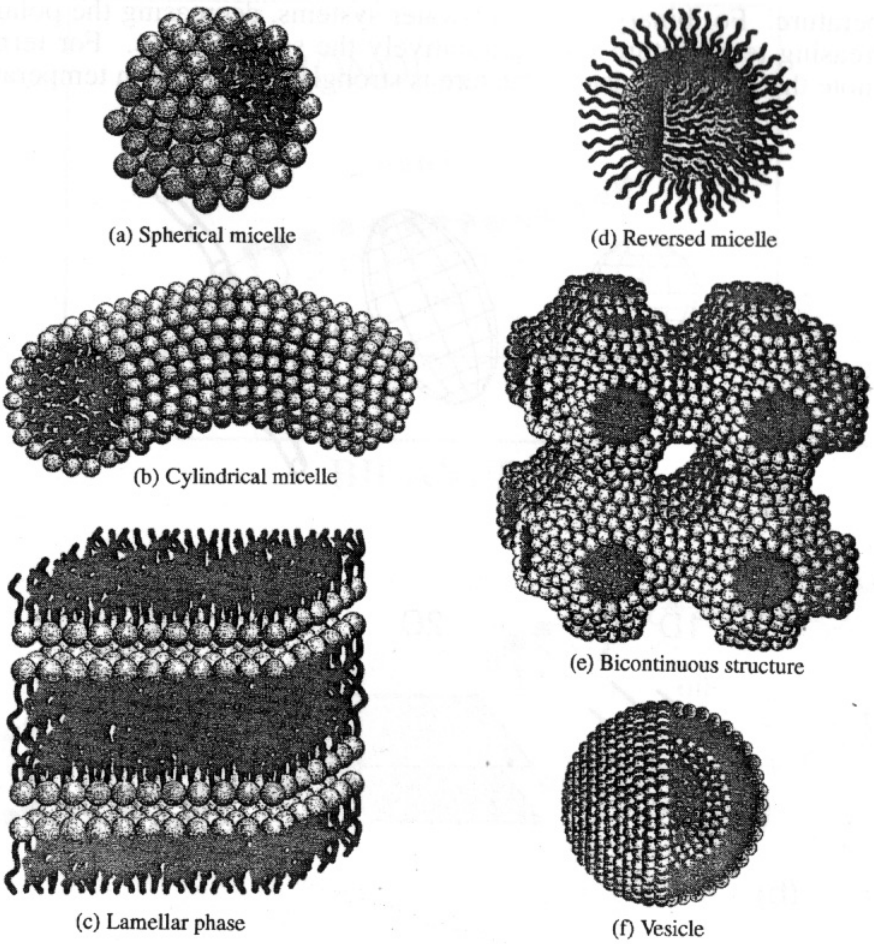


Abbildung 23: Mizellstrukturen von amphiphilen Blockcopolymeren [58]: a) sphärische Mizelle, b) zylindrische Mizelle, c) Lamellen, d) reverse Mizelle, e) bikontinuierliche Struktur, f) Vesikel

2.3.2 Sternförmige Polymere

Unter sternförmigen Polymeren, auch Sternpolymere genannt, versteht man eine Molekülarchitektur, die sich von den linearen Polymerketten dadurch unterscheidet, dass sie aus einem zumeist hochvernetzten Zentrum, dem Kern (engl.: Core), und den von ihm ausgehenden linearen Polymerketten, den Armen, bestehen. Die Einsatzgebiete von sternförmigen Polymeren sind aufgrund ihrer komplexen Synthesen bisher weitgehend auf den Bereich der Additive für Motoröle und der Modellpolymere zur Untersuchung des rheologischen Verhaltens von Polymeren beschränkt.

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, Sternpolymere mittels anionischer Polymerisation herzustellen, die Arm-first- und die Core-first-Methode[59]. Diese werden im Folgenden kurz vorgestellt.

2.3.2.1 Arm-first-Methode

Bei der Arm-first-Methode werden zunächst beispielsweise mittels anionischer Polymerisation die Arme synthetisiert. Deren noch aktive Enden werden danach entweder mit einem multifunktionellen Kopplungsreagenz, wovon einige Beispiele in Abbildung 28 gezeigt sind, oder mit einem Vernetzer zu einem sternförmigen Polymer gekoppelt.

Eine Methode zur Verknüpfung der lebenden Armkettenenden ist die Verwendung eines Kopplungsreagenzes, das über elektrophile funktionelle Gruppen verfügt. Hiermit können die Carbanionen der lebenden Armketten unter Bindungsbildung und Deaktivierung abreagieren. Dabei kommen, wie in Abbildung 24 gezeigt, zum Beispiel Aromaten mit chlorierten Seitengruppen als Kopplungsreagenz zum Einsatz.

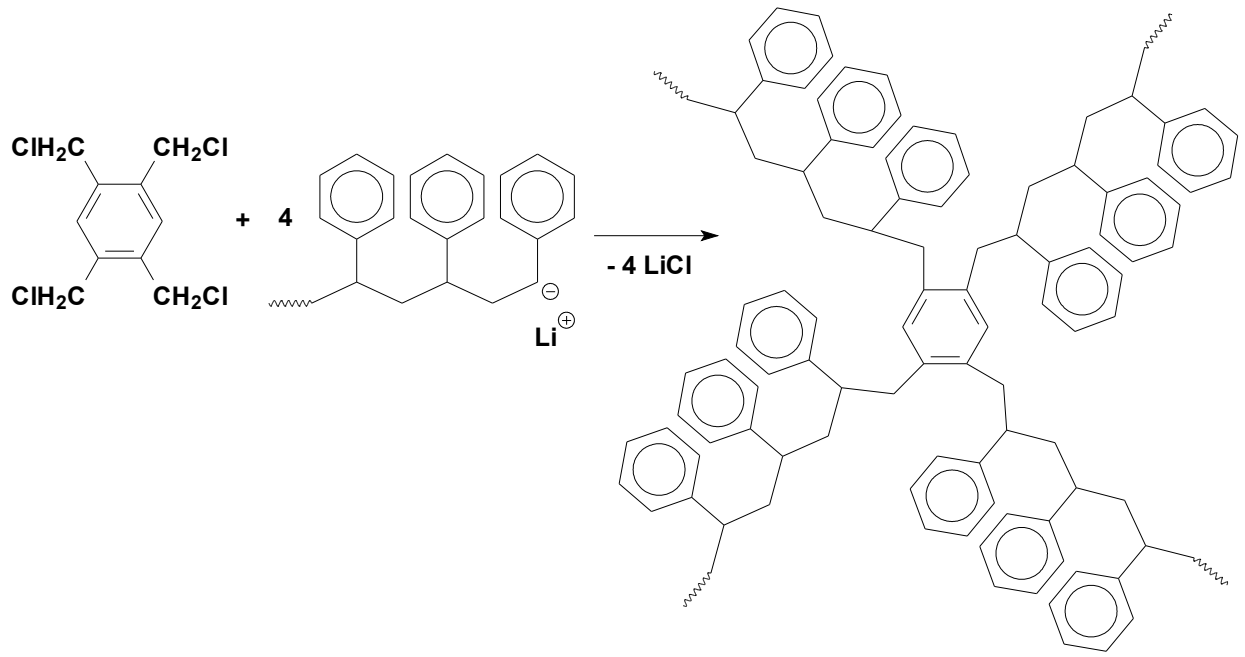


Abbildung 24: Prinzipieller Ablauf der Synthese von Sternpolymeren mit Polystyryllithium und 1,2,4,5-Tetra(chlormethyl)benzol nach der Arm-first-Methode

Die Anzahl der vom Kopplungsreagenz zur Verfügung gestellten funktionellen Gruppen definiert gleichzeitig die maximale Armzahl des Sterns. Die Effektivität der Kopplung hängt neben der sterischen Abschirmung der funktionellen Gruppen des Kopplungsreagenzes besonders von der Reaktivität des lebenden Kettenendes ab. Diese nimmt im Fall von unpolaren Monomeren in der Reihenfolge Polybutadienyllithium > Polyisoprenyllithium > Polystyryllithium ab[4].

Zu den häufig verwendeten Kopplungsreagenzien gehören des Weiteren Chlorsilane (Abbildung 25). Mit diesen Verbindungen ist eine größere Armzahl bezogen auf die Zahl der vorhandenen Funktionalitäten zu erreichen als mit den oben vorgestellten halogenfunktionalisierten Aromaten. Untersuchungen von Zieger und Mitarbeiter zu diesem Aspekt deuten auf mögliche radikalische Zwischenstufen hin, die unter bestimmten Bedingungen bei der Kopplung der aktiven Kettenenden mit halogenfunktionalisierten Aromaten entstehen können[60]. Da diese Effekte bei den Chlorsilanen nicht beobachtet werden konnten, weisen diese Verbindungen ein höheres Potenzial beim Streben nach einem Kopplungsprodukt mit einer maximalen Zahl an Armen auf. Von Morton et al.[61] wird über die Kopplung von Polystyryllithium bei 50 °C in Benzol mit Tetrachlorsilan berichtet. Dabei konnten 26 % 4-Arm- und 74 % 3-Arm-Sternpolymer hergestellt und durch Fraktionierung voneinander getrennt werden.

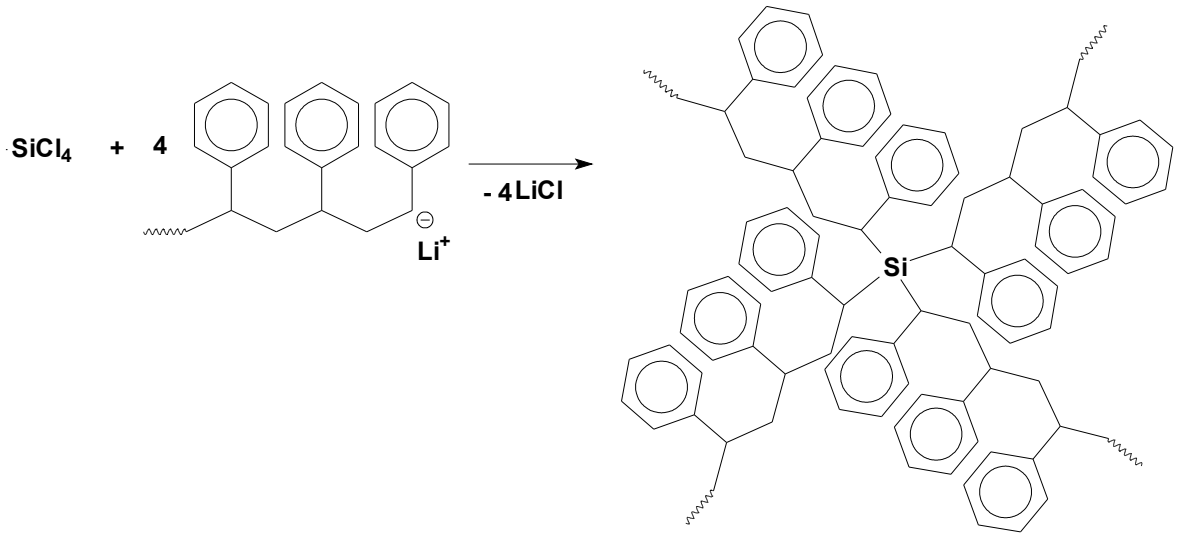


Abbildung 25: Synthese von Sternpolymeren aus Tetrachlorsilan als Kopplungsreagenz und Polystyryllithium[62]

Analoge Verknüpfungsreaktionen von Masuda[62] und Mitarbeitern erreichten in THF und in Benzol durchschnittliche Armzahlen von 2,6 – 3,7.

Bei dem Versuch, die experimentell maximal erreichbaren Armzahlen bei der Kopplung von Polystyrolketten mit funktionalisierten Halogensilanen zu erhöhen, gelang auf zwei verschiedene Arten ein Durchbruch. Die erste Methode besteht darin, vor der Kopplung an das Polystyryllithium einige Einheiten Butadien zu addieren, um auf diese Weise reaktivere und sterisch weniger anspruchsvolle aktive Kettenenden zu erhalten. Mit diesem Vorgehen konnten Fetters und Morton[63] in Cyclohexan mit Tetrachlorsilan eine nahezu quantitative Kopplung erzielen (Abbildung 26).

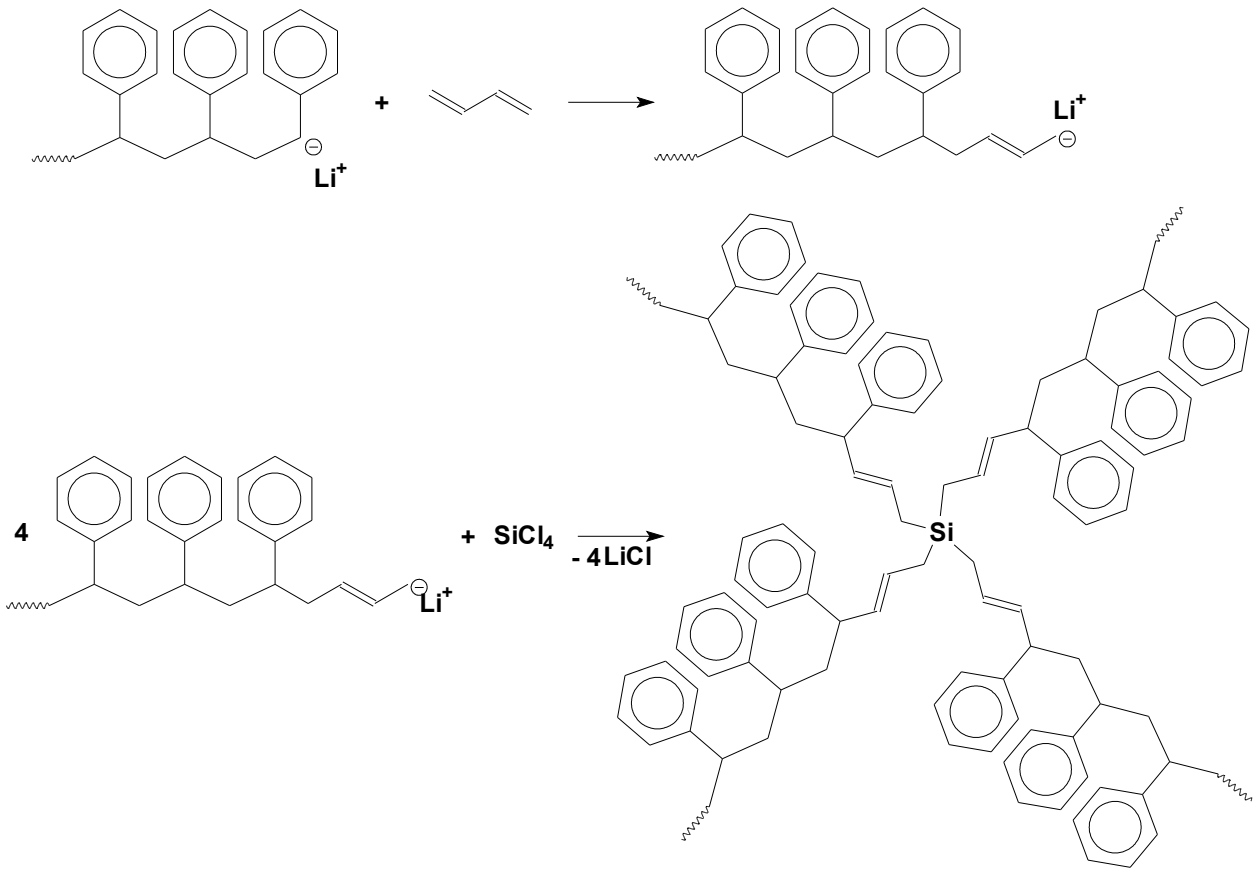


Abbildung 26: Endcapping von Polystyryllithium mit Butadien und anschließende Kopplung mit Tetrachlorsilan

Die zweite Methode ist die Vergrößerung des Abstands zwischen den funktionellen Gruppen am Kopplungsreagenz, um so die sterische Abschirmung des Reaktionszentrums durch die dort bereits angelagerten Arme zu verringern. Roovers und Bywater[64] konnten auf diesem Weg mit 1,2-Bis (methyldichlorosilyl)ethan (Abbildung 27) zunächst in einer spontanen Reaktion die Kopplung zweier Polystyrolketten und nach 8 bis 24 h die Addition des dritten Arms beobachten. Für die Anlagerung des vierten Arms bedarf es – in Abhängigkeit von der Molmasse der Arme – zwischen vier Tagen und zwei Wochen bei 48 °C. Dann erhält man ein Produkt aus 85 % 4-Arm und 15 % 3-Arm-Sternpolymer.

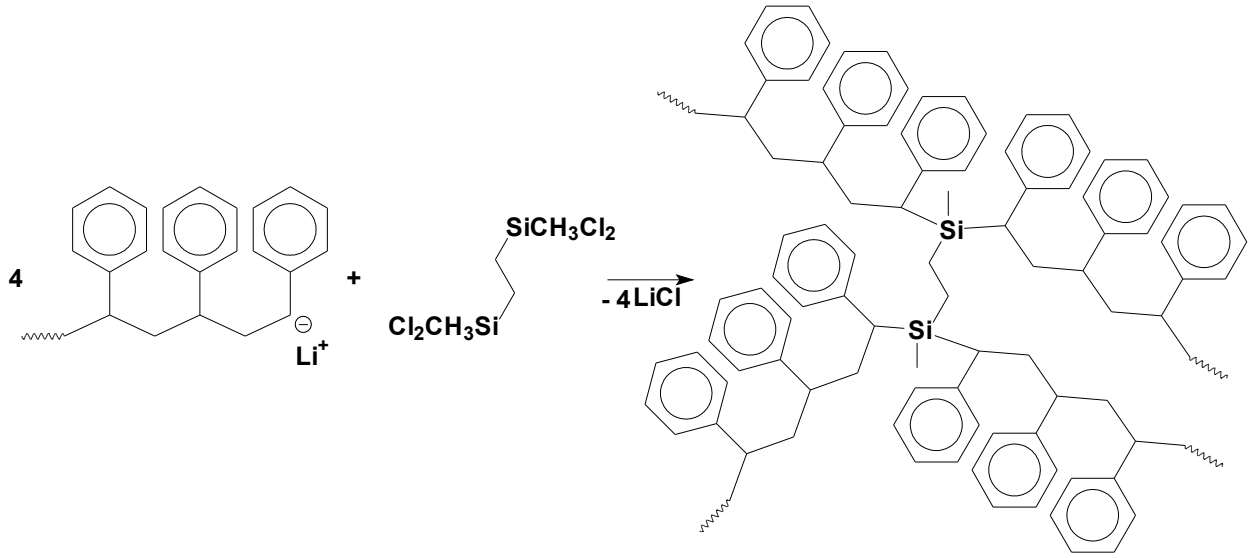


Abbildung 27: Kopplung von Polystyryllithium mit 1,2-Bis(methyldichlorosilyl)ethan

Findet dagegen am Polystyrylanion ein End-Capping mit drei Einheiten Isopren statt, ergeben sich nach weniger als 3 h bei 30 °C das dreiarmige und nach ein bis zwei Tagen das vierarmige Produkt mit einer Ausbeute von 100 %.

In der Regel wird die aktive Spezies im 1,2-1,8fachen Überschuss zum Kopplungsreagenz eingesetzt. So muss das resultierende Produkt mindestens einmal fraktioniert werden, um das gewünschte sternförmige Polymer mit einer engen Molekulargewichtsverteilung rein zu erhalten[63]. Eine Auswahl von verschiedenen weiteren Kopplungsreagenzien ist in Abbildung 28 zu sehen.

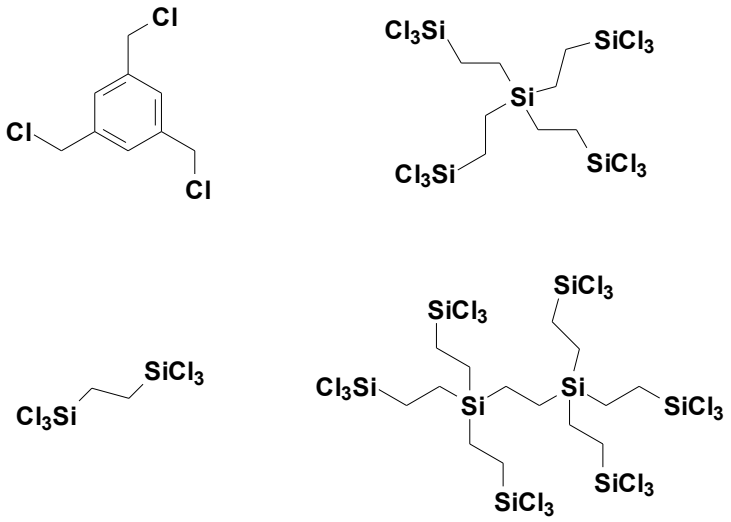


Abbildung 28: Häufig verwendete Kopplungsreagenzien zur Synthese von Sternpolymeren[59]

Bisher konnten Sternpolymere auf Basis von Polybutadien durch die Kopplung von Carbosilan-Dendrimeren mit bis zu 64 Dichlormethylsilangruppen in THF hergestellt werden[65]. Diese wurden innerhalb von acht Wochen vollständig zu einem sternförmigen Polymer mit 128 Armen umgesetzt. Die als Koppler verwendeten Dendrimere wurden ausgehend von Tetravinylsilan durch Anlagerung von Dichlormethylsilan hergestellt. Um die nächste Generation aufbauen zu können, wurde anschließend Vinylmagnesiumbromid addiert[66]. Auf diese Weise ergibt sich bei dieser Methode die Zahl der vorhandenen funktionellen Gruppen zu $4^{(Generation+1)}$.

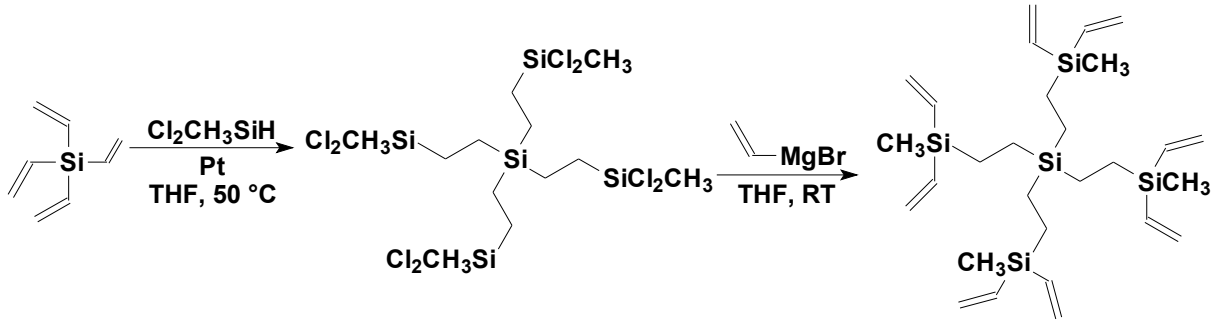


Abbildung 29: Aufbau von Carbosilan-Dendrimeren mit endständigen Dichlormethylsilangruppen

Die zweite Möglichkeit, lebende Polymerketten nach der Arm-first-Methode zu einem Stern zu verbinden, beruht auf der Zugabe eines Vernetzers[67], wie er in Abbildung 30 schematisch dargestellt ist. Bisher wurden für diesen Fall Divinylbenzol (DVB) und Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) erfolgreich verwendet. Diese verfügen beide über zwei anionisch polymerisierbare Vinylgruppen.

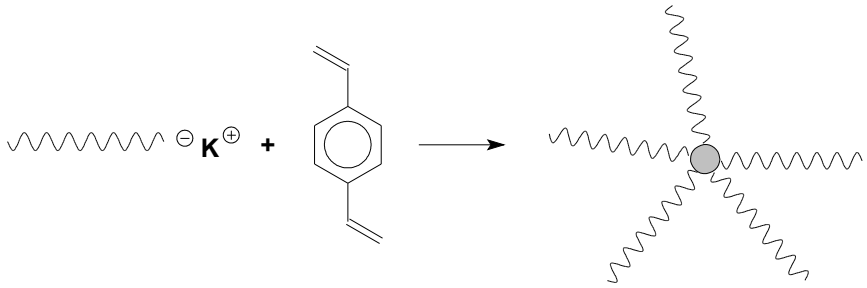


Abbildung 30: Prinzip der Synthese von Sternpolymeren durch Zugabe von Divinylbenzol als Vernetzer zur Lösung der lebenden Armketten

Die Reaktion lässt sich in verschiedene Schritte unterteilen. Zunächst erfolgt die Anlagerung eines DVB-Moleküls an dem wachsenden Armterminus:

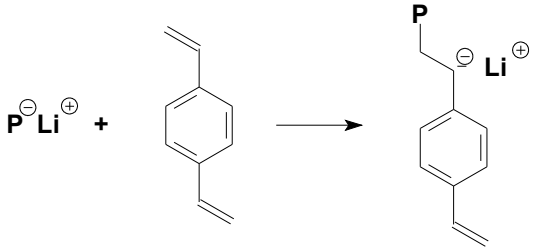


Abbildung 31: Addition von DVB an Polystyryllithium

Danach laufen die Blockcopolymerisation von Divinylbenzol (Abbildung 32) und die Anlagerung von Polystyryllithium an die verbliebenen Doppelbindungen des Polydivinylbenzol-Segmentes am Armende (Abbildung 33), die zur Zusammenlagerung der Arme führt, gleichzeitig ab:

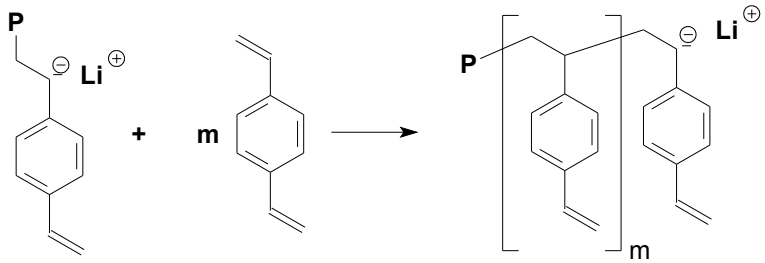


Abbildung 32: Blockcopolymerisation von DVB

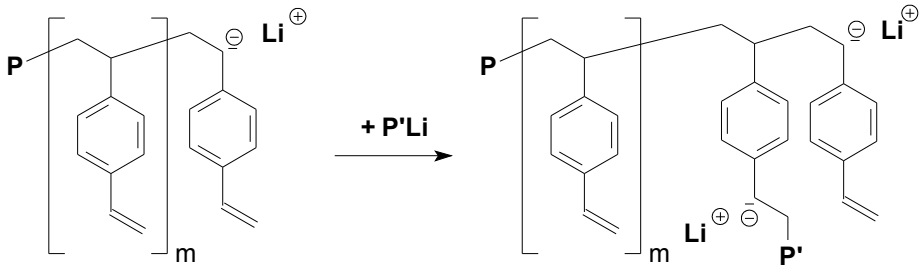


Abbildung 33: Addition von Polystyryllithium an die verbliebenen Doppelbindungen der Polydivinybenzol-Endsegmente

Aufgrund des Reaktionsschemas in Abbildung 33 können theoretisch x Moleküle DVB (x+1) Polymerketten verknüpfen[68]. Tatsächlich ist die Reaktion deutlich komplexer, weil die Reaktivität der lebenden Kettenenden (zum Beispiel Polybutadienyllithium oder Polystyryllithium) in das Ergebnis einfließt. Auch das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit der Anlagerung des Divinylbenzols und der Polymerisationsgeschwindigkeit des Divinylbenzols spielt eine wichtige Rolle.

Worsfold[69] hat die Geschwindigkeitskonstanten für die Anlagerung von *p*-Divinylbenzol an Polystyryllithium (Abbildung 31) gemessen und festgestellt, dass sie um den Faktor 10,6 größer ist als die Polymerisationsgeschwindigkeit von Styrol selbst und etwa in der gleichen Größenordnung wie die Wachstumsgeschwindigkeit von DVB (Abbildung 32) liegt. Zudem sind die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionsschritte der Addition von DVB an Polystyryllithium (Abbildung 31) und der Blockcopolymerisation von DVB (Abbildung 32) ungefähr 10 mal größer als die Geschwindigkeitskonstante der Addition von Polystyryllithium an die verbliebenen Doppelbindungen des Poly (divinylbenzols) (Abbildung 33).

Generell ist festgestellt worden, dass sich die Zahl der Arme pro Sternpolymer mit steigendem Verhältnis von Divinylbenzol und Polystyryllithium (R=[DVB]:[PSLi]) vergrößert. Die größten gefundenen Armzahlen ergeben sich bei R=7 mit einer durchschnittlichen Armzahl von 16,8[70].

Ein weiterer Vorteil der Verwendung von Vernetzern bei der Arm-first-Methode sind die im Kern aktiv bleibenden Carbanionen, die geeignet sind, die Polymerisation eines anderen Monomers zu initiieren. Auf diese Weise gelingt durch Kombination der Arm-first- mit der Core-first-Methode auch die Synthese von sternförmigen Polymeren, deren Arme aus unterschiedlichen Monomeren bestehen. Solche Architekturen werden Miktoarm-Sternpolymere genannt.

Der entscheidende Vorteil bei der Verwendung definierter Kopplungsreagenzien liegt andererseits in der Herstellung eines sternförmigen Polymers mit einer definierten Armzahl. Der Einsatz von Vernetzern hat demgegenüber den Nachteil, dass die entstehenden Sternpolymere zumeist sehr unterschiedliche Armzahlen haben. Daraus resultiert eine breite Molekulargewichtsverteilung oder eine aufwändige Trennung nach der Zahl der Arme.

2.3.2.2 Core-first-Methode

Bei der Core-first-Methode wird zunächst mit einem Vernetzer wie zum Beispiel DVB der stark verzweigte Kern hergestellt. Dieser kann als multifunktioneller Initiator angesehen werden (siehe Abbildung 34). Von diesem ausgehend werden dann die Arme aufpolymerisiert.

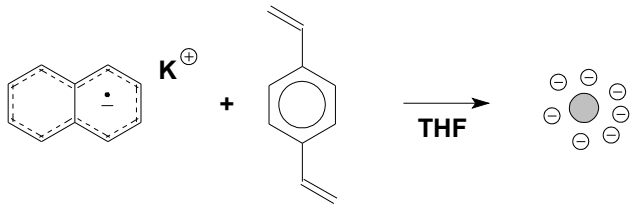


Abbildung 34: Reakionsschema zur Synthese des Kerns eines Sternpolymers mit der Core-first-Methode[71]

Wird anstelle einer Naphthyl-Kalium-Verbindung Butyllithium als Initiator eingesetzt (siehe Abbildung 35), entsteht ein multifunktioneller Initiator, der eine Tendenz zur Assoziation und zur Ausbildung von Gel-Partikeln aufweist[59]. Dies ergibt sich vermutlich aus der Natur der Carbanion-Lithium-Bindung, deren Eigenschaften weiter oben bereits beschrieben wurden und die insbesondere zur Bildung von Assoziaten führt. Allerdings vermindert die Tendenz, sowohl Gel-Partikel als auch Assoziate auszubilden, aufgrund der verringerten Löslichkeit die Möglichkeit, dass jedes Carbanion das Wachstum eines Arms initiiert. Da der Charakter der Bindung zwischen Kalium und einem Carbanion deutlich ionischer ist, tritt dort die Neigung zur Bildung von Assoziaten nicht derart ausgeprägt auf.

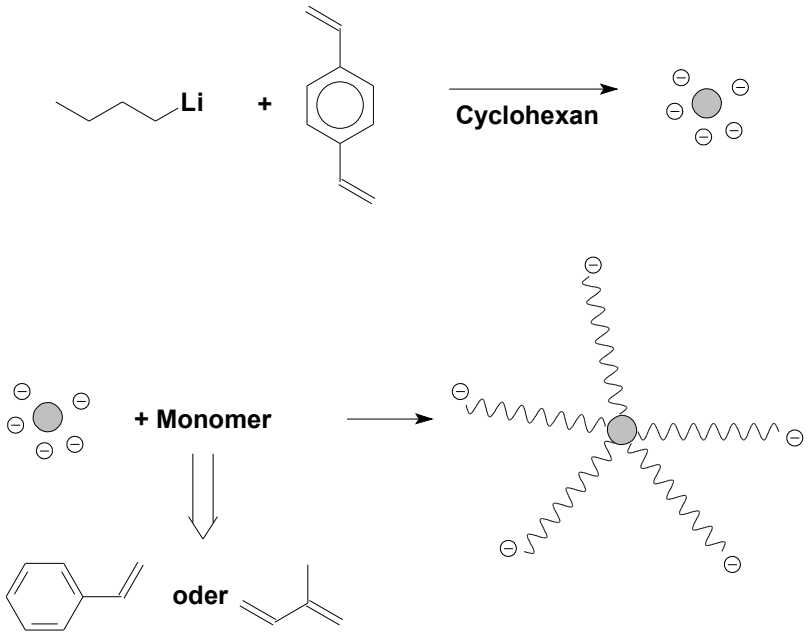


Abbildung 35: Schematischer Verlauf der Core-first-Methode: Synthese des Kerns durch Polymerisation von DVB mit BuLi und anschließendem Wachstum der Arme aus Polystyrol beziehungsweise Polybutadien durch Zugabe des jeweiligen Monomers[72]

Ein weiteres Problem bei der Verwendung von Butyllithium anstelle von Naphthylkalium bei der Synthese des multifunktionellen Kerns ist, dass nicht alle Doppelbindungen im Kern abreagieren.

Dies kann, falls sich die Doppelbindungen in der Nähe der Kernoberfläche befinden, dazu führen, dass sich die Arme eines Kerns mit einem anderen Kern verbinden, woraus die Bildung eines Netzwerks resultieren würde.

Eine wichtige Richtgröße für die Kontrolle der Core-first-Methode ist das Verhältnis der Konzentrationen von Vernetzer zu Initiator ([DVB]:[I_0]). Dieser Wert muss zwischen 0,5 und 3 liegen, damit sich bei der Initiierung von Divinylbenzol mit Naphthylkalium keine Mikrogele bilden[71]. Allerdings kann die Anzahl der Arme pro Stern mithilfe dieser Größe nicht vorhergesagt werden. Im Allgemeinen sind sie indes deutlich geringer als bei der Arm-first-Methode.

3 Problemstellung

Der kommerzielle Einsatz der anionischen Polymerisation beschränkt sich bisher auf die Herstellung einiger weniger Spezialpolymere. In weiten Bereichen wird sie allerdings in der Grundlagenforschung zur Synthese definierter Polymerarchitekturen verwendet. Das weitgehende Fehlen der anionischen Polymerisation in der Technik liegt unter anderem an der Notwendigkeit, oft in stark verdünnter Lösung, mit extrem reinen Edukten und bei sehr tiefen Temperaturen zu arbeiten. Alle drei Aspekte sprechen gegen einen großtechnischen Einsatz, könnten aber mit der retardierten anionischen Polymerisation zumindest für bestimmte Monomere zu umgehen sein. Folgerichtig ist die Anwendung der retardierten anionischen Polymerisation bei Temperaturen von 60-120 °C mit einem Initiatorsystem bestehend aus *s*-Butyllithium und *n,s*-Dibutylmagnesium (*n,s*-DBM) im Batch sowohl in Lösung als auch in Masse für die Monomere Styrol und Butadien bereits intensiv untersucht worden[32, 33, 73].

Da *n,*s-Dibutylmagnesium kommerziell nicht verfügbar ist, wohl aber das *n,n*-Derivat, bestand ein Ziel dieser Arbeit darin, die Eignung des Initiatorsystems *n,n*-Dibutylmagnesium/*s*-Butyllithium für die retardierte anionische Polymerisation zu überprüfen. Im Anschluss daran war das Potenzial der kontinuierlichen retardierten anionischen Massepolymerisation als solche für technische Einsatzzwecke zu untersuchen. Dazu wurde von einer Miniplant-Anlage ausgegangen, die zusammen mit der Firma BASF AG konzipiert worden war. Mit dieser sollte ein vollständiger Umsatz des Styrols erreicht und so auf jegliche Aufarbeitung des erhaltenen Polymers verzichtet werden können. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte das Kernstück dieser Miniplant-Anlage, ein Kreislaufreaktor, entwickelt und validiert werden. Aufgabe dieses Reaktors war die stabile Reaktionsführung der retardierten anionischen Massepolymerisation von Styrol bis zu einem Umsatz von etwa 80 %.

Zusätzlich sollte die Eignung der retardierten anionischen Polymerisation zur Herstellung von Blockcopolymeren und anderen komplexen Polymerarchitekturen orientierend untersucht werden. In diesem Zusammenhang war auch die Charakterisierung der erhaltenen Produkte mit flüssigchromatographischen Methoden von Bedeutung, um einen möglichst genauen Aufschluss über die Konstitution der gebildeten der Polymere zu erzielen.

4 Strategie zur Problemlösung

Zur Lösung der mehrschichtigen Problemstellung dieser Arbeit müsste zunächst, ausgehend von dem Gesamtkonzept der Miniplant-Anlage, der Aufbau des Kreislaufreaktors und einer Eduktzuführung erfolgen. Dabei war besonders für die Monomer- und Initiatordosierung ein Design zu finden, das eine konstante und schwankungsfreie Förderung der Komponenten sicherstellte. Dies hatte Hand in Hand zu gehen mit der Diskussion und Auswahl der für die Anlage zu verwendenden Bauteile.

Im nächsten Schritt war zu überprüfen, ob sich auch das vorgeschlagene Initiatorsystem – bestehend aus *n,n*-Dibutylmagnesium und *s*-Butyllithium – für die retardierte anionische Massepolymerisation von Styrol überhaupt eignet. Aus diesem Grund sollte die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante dieses Systems ermittelt und mit der des bereits veröffentlichten Initiatorsystems[32,33] – bestehend aus *n,s*-Dibutylmagnesium und *s*-Butyllithium – verglichen werden.

Anschließend galt es, den auf Basis des Miniplant-Konzepts entwickelten Kreislaufreaktor auf seine Charakteristik und Leistungsfähigkeit hin experimentell zu überprüfen. Dabei waren sowohl der Aufbau des Kreislaufreaktors als auch die Eduktzusammensetzung und -zufuhr entsprechend der in den Vorversuchen ermittelten Ergebnisse zu optimieren. In diesem Zusammenhang sollten insbesondere der Untersuchung der Grenzbereiche des retardierenden Systems und der Anpassung der Reaktionsführung auf die apparativen Gegebenheiten verstärkte Aufmerksamkeit beigemessen werden. Dies ergab sich in erster Linie aus der Notwendigkeit, schlussendlich einen Parameterbereich definieren zu können, in dem ein stabiler kontinuierlicher Betrieb der Anlage möglich sein sollte.

Nach erfolgreicher Bewältigung dieser Aufgaben sollte versucht werden, die retardierte anionische Polymerisation dahingehend weiter zu entwickeln, dass sie auch für die Durchführung einer Blockcopolymerisation unter durchweg milderen Reaktionsbedingungen, als sie sonst in der anionischen Polymerisation üblich sind, geeignet wird. Für die Synthese des neben dem Polystyrol nun zusätzlich einzuführenden zweiten Blocksegments sollte 2-Vinylpyridin zum Einsatz kommen. Ausgehend von einer erfolgreichen Durchführung der Blockcopolymerisation sollte schließlich ein Zugang zur gezielten Synthese von verzweigten Polymerstrukturen gesucht werden. Dabei wurde der Schwerpunkt auf eine Vernetzer-Strategie basierend auf der Arm-first-Methode gelegt.

5 Methoden

Zur Untersuchung der durch anionische Polymerisation erhaltenen Produkte bedarf es einer Analytik, die Ergebnisse liefert, die nicht nur zeigen, ob das Produkt den erwarteten Spezifikationen entspricht, sondern zudem Rückschlüsse auf die Prozesse im Reaktor zulässt. Dies ist insbesondere für die Optimierung des Kreislaufreaktors erforderlich. Des Weiteren muss für die Beantwortung der oben formulierten Fragestellungen eine effektive Umsatzbestimmung durchgeführt werden. Aus diesem Grund kamen in dieser Arbeit eine Reihe von Methoden zur flüssigchromatographischen Charakterisierung und zur Umsatzbestimmung zum Einsatz. Diese sollen in diesem Kapitel kurz vorgestellt werden.

5.1 Charakterisierung der Polymere durch Chromatographie

Die wichtigsten der verwendeten flüssigchromatographischen Methoden waren die Größenausschlusschromatographie und die Adsorptionschromatographie.

5.1.1 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC), auch Größenausschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatography, SEC) genannt, ermöglicht es, die Molekulargewichtsverteilung eines Polymers[74,75,76] zu untersuchen.

Die GPC-Säulenfüllung – die stationäre Phase – besteht aus vernetztem, makroporösem Gel. Dabei handelt es sich meistens um Polystyrol, Dextran, Polyacrylamid oder Silicagel. In die durch die Porosität gegebenen kapillaren Hohlräume unterschiedlicher Größe diffundieren die Polymermoleküle gemäß ihrer hydrodynamischen Volumina, die in einem stoffspezifischen Zusammenhang mit ihrer Größe stehen, und werden so aufgrund der für die verschieden großen Polymerknäuel unterschiedlich großen zugänglichen Säulenvolumina nach ihrem hydrodynamischen Volumen getrennt. Dabei müssen Adsorptionsprozesse oder Überladung der Säule durch eine zu hohe aufgegebene Polymermenge ausgeschlossen werden. Im Gegensatz zur High Performance Liquid Chromatography (HPLC) eluieren bei der GPC somit große Polymermoleküle vor den kleinen. Wie aus dem Gesagten deutlich wird, handelt es sich bei der GPC um eine typische Relativmethode. Für

Aussagen zum Molekulargewicht des Analyten bedarf es somit einer vorherigen Kalibrierung. Diese erfolgt durch die Erstellung einer Kalibrationskurve mittels engverteilter Polymerstandards, deren Molekulargewicht durch Absolutmethoden wie zum Beispiel Osmometrie oder Lichtstreuung bestimmt wurde. Mithilfe dieser Kalibrationskurve kann dann einem für eine Substanz mit unbekannter Molekulargewichtsverteilung gemessenen Elutionsvolumen (V_e) ein Molekulargewicht und damit auch ein Polymerisationsgrad zugeordnet werden. Da das hydrodynamische Volumen als Funktion der Molmasse in einem bestimmten Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur eine polymerspezifische Größe ist, muss für jede Polymerart beziehungsweise jede Polymertopologie eine eigene Kalibrationskurve erstellt werden. Die Beziehung zwischen Elutionsvolumen und Molekulargewicht verläuft in der Regel über weite Bereiche linear und kann durch polynome Funktionen angenähert werden.

Zur Kompensation störender Einflüsse auf die GPC-Messung, wie beispielsweise Quell- oder Schrumpfungserscheinungen des Säulenmaterials oder Veränderungen in der Lösungsmittelqualität, wird der Analyt-Lösung Toluol als interner Standard zugesetzt. Damit läßt sich eine Korrektur des gemessenen Elutionsvolumens wie folgt erreichen:

$$V_{e,korr} = V_{e,\exp} \cdot \frac{V_{e,S(eich)}}{V_{e,S(\exp)}} \qquad \text{Gleichung 9}$$

Aus dem Elugramm, das man nach chromatographischer Trennung eines Polymers und Detektion der Elutionskurven beispielsweise mittels eines UV/Vis- oder RI-Detektors erhält, werden mittels Streifenmethode die Molekulargewichtsverteilung und die Molekulargewichtsmittelwerte M_n und M_w (beziehungsweise die mittleren Polymerisationsgrade P_n und P_w) berechnet. Die differentielle Massenverteilung der Polymerisationsgrade w(P) ist definiert als

$$w(P) = \frac{dm}{dP} \qquad \text{Gleichung 10}$$

mit $\frac{dm}{dP}$ als dem Massenanteil der Polymere des Polymerisationsgrades zwischen P und P+dP. Multiplikation mit $\frac{dV_e}{dV_e}$ ergibt

$$w(P) = \frac{dm}{dV_e} \cdot \frac{dV_e}{dP} \qquad \text{Gleichung 11}$$

Die Konzentration des Polymeren $\frac{dm}{dV_e}$ ist proportional zum Messsignal des RI-Detektors RI(V_e):

$$\frac{d\,m}{d\,V_e} = RI(V_e)$$ Gleichung 12

Der Term $\frac{dV_e}{dP}$ ergibt sich aus der Steigung B der Kalibrationskurven am Punkt V_e:

$$B(V_e) = \frac{d\,lnP}{d\,V_e} = \frac{1}{P}(V_e)\cdot\frac{dP}{d\,V_e}$$ Gleichung 13

Durch Einsetzen von Gleichung in Gleichung ergibt sich die differentielle Massenverteilung

$$w(P) = \frac{RI(V_e)}{P(V_e)\cdot B(V_e)}$$ Gleichung 14

deren i-te Momente

$$\mu_i = \int_0^\infty P^i\cdot w(P)\,dP$$ Gleichung 15

dann die Mittelwerte der Polymerisationsgrade

$$P_n = \frac{\mu_0}{\mu_{-1}} \text{ und } P_w = \frac{\mu_1}{\mu_0}$$ Gleichung 16

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

$$D = \frac{P_w}{P_n} = U + 1$$ Gleichung 17

wobei im folgenden lediglich die Polydispersität D verwendet wird.

Im Laufe der Arbeit wurden zwei verschiedene GPC-Anlagen verwendet, die im Folgenden kurz vorgestellt werden. Eine gesonderte Anlage war insbesondere für die Charakterisierung der Proben mit Poly(2-vinylpyridin)-Segmenten erforderlich. Diese eluierten bei Verwendung von reinem THF als mobiler Phase nur sehr langsam von der stationären Phase. Für diese Proben wurde daher als mobile Phase THF:Triethylamin im Verhältnis 99,5:0,5 v/v eingesetzt. Die Probenlösungen hatten unabhängig von der verwendeten mobilen Phase eine Konzentration von 3 g/l und enthielten 0,0015 % Toluol als internem Standard.

Zur Messung der kontinuierlich hergestellten und der mit 2-Vinylpyridin gekoppelten Polystyrol-proben wurde Messanlage 1 mit einem universellen Säulensatz und THF als mobiler Phase

verwendet. Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte mithilfe einer mit Polystyrolstandards erstellten Kalibrationskurve. Die mobile Phase wurde mit einer Waters 515 HPLC-Pumpe und einem Fluss von 1 ml/min gefördert. Mit einem Thermoquest AS 100 Autosampler wurden 100 µl Probenlösung injiziert. Der Säulensatz bestand aus jeweils einer Säule PL Gel Mixed-B, PL Gel Mixed-C und PL Gel Mixed-D. Zur Detektion der eluierenden Stoffe wurden ein Waters UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 254 nm, sowie ein Waters RI-Detektor verwendet.

Die Charakterisierung der Proben mit Poly(2-vinylpyridin)-Blöcken zur Bestimmung von Molekulargewichten und von Molekulargewichtsverteilungen erfolgte mit Messanlage 2 des Modells Agilent 1100, in die eine Säule des Fabrikats PSS SDV linear 5µ eingebaut war. Von der Probenlösung wurden 50 µl injiziert. Der Fluss betrug 1 ml/min. Die Auswertung der Messungen erfolgte hier ebenfalls durch Kalibrierung mit Polystyrolstandards.

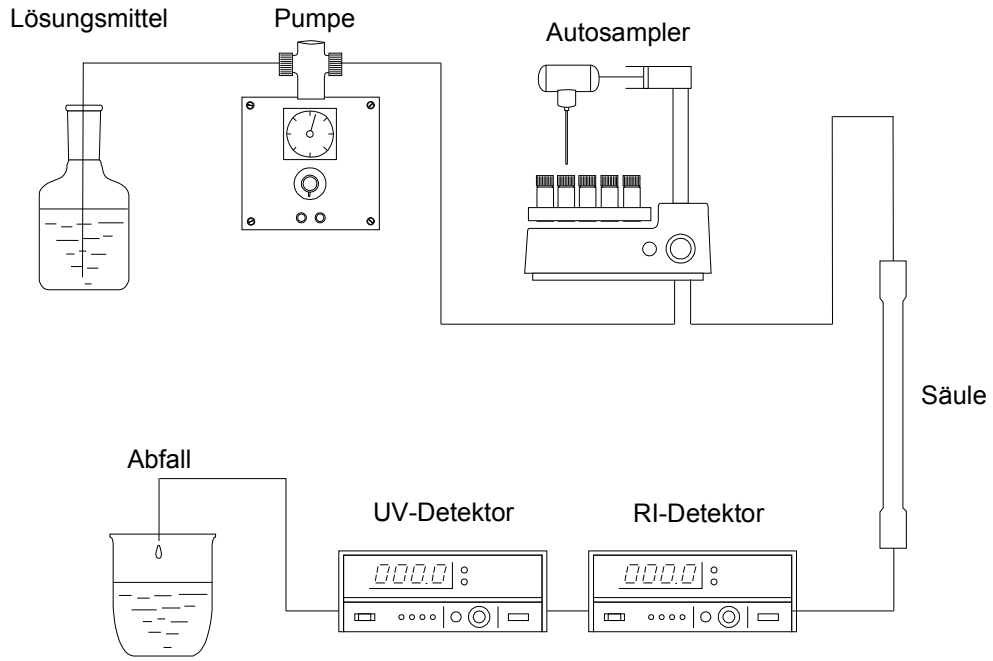


Abbildung 36: Schematischer Aufbau einer GPC-Anlage

5.1.2 Adsorptionschromatographie

Im Gegensatz zur GPC, in der die Auftrennung nach hydrodynamischem Volumen erfolgt, wird bei der HPLC nach dem chemischen Aufbau des Polymers getrennt. Dies erfolgt durch Adsorption am Säulenmaterial. Je größer ein Polymer ist, desto mehr Segmente enthält es, die Wechselwirkungen

mit der Säulenfüllung eingehen. Größere Polymere eluieren demnach später als kleine. Damit ergibt sich bei der HPLC als für die Trennung verantwortliche Größe die Enthalpie (ΔH), während bei der GPC die Entropie (ΔS) wirkt, indem sich die Polymerknäuel gegen eine übermäßige Deformation aus ihrer Irrflug-Gestalt wehren.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$ Gleichung 18

Sorgt man durch die geeignete Wahl von stationärer Phase, also dem Säulenmaterial, und dem Lösungsmittel beziehungsweise Lösungsmittelgemisch dafür, dass sich die entropischen und enthalpischen Beiträge bei einer bestimmten Temperatur T gegenseitig gerade aufheben, dann hat man den LACCC-Modus (Liquid Adsorption Chromatography Under Critical Conditions) erreicht. Man spricht hier auch von den kritischen Bedingungen oder dem kritischen Punkt der Adsorption. Das gesamte Polymer eluiert nun unabhängig vom Molekulargewicht beim gleichen Elutionsvolumen. Die unten dargestellte Grafik verdeutlicht die Abhängigkeit der drei Trennmodi von Elutionsvolumen und Molekulargewicht des analysierten Polymers.

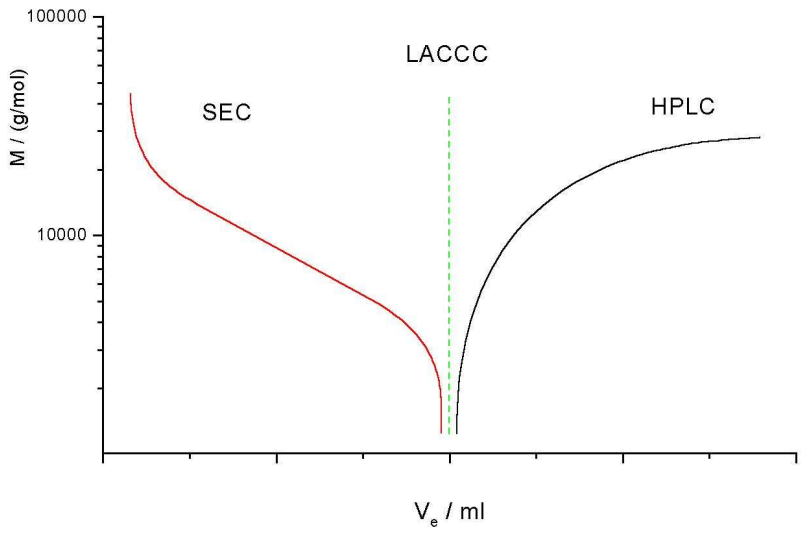


Abbildung 37: Trennmodi in der Flüssigchromatographie von Polymeren

Unter den LACCC-Bedingungen spricht das Trennverfahren sehr spezifisch auf die feinen Unterschiede in den Polymerketten an, zum Beispiel auf Endgruppen oder Defekte in den Makromolekülen. Der große Einfluss des chemischen Aufbaus der Probe auf das Trennergebnis der HPLC lässt sich noch besser zur Charakterisierung ausnutzen, indem man, während sich die Probe auf der

Säule befindet, durch Veränderung der Zusammensetzung der mobilen Phase – also des Lösungsmittels – weiteren Einfluss auf die Wechselwirkungs-Intensität zwischen Saülenmaterial und Analyt ausübt. Dadurch ist zum Beispiel die Trennung linearer Polymerer von verzweigten möglich. Man spricht dann von Gradienten-HPLC. Diese wurde in der vorliegenden Arbeit zur Auftrennung sternförmiger Polymerer nach Armzahl verwendet.

Die HPLC-Anlage war analog der in Abbildung 36 gezeigten aufgebaut. Das Lösungsmittel wurde von einer Shimadzu LC-10A HPLC-Gradientenpumpe mit 1 ml/min gefördert. 20 µl Probenlösung wurden mit einem Autosampler des Fabrikats TSP AS100 injiziert und in einer Reversed-Phased-Säule PL RP300-C18 getrennt. Die Signale wurden mit einem Knauer UV/Vis Filter-Photometer und einem Alltech 500 ELSD-Detektor aufgenommen.

Als Lösungsmittel kamen das Lösungsmittelgemisch A, zusammengesetzt aus THF und Acetonitril 35:65 w/w sowie Gemisch B aus THF und Acetonitril (52:48 w/w) zum Einsatz. Der verwendete Gradient ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Zusammensetzung der mobilen Phase zur Trennung nach Armzahl

t* / *min	***A* %**	***B* %**
0	100	0
3	50	50
10	20	80
17	0	100

Die Auswertung erfolgte mit der Software PSS WinGPC in der Version 6.2 der Firma PSS Polymer Standard Services.

5.1.3 Computerunterstützte Separation überlagerter Signale

Es besteht die Möglichkeit, dass zwei oder mehr verschiedene Substanzen durch die verwendeten chromatographischen Methoden nicht vollständig voneinander getrennt werden. In einem solchen Fall erhält man von den Substanzen sich überlagernde Detektor-Signale. Um die genauen Anteile der jeweiligen Substanz am Gesamtprodukt zu bestimmen, müssen die Elutionskurven voneinander separiert werden. In dieser Arbeit wird zu diesem Zweck die Software Origin in Version 6.0 der

Firma Microcal verwendet. Werden die schlecht getrennten Elutionskurven als überlagerte Gauß-Verteilungen angesehen, erlaubt die Programmfunktion „Analyse“ / „Fit überlagerte Impulse“ / “Gauß“ (Vgl. Abbildung 38) die automatische Berechnung der Fläche und der Form der einzelnen überlagerten Verteilungskurven.

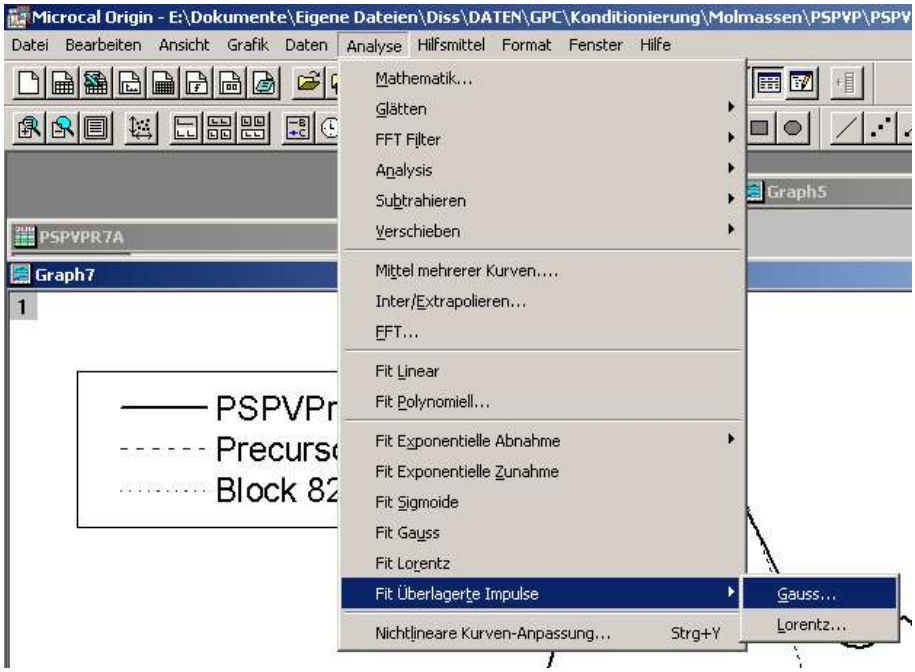


Abbildung 38: Auswahl der Funktion zur Trennung überlagerter Signale in Microcal Origin 6

Nach der Berechnung gibt das Programm neben den getrennten Signalen auch deren Fläche und den statistischen Fehler aus. Bei der Interpretation des so erhaltenen Ergebnisses wird ausgenutzt, dass die Intensität des Signals des RI-Detektors direkt proportional zur Menge des detektierten Stoffes ist. Auf diese Weise ergeben die Verhältnisse der Teilflächen der numerisch getrennten Peaks zur Gesamtfläche im Rahmen der Fehlergrenzen die anteiligen Mengen von zum Beispiel Precursor und Blockcopolymer. Die Fehler ergeben sich zum einen aus dem Messfehler der GPC (ca. 10 %[77]) und zum anderen aus dem durch die Software ermittelten statistischen Fehler, der aus der Trennung der Signale resultiert und in allen in dieser Arbeit vorgestellten Fällen kleiner als 10 % war.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass dieses Verfahren nur funktioniert, wenn die Stoffe chemisch ähnlich sind, also bei Verwendung des RI-Detektors ähnliche Brechungsinkremente aufweisen. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Methode zur Trennung von Polystyrol und Polystyrol-*b*-Poly (2-vinylpyridin) eingesetzt. Einen Richtwert für die hinreichende Ähnlichkeit der betrachteten Komponenten liefern die Brechungsindizes der jeweiligen Monomere. So ist bei Styrol n_D^{20}=1,547 und bei 2-Vinylpyridin n_D^{20}=1,549.[78] Folglich kann davon ausgegangen werden, dass die

Brechungsinkremente der Substanzen hinreichend ähnlich sind, um das Verfahren hier anzuwenden.

5.2 Bestimmung des Monomerumsatzes

5.2.1 Polymerisation von Styrol

Bei den Versuchen zur kontinuierlichen Massepolymerisation von Styrol wurden die Umsätze entweder gravimetrisch ermittelt, indem die entnommene Probe vor und nach dem Trocknen im Vakuum gewogen wurde, oder mittels ^{1}H-NMR, wobei eine Probe direkt vom Austrag der Anlage ohne weitere Aufarbeitung in *deutero*-Chloroform oder *deutero*-Methylenchlorid aufgenommen wurde. Auch bei den diskontinuierlichen kinetischen Untersuchungen der retardierten anionischen Polymerisation von Styrol wurden die Umsätze mittels ^{1}H-NMR bestimmt. Dazu wurden die getrockneten Proben in *deutero*-Chloroform aufgenommen und anschließend vermessen. Das Prinzip der Umsatzbestimmung beruht auf dem Vergleich der Signalintensitäten der Vinylprotonen am Monomer mit den Peaks der Protonen in der Hauptkette des Polystyrols (Vgl. Abbildung 39).

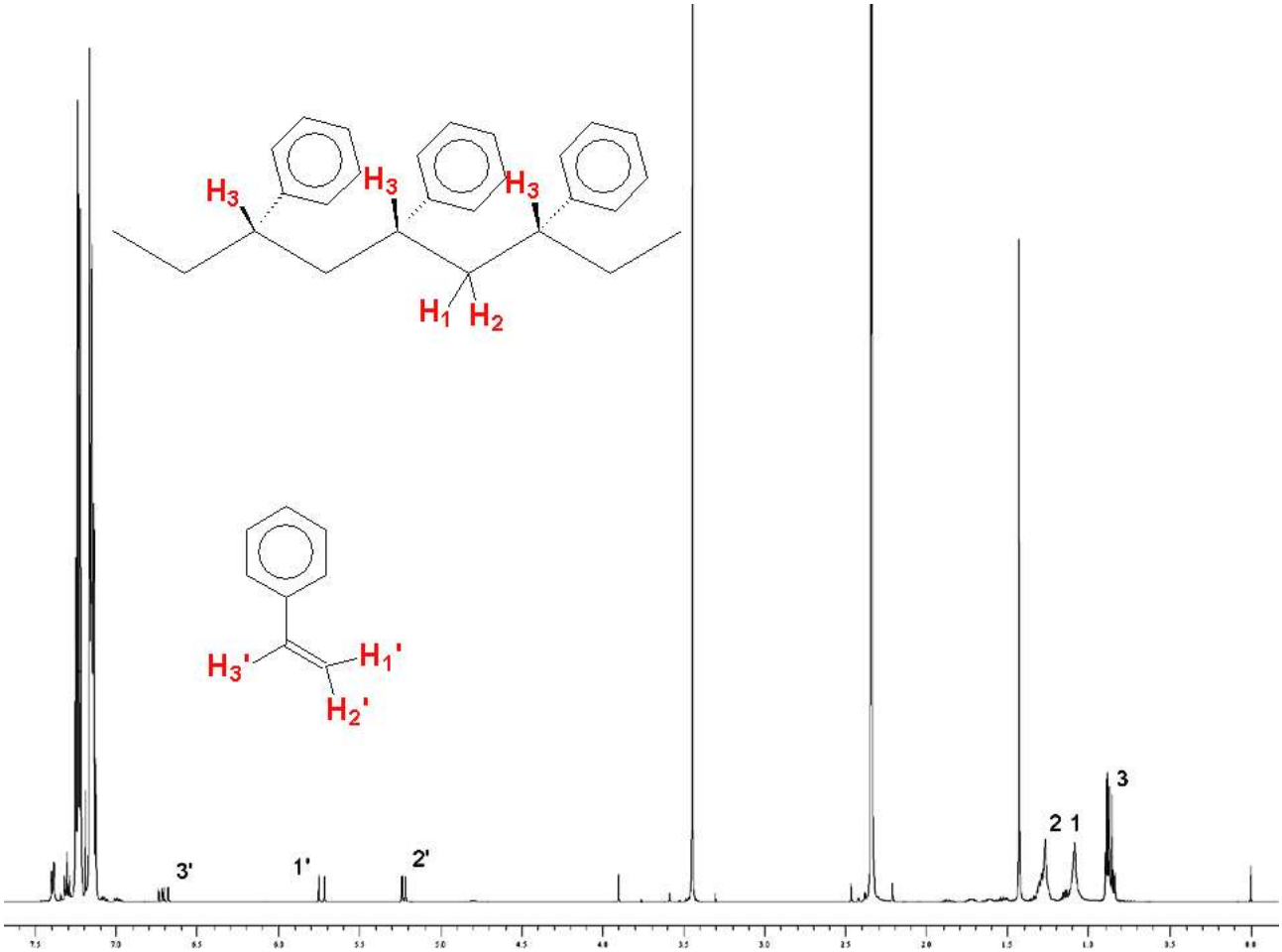


Abbildung 39: ^{1}H-NMR-Spektrum einer Polystyrolprobe mit Restmonomer, aufgenommen in deutero-Chloroform bei 25 °C

Der Umsatz X_P definiert sich aus dem Quotienten von Polymermenge ($I_{Polymer}$) zur eingesetzten Menge an Monomer (I_{ges}). Die Polymermenge ergibt sich aus der Summe der Signalflächen der Peaks bei δ = 1,28, δ = 1,10 und δ = 0,87 ppm. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die gebildete Summe drei Protonen einer in die Polymerkette eingebauten Monomereinheit entspricht. Der Wert wird somit durch drei dividiert, da für die Bestimmung des Restmonomergehalts ($I_{Monomer}$) lediglich das Signal eines Vinylprotons bei δ = 5,73 beziehungsweise δ = 5,22 ppm herangezogen wurde. Die Menge des eingesetzten Monomers ergibt sich aus der Summe der beiden Werte ($I_{Polymer}$+$I_{Monomer}$).

$$X_P = \frac{I_{Polymer}}{I_{ges}} = \frac{I_{Polymer}}{I_{Monomer} + I_{Polymer}} \qquad \text{Gleichung 19}$$

Weiter ist zu beachten, dass bei Verwendung von *deutero*-Methylenchlorid anstelle von *deutero*-Chloroform als Lösungsmittel die Absorption des nicht deuterierten Anteils des Lösungs-

mittels als zusätzlicher Peak mit $H_{2'}$ bei δ = 5,22 ppm überlagert. Dann kann ausschließlich das Integral des Signals von $H_{1'}$ zur Berechnung des Umsatzes verwendet werden.

5.2.2 Polymerisation von 2-Vinylpyridin

Bei kinetischen Untersuchungen zur Polymerisation von 2-Vinylpyridin im Batch wurden die Umsätze mit Hilfe der Gaschromatographie bestimmt. Zu diesem Zweck wurde dem Monomer Dodecan als interner Standard zugegeben. Vor Reaktionsbeginn wurde von diesem Gemisch eine Nullprobe genommen. Zusätzlich wurden im Verlauf der Reaktion Proben entnommen. Von jeder Probe wurden etwa 0,2 µl in einen Gaschromatographen Typ Fisons 8000 eingespritzt. Die Trennung wurde mit Wasserstoff als mobiler Phase und einer Kapillarsäule SPB (Supelco, Länge 30 m, Durchmesser: 0,53 mm, Filmdicke: 0,5 µm) als stationäre Phase erreicht. Dazu wurde ein Temperaturprogramm von 40°-120°C abgefahren. Als Detektor diente ein Flammenionisations-detektor (FID). Zur Aufzeichnung und Auswertung der Daten wurde die Software „Chrom-Card für Windows, Version 1.17β“ benutzt. Zur Gehaltsbestimmung wurden die entsprechenden Peak-flächen von Restmonomer (F_M) und internem Standard (F_S) ermittelt und ins Verhältnis gesetzt. Dabei entspricht der Quotient der zum Zeitpunkt t gemessenen Werte dem Gehalt G_t, während aus den Werten der Nullprobe G_0 ermittelt wird. Aus dem Verhältnis von G_t zu G_0 ergibt sich die Menge des Restmonomers (RM). Aus der Differenz zwischen Restmonomer und eins ergibt sich der Umsatz X_P.

$$X_P = 1 - RM = 1 - \frac{G_t}{G_0} = 1 - \frac{\left(\frac{F_M}{F_S}\right)_t}{\left(\frac{F_M}{F_S}\right)_0} \qquad \text{Gleichung 20}$$

Dabei steht X_p für den Umsatz, F_M und F_S für die Fläche des Monomer- bzw. Standardpeaks und der Index an den Klammern gibt an, ob es sich um die Peakflächen der Nullprobe oder der zum Zeitpunkt t der Reaktion entnommenen Probe handelt.

6 Apparative Voraussetzungen für die kontinuierliche anionische Polymerisation von Styrol

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten Apparaturen für die kontinuierliche anionische Polymerisation von Styrol vorgestellt. Bei der Miniplant-Anlage war – ausgehend von dem mit der Firma BASF AG geplanten Design der Gesamtanlage mit mehreren Reaktionsstufen – der Erstaufbau für den am Anfang stehenden Kreislaufreaktor zu entwickeln. Zunächst soll nun der Aufbau der Gesamtanlage beschrieben werden (vgl. Abbildung 40). Davon ausgehend wird im Anschluss der Wahl der verwendeten Komponenten besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

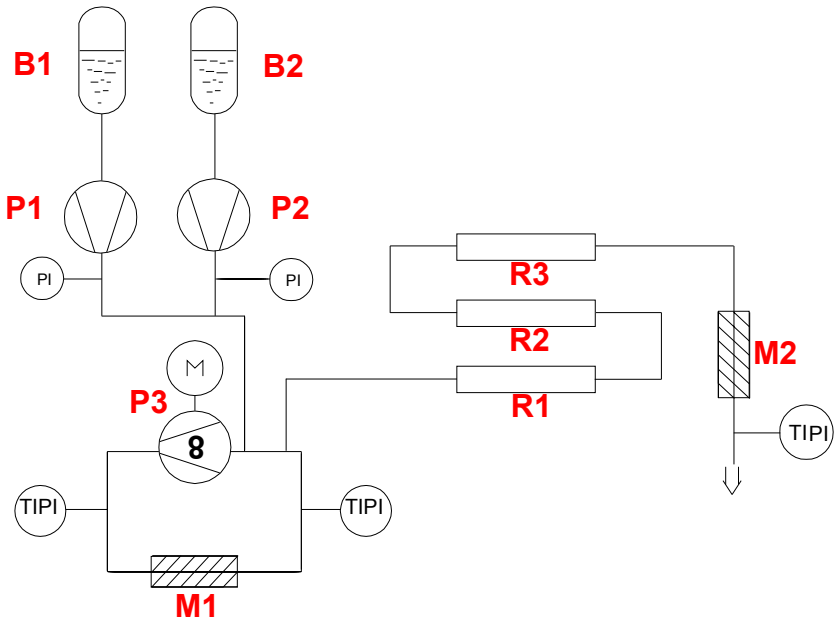


Abbildung 40: Entwurf der kompletten Miniplant-Anlage, bestehend aus der Eduktzuführung (Vorratsbehälter B1 & B2 und den Förderpumpen P1 & P2), dem Kreislaufreaktor (Zahnradpumpe P3 und statischer Mischer M1) und den anschließenden Rohrreaktorschüssen (Reaktoren R1-R3). Ein vor dem Austrag eingesetzter statischer Mischer M2 soll eine letzte Homogenisierung der Polymerschmelze bewirken.

Bei der Herstellung von Polystyrol unter Anwendung einer retardierten anionischen Massepolymerisation galt als eine Zielstellung, dass das Produkt der ersten Reaktionsstufe – also des Kreislaufreaktors bestehend aus der Zahnradpumpe P3 und dem statischen Mischer M1 (vgl. Abbildung 40) – nur noch 20 % Styrol enthalten sollte. Das Produkt kann somit nahezu als Schmelze betrachtet werden und muss wie eine solche in der Produktionsanlage weiter transportiert werden.

Da das Reaktionsmedium somit anfangs die geringe Viskosität des monomeren Styrols hat, die mit abnehmendem Restmonomergehalt im gebildeten Polystyrol deutlich ansteigt, muss ab einem Um-

satz von etwa 80 % – also nach Verlassen des Kreislaufreaktors – die Temperatur der Reaktionsmischung in Abhängigkeit vom Umsatz systematisch erhöht werden. Dies gelingt am einfachsten in einem Rohrreaktor (plug flow reactor, PFR), wie sie als R1-R3 in Abbildung 40 gezeigt sind. Weitere Möglichkeiten finden sich – bei sehr hohen Umsätzen – sowohl in Extrudern als auch aktiv fördernden Reaktionssystemen. Anschließend wird die Polymerschmelze in einem statischen Mischer homogenisiert, bevor sie ausgetragen wird. Diese nachgeschalteten Teile der Miniplant-Anlage waren jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Dies war vielmehr der am Anfang stehende Kreislaufreaktor. Um die Polymerisation hier bis zu einem Umsatz von etwa 80 % zu führen, ist theoretisch ein kontinuierlicher Rührkessel (continuous stirred tank reactor, CSTR) gut geeignet. Dieser ermöglicht bei guter Durchmischung, dass die Zusammensetzung des Reaktionsmediums an jedem Ort des Reaktors gleich ist und damit an jeder Stelle des Reaktors die gleiche Menge Energie zu- oder abgeführt werden muss. Allerdings ist diese gute Durchmischung bei erhöhter Viskosität schwer zu erreichen. Da bei der für diesen Anlagenteil angestrebten 80 %igen Lösung von Polystyrol in monomerem Styrol selbst bei Temperaturen von über 100 °C mit ganz erheblichen Viskositäten zu rechnen ist, bietet sich für diesen ersten Teil der Reaktorsequenz die Verwendung eines Kreislaufreaktors an. Bei hinreichend großem Verhältnis von Kreisförderung zu Eduktzufuhr sollte sich dieser wie ein CSTR verhalten, also auch an jedem Ort des Reaktors die gleiche Zusammensetzung des Reaktionsmediums aufweisen. Ein weiterer Vorteil des kontinuierlichen Rührkessels beziehungsweise des Kreislaufreaktors ist, dass er ein Polymer mit einer breiteren Molekulargewichtsverteilung liefert, als es bei der anionischen Polymerisation sonst zu erwarten ist. Das Produkt lässt sich somit leichter verarbeiten als eines mit einer engen Verteilung.

Parallel zur Auswahl der für den Kreislaufreaktor zu verwendenden Komponenten wurden – in Vorbereitung des Tests der Miniplant-Anlage – in einfachen Rohrreaktoren Experimente zur Validierung des Reaktionssystems der retardierten anionischen Massepolymerisation von Styrol durchgeführt. Auch der Aufbau der hierzu verwendeten Rohrreaktor-Anlagen soll daher im Folgenden vorgestellt werden.

6.1 Aufbau des Rohrreaktors

Der Rohrreaktor (plug-flow reactor, PFR) wurde für Vorversuche zur kontinuierlichen retardierten anionischen Massepolymerisation von Styrol konstruiert. Insbesondere sollte in diesem vergleichsweise einfachen Reaktoraufbau das zu untersuchende Reaktionssystem kennen gelernt werden. Die folgende Abbildung 41 zeigt den Aufbau des Rohrreaktorsystems schematisch.

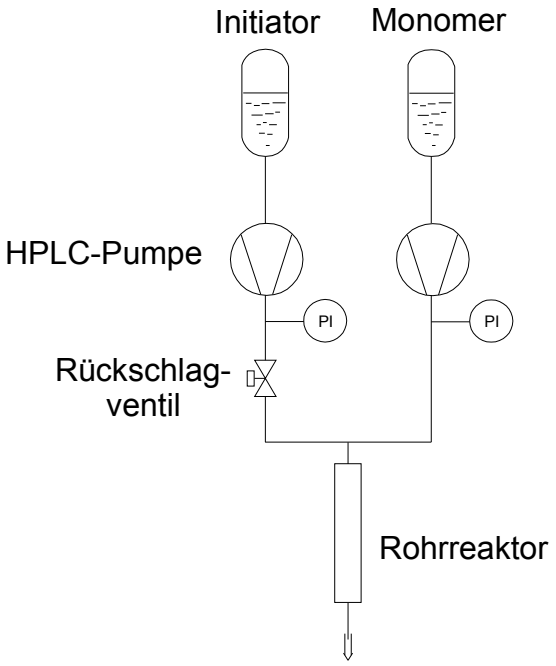


Abbildung 41: Aufbau des Rohrreaktorsystems zur Voruntersuchung der retardierten anionischen Massepolymerisation von Styrol. Aus den Vorratsbehältern werden Monomer bzw. Initiator mit HPLC-Pumpen zusammengeführt und in den Rohrreaktor gegeben. Das Initiator-seitige Rückschlagventil dient der HPLC-Pumpe zum Aufbau eines konstanten Flusses.

Styrol und Initiatorlösung werden in getrennten Vorratsbehältern aufbewahrt. Mit Stickstoff befüllte Ballons sorgen in diesen Behältern für einen leichten Überdruck des Schutzgases. Die Edukte werden mit jeweils einer handelsüblichen HPLC-Pumpe (Sunchrom Sunflow 100) über Lösungsmittelfilter aus den Vorratsbehältern gefördert. Da der Initiatorfluss sehr gering ist, wird durch die Pumpe nur ein geringer Druck erzeugt. Es zeigte sich, dass dies das dichte Schließen der eingebauten Rückschlagventile verhindert. So resultierte ein inkonstanter Fluss, der nicht zu tolerieren war. Aus diesem Grund wurde der Initiatorpumpe ein Rückschlagventil (Upchurch BPR) nachgeschaltet, das sich erst bei einem Druck von wenigstens 40 bar öffnet. Der Einbau eines solchen Ventils war bei der Monomerpumpe hingegen nicht erforderlich, da dort der Fluss schon aufgrund der größeren Flussgeschwindigkeit konstant blieb. Beide Edukte wurden dann in einem T-Stück zusammengeführt und in den PFR gefördert.

Der eigentliche Rohrreaktor besteht aus einem Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm. Unterschiedliche Reaktorlängen wurden eingesetzt, um verschiedene Verweilzeiten einstellen zu können. Der große Rohrdurchmesser resultiert aus der Absicht, Flüsse in einer ähnlichen Größenordnung zu generieren, wie sie auch bei den späteren Untersuchungen am Kreislaufreaktor vorliegen würden, und gleichzeitig theoretische Verweilzeiten von deutlich über 10 min zu erreichen. Zur Kontrolle der Reaktionstemperatur wurde der PFR in ein 40 l fassendes Ölbad eingetaucht, das mit einem Thermostaten beheizt werden konnte. Das Produkt wurde am Austrag in ein mit Methanol befülltes Auffanggefäß geführt, um die Polymerisation zu terminieren.

Für die Reaktionen im PFR wurde das Styrol ohne weitere Reinigung verwendet. Die Initiatorlösung im Vorratsgefäß bestand aus 250 ml o-Xylol, 69 ml *n,n*-Dibutylmagnesium (264 mMol/l) und 13 ml *s*-Butyllithium (68 mMol/l). Damit ergab sich ein Verhältnis von Mg:Li=4:1 (vgl. Tabelle 3)

Tabelle 3: Zusammensetzung der für Experimente im Rohrreaktor verwendeten Initiatorlösung (Mg:Li=4:1)

Substanz	***Volumen / ml***	***Konzentration / mMol/l***
o-Xylol	250	-
DBM (1 M in Cyclohexan)	66	264
s-BuLi (1,3 M in Hexan)	13	68

Für die Berechnung des im Rohrreaktor theoretisch zu erreichenden Molekulargewichts von Polystyrol wird davon ausgegangen, dass neben der Initiierung einer aktiven Spezies durch jedes Molekül *s*-BuLi auch pro Mol DBM durchschnittlich eine Polystyrolkette mit einem Magnesiumkation als Gegenion initiiert wird: Desbois und Mitarbeiter hatten bei ihren Untersuchungen zur retardierten anionischen Massepolymerisation von Styrol unter vergleichbaren Bedingungen einen Wert in dieser Größenordnung ermittelt [32,33].

6.2 Aufbau einer Miniplant-Anlage

Wie weiter oben bereits erläutert, war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit der Aufbau, die Inbetriebnahme und der Test des Kreislaufreaktors aus der mit der BASF AG konzipierten Gesamtanlage zur retardierten anionischen Polymerisation von Styrol in Masse. Bevor dies geschehen konnte, war zunächst die Entwicklung eines Systems zur Zuführung der Edukte notwendig. Dafür und für den Aufbau des Kreislaufreaktors, in dem die retardierte anionische Massepolymerisation von Styrol ablaufen sollte, mussten die geeigneten Komponenten ausgewählt werden (siehe Abbildung 42).

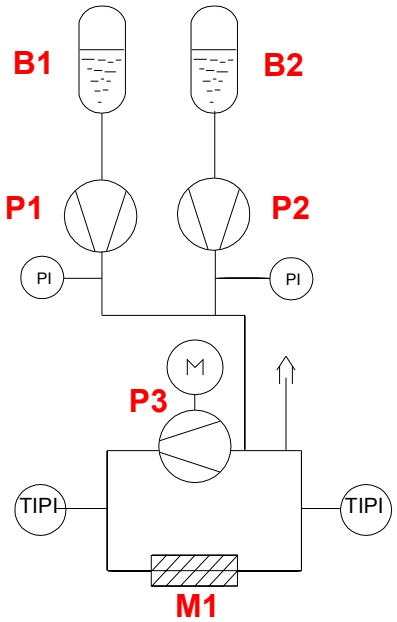


Abbildung 42: Entwurf des zu entwickelnden Kreislaufreaktors

Wie bereits bei der Vorstellung der Gesamtanlage erläutert, wurden in separaten Vorratsbehältern Monomer (B1) und Initiator/Retarderlösung (B2) aufbewahrt, die mit Pumpen (P1, P2) gefördert wurden. Um die Zugabe aller Edukte unabhängig voneinander steuern zu können, wurden zwei Pumpen benötigt. In einem T-Stück wurden die Edukte miteinander vermischt und dann in den Reaktor geführt. In den Kreislaufreaktor war eine Zahnradpumpe (P3) integriert, vor beziehungsweise hinter der sich Druck- und Temperatursensoren befanden, um die Überwachung der Reaktionsbedingungen zu gewährleisten. Um den Wärmetransport im gesamten System möglichst homogen auszulegen, sollten alle Bestandteile, die Reaktanden führen, mit Ölthermostaten beheizt werden. Zudem wurde zu diesem Zweck ein statischer Mischer (M1) in den Kreislaufreaktor eingebaut. Den Vorabberechnungen folgend sollte der statische Mischer vom Typ SMXL sein und

eine Länge von 24 cm sowie einen Durchmesser von 1,5 cm haben. Die Kreislaufleitungen, die den Mischer mit der Zahnradpumpe verbanden, sollten hingegen einen Innendurchmesser von nur 6 mm aufweisen.

6.2.1 Auswahl der verwendeten Komponenten

Für den im letzten Abschnitt skizzierten Aufbau des Kreislaufreaktors wurde zunächst die Eignung der möglichen Komponenten geprüft. Dazu wurden, wenn für eine Funktion mehrere alternative Geräte zur Verfügung standen, die jeweiligen Vor- und Nachteile diskutiert.

Die Zugabe der Edukte musste zur genauen Steuerung des Molekulargewichts sehr exakt erfolgen. Schon kleine Schwankungen des Flusses der Initiatorpumpe würden zu deutlichen Veränderungen der Molmasse des resultierenden Polystyrols führen. Gleiches würde bei Flussschwankungen der Monomerpumpe passieren, wenngleich nicht im selben Ausmaß. Entsprechend wurden Pumpen benötigt, die sehr kleine Mengen mit großer Genauigkeit dosieren können. Zudem musste für die Förderung des Initiators gewährleistet sein, dass alle Teile, die mit den Metallorganylen in Verbindung kommen, inert sind. Nur so ist sicher zu stellen, dass beim Betrieb der Anlage einerseits keine Veränderungen des Verhältnisses von Initiator- zu Monomervolumenstrom eintreten und andererseits keine Beschädigungen der Pumpe in Kauf zu nehmen sind.

Aus den obigen Gründen wurde für die Förderung des Monomers eine handelsübliche HPLC-Pumpe verwendet. Dagegen kamen für die Zugabe des Initiators eine Mikropumpe, die nach dem gleichen Prinzip funktioniert wie eine HPLC-Pumpe, und eine kontinuierlich betriebene Spritzenpumpe in Frage. Bei beiden Pumpen war zu erwarten, dass sich die Dichtungen an den Hubkolben beziehungsweise Spritzenstempeln sehr schnell abnutzen würden, wenn dort Reste des Initiators an der Luft zu Hydroxiden abreagieren. Im Unterschied zur Spritzenpumpe, die höchstens einem Druck von 30 bar standhalten kann, liegt der Maximaldruck der HPLC-Pumpe bei 400 bar. Deshalb würde diese selbst bei einem Gegendruck von 100 bar im Kreislaufreaktor noch keinen Schaden nehmen. Ein Nachteil der Mikropumpe gegenüber der Spritzenpumpe ist der aufzubringende Mindestdruck von etwa 40 bar, damit die Pumpe überhaupt eine konstante Förderleistung erbringt. Dieses Problem konnte allerdings durch den Einsatz nachgeschalteter Rückschlagventile relativiert werden. Besonders die Druckstabilität war ausschlaggebend für die Entscheidung, eine HPLC-Pumpe zu verwenden.

Bauteile wie Rohre, Flansche und andere Rohrverbindungen wurden von der Firma Swagelok bezogen. Sie bestehen durchweg aus inertem Edelstahl. Diese Bauteile haben den großen Vorteil, dass sie, ähnlich einem Baukastensystem, in nahezu beliebiger Weise miteinander kombinierbar und somit Reaktoren großer gestalterischer Vielfalt leicht und schnell realisierbar sind.

Für die kontinuierliche Förderung der Polymerschmelze im Kreislaufreaktor kam eine Zahnradpumpe der Baureihe „Therminox 22/6“ der Firma Maag zum Einsatz. Sie weist eine Förderleistung von 22,6 ml/min auf und kommt damit auf die für das Reaktorsystem erforderliche Spezifikation. Der Pumpenkopf lässt sich außerdem elegant mit einem Ölumlaufthermostaten beheizen. In der Standardausstattung erlaubt die Pumpe saugseitig einen maximalen Druck von 15 bar, während auf der Druckseite 100 bar möglich sind. Verwendet wurde allerdings eine Sonderanfertigung, bei der durch eine spezielle Lagerung der fördernden Zahnräder auf beiden Seiten mit maximal 100 bar gearbeitet werden kann. Dies wurde für den Kreislaufreaktor als sinnvoll erachtet, da Druck- und Saugseite der Pumpe direkt miteinander verbunden sind. Wegen der zu erwartenden hohen Viskosität der hochkonzentrierten Polystyrollösung in monomerem Styrol wurde vom Hersteller der Einsatz von Labyrinthdichtungen empfohlen. Diese sind zwar im Gegensatz zu Standarddichtungen nicht gasdicht, werden aber durch die großen Viskositäten nicht beschädigt, wie es bei anderen Dichtungen leicht geschehen kann.

Zur Inline-Kontrolle des aktuellen Betriebszustands im Kreislaufreaktor wurden Druck- und Temperatursensoren der Firma Dynisco vom Typ TDA463 verwendet. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie gegenüber starken Basen wie zum Beispiel Metallorganylen inert sind. Für einen späteren weiteren Ausbau der Anlage ermöglichen sie es zudem, die Betriebsdaten mit einem PC auszulesen.

Gemäß der ursprünglichen Auslegung fand ein statischer Mischer vom Typ SMXL der Firma Sulzer Verwendung, der über Flansche mit den Rohren verbunden wurde, die zur Zahnradpumpe führten. Die Funktion des Mischers spezifiziert sich über die Reynoldszahl. Diese definiert, ob eine Strömung turbulent oder laminar ist. Sie ist durch die Gleichung $R_e = \frac{\dot{V}\, d}{\nu}$ als Quotient des Produkts von Volumenstrom ($\dot{V}$) und Rohrdurchmesser (d) zur kinematischen Viskosität (ν) definiert. Eine laminare Strömung liegt dann vor, wenn R_e kleiner als 2300 ist. Beim geplanten Rohrdurchmesser von 6 mm im Kreislaufreaktor, einem Fluss von $\dot{V}$=22,6 ml/min und einer geschätzten kinetischen Viskosität von ν=0,15 m²/s ergibt sich eine Reynoldszahl von R_e=5,3 x 10^{-4}. Anhand dieses Wertes wird deutlich, dass die Polymerlösung laminar strömen wird. Zudem wird somit im Prozess auch kaum Rückvermischung und damit nahezu kein Vermischen der laminaren Strömungsvolumina

oder gar Verwirbelung vorliegen. Der statische Mischer dient daher vor allem dazu, durch Umschichtung des laminaren Strömungsprofils die Temperatur des Reaktionsmediums über den gesamten Rohrquerschnitt einheitlich zu halten. Eine echte Mischwirkung ist dagegen nicht zu erwarten. Zur Durchmischung des Reaktionsmediums waren somit einzig die Selbstdiffusion der Komponenten sowie die Zahnradpumpe als aktives Mischaggregat vorgesehen.

Alle für den Kreislaufreaktor verwendeten Komponenten sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Im Kreislaufreaktor verwendete Komponenten

Komponente	***Hersteller***
HPLC-Pumpe, Initiator	Rheos 4000
HPLC-Pumpe, Monomer	Sunchrom Sunflow 100
Zahnradpumpe	Maag Therminox 22/6
Druck-Temperatursensoren	Dynisco TDA 463
Statischer Mischer	Sulzer SMXL

7 Kontinuierliche retardierte anionische Massepolymerisation von Styrol

In diesem Kapitel der vorliegenden Arbeit sollen die Ergebnisse zur Prüfung und Weiterentwicklung des zuvor skizzierten Kreislaufreaktors und seiner Systeme zur Eduktzufuhr für die kontinuierliche retardierte anionische Polymerisation von Styrol in Masse vorgestellt werden. Zudem werden die Untersuchungen zur Reaktionsführung der Massepolymerisation präsentiert, die ein sicheres Anfahren und Betreiben der Anlage ermöglichen. Dazu wird zunächst die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des verwendeten Initiatorsystems ermittelt. Anschließend werden in einem Rohrreaktor Vorversuche unternommen, um die prinzipielle Gangbarkeit des Konzepts der kontinuierlichen anionischen Massepolymerisation zu überprüfen. Das dort Gelernte wird dann auf den Kreislaufreaktor übertragen.

7.1 Vergleich der Retardereffekte von *n,n*-Dibutylmagnesium und *n,s*-Dibutylmagnesium

Da *n,s*-Dibutylmagnesium kommerziell nicht erhältlich ist, war zunächst die Frage zu klären, ob das Initiatorsystem *n,n*-Dibutylmagnesium/*s*-Butyllithium ebenfalls einen retardierenden Einfluss auf die anionische Polymerisation von Styrol hat und wie sich dieser darstellt. Ein Vergleich der beiden Initiatorsysteme *n,s*-DBM/*s*-BuLi und *n,n*-DBM/*s*-BuLi wird durch die Bestimmung der apparenten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k_{app}) bei dieser Reaktion möglich. Da diese nur für das System *n,s*-DBM/*s*-BuLi bekannt ist[79], musste sie auch für *n,n*-DBM/*s*-BuLi neu bestimmt werden.

Dazu wurden anionische Polymerisationen von Styrol bei 80 °C in Toluol durchgeführt. Initiator und Lösungsmittel wurden in einem ausgeheizten und evakuierten Reaktor vorgelegt. Nachdem der Reaktor mit Stickstoff befüllt war, wurde die Lösung auf Reaktionstemperatur erhitzt. Anschließend wurde erneut ein leichtes Vakuum im Reaktor erzeugt, um das Styrol zuzugeben. Nach der Zugabe wurde wiederum Stickstoff zugeführt, bis der Druck im Reaktor etwa 0,08 mbar über dem Atmosphärendruck lag. Im Laufe der Reaktion wurden zu verschiedenen Zeitpunkten Proben entnommen. Die Polymerisationsreaktion wurde hierin unmittelbar nach Entnahme mit entgastem Methanol abgebrochen und der Restmonomergehalt mittels ^{1}H-NMR bestimmt.

Die auf diese Weise erhaltenen Daten werden gemäß einer Kinetik pseudo-erster Ordnung aufgetragen, wie es in Abbildung 43 zu sehen ist. Eine lineare Regression liefert als Steigung der Geraden die apparente Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

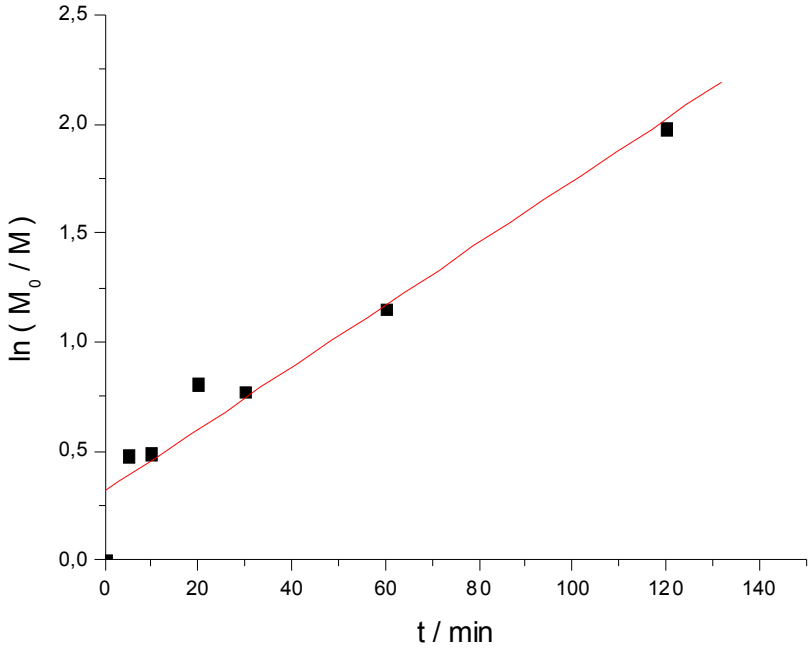


Abbildung 43: Zeit-Umsatz-Auftragung für die Polymerisation von Styrol in Toluol bei 80 °C bei Verwendung des Initiatorsystems n,n-Dibutylmagnesium/s-Butyllithium

Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, bewegt sich die in diesem Experiment bestimmte apparente Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit einem Wert von k_{app}=0,014 min^{-1} im gleichen Größenbereich wie die des Systems *n,s*-DBM/*s*-BuLi. Aufgrund dieses Vergleichs der apparenten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten kann davon ausgegangen werden, dass das gewählte Initiatorsystem *n,n*-DBM/*s*-BuLi die Massepolymerisation von Styrol bei hohen Temperaturen ermöglicht. Aus diesem Grund wurde anschließend versucht, diese Methode zunächst mit einem Rohrreaktor auf einen kontinuierlichen Reaktionsablauf in Masse zu übertragen.

Tabelle 5: Vergleich der beiden Initiatorsysteme

Retarder	***[Li⁺] / Mol/l***	***Mg : Li***	***k_{app} / min^{-1}***
n,s-DBM[79]	4,9 x 10^{-3}	4	0,014
n,n-DBM	4,6 x 10^{-3}	4	0,014

7.2 Untersuchungen in Plug-Flow Reaktoren

Die Vorteile des Rohrreaktors (plug-flow reactor, PFR) bestehen einerseits im einfachen Aufbau und andererseits in der direkten Abhängigkeit der Reaktionszeit von der Rohrlänge. Mit Hilfe eines PFR ist es prinzipiell sogar möglich, Aussagen zur Kinetik von Polymerisationsreaktionen im kontinuierlichen Prozess zu erhalten. Zunächst wurde allerdings lediglich überprüft, inwiefern die retardierte anionische Massepolymerisation im Rohrreaktor überhaupt durchführbar ist.

Dazu wurden Monomer und Initiator mit je einer HPLC-Pumpe aus mit Stickstoff befüllten Vorratsbehältern gefördert. Die beiden Flüsse trafen sich in einem T-Stück und gelangten von dort in den Rohrreaktor. Dieser hatte einen Innendurchmesser von 4 mm und war in ein temperiertes Ölbad getaucht. Am Ende des Rohrreaktors wurde das Produkt in einem mit Methanol befüllten Gefäß aufgefangen. Den prinzipiellen Reaktoraufbau zeigt Abbildung 44. Die Verweilzeit der Stoffe im Reaktor ergibt sich aus dem Quotienten vom Reaktorvolumen zum Volumenstrom der Edukte.

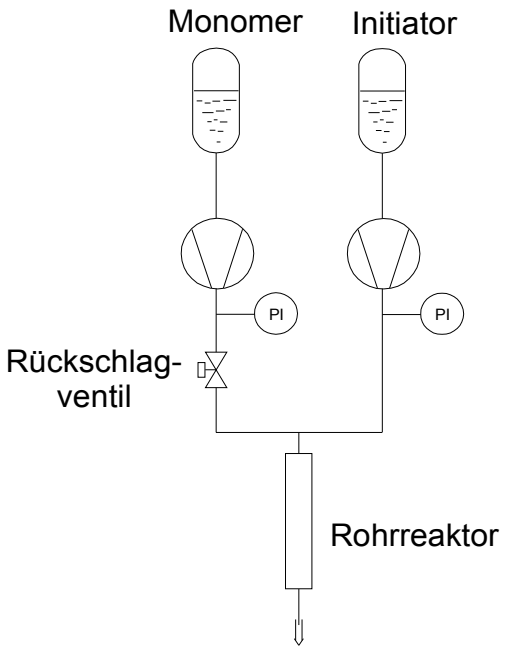


Abbildung 44: Schematischer Aufbau des Rohrreaktors

Während eines Einzelexperiments wurden außer der Temperatur des Ölbads alle anderen Parameter konstant gehalten, um weder die Verweilzeit noch das Monomer/Initiator-Verhältnis zu beeinflussen. Die zwischen aufeinander folgenden Experimenten veränderten Parameter waren zum

einen der Monomerfluss (1,915 ml/min bis 3,83 ml/min) und zum anderen die Länge des Rohrreaktors. Für letzteren standen die Rohrlängen 97, 200 und 600 cm zur Verfügung. Beide Parameter beeinflussen die theoretische Verweilzeit (τ) und damit den erreichbaren Umsatz beziehungsweise die resultierenden Molmassen. Die Verdoppelung des Monomerflusses bei konstantem Initiatorfluss bewirkt zudem die Verdoppelung des bei vollständigem Umsatz theoretisch erreichbaren Molekulargewichts. Damit ein konstanter Initiatorfluss gewährleistet war, wurde dieser bei allen Versuchsläufen auf 0,5 ml/min eingestellt.

Vor Beginn eines Experiments wurde mit 60 °C die niedrigste zu untersuchende Reaktionstemperatur im Ölbad eingestellt. Danach wurde mit der Eduktzufuhr begonnen. War etwa das Doppelte der theoretischen Verweilzeit im Rohrreaktors verstrichen, wurden am Auslass des PFR jeweils eine Probe zur Untersuchung mit GPC und NMR (Umsatzbestimmung) entnommen. Die GPC-Probe wurde in nicht getrocknetem THF aufgenommen, wodurch die Polymerisationsreaktion durch vorhandene Feuchtigkeit sofort abgebrochen wurde. Nach dem Trocknen des Produkts wurde ein Teil der Probe für die GPC-Messung verwendet. Die NMR-Probe wurde in *deutero*-Chloroform aufgenommen. Im Anschluss daran wiederholten sich die Schritte „Einstellung der neuen Reaktionstemperatur“, „Abwarten der doppelten theoretischen Verweilzeit“ und „Probenentnahme“. Nach der Entnahme der Proben bei der höchsten zu untersuchenden Reaktionstemperatur wurde der Versuchslauf abgebrochen, indem der Reaktor mit Lösungsmittel gespült wurde. Die Parameter der durchgeführten Versuchsläufe sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6: Reaktionsparameter typischer Versuche im Rohrreaktor

V_R / ml	Rohrlänge / cm	Initiator / ml/min	Styrol / ml/min	τ_{theo} / s	Temperaturbereich / °C	$M_{n,theo}$ / g/Mol
12	97	0,5	1,915	300	60-140	13900
25	200	0,5	3,83	360	60-130	27800
75	600	0,5	3,83	1080	60-110	27800

Bei allen Versuchsläufen wurde anfangs, d.h. bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C, ein flüssiges gelbes Produkt aus dem Auslass des Rohrreaktors gefördert. Mit steigender Temperatur des Ölbads wurde das Produkt zähflüssiger und nahm eine intensivere gelbe Farbe an, bis sie bei etwa 100 °C bis 110 °C nach orange umschlug. Während sich bei einem Reaktorvolumen von 12 ml (Rohrlänge 97 cm) bis zum Erreichen der höchsten Temperaturen keine Besonderheiten ereigneten, konnte beim Einsatz eines Reaktorvolumens von 25 ml (Rohrlänge 200 cm) bei 120 °C für etwa 2 min ein tiefroter Polymerstrang aus dem Rohrreaktor erhalten werden. Zudem wurde bei Er-

reichen der Reaktionstemperatur von 140 °C nur noch rotes dickflüssiges Produkt ausgetragen. Wurde ein Reaktorvolumen von 75 ml (Rohrlänge 600 cm) verwendet, war es nicht möglich, eine Reaktionstemperatur von mehr als 110 °C zu erreichen, da sich die HPLC-Pumpen durch einen zu hohen Gegendruck abschaltete, was zwangsläufig zu einem Versuchsabbruch und dem Zupolymerisieren des Rohrreaktors führte.

Betrachtet man die für den Versuch mit einem Reaktorvolumen von 25 ml mittels NMR berechneten Umsätze in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, dann ist festzustellen, dass der Umsatz mit steigender Temperatur zunächst erwartungsgemäß größer wird. Dann wird allerdings bei Temperaturen von über 120 °C ein Umsatzeinbruch beobachtet. Abbildung 45 zeigt dieses Ergebnis.

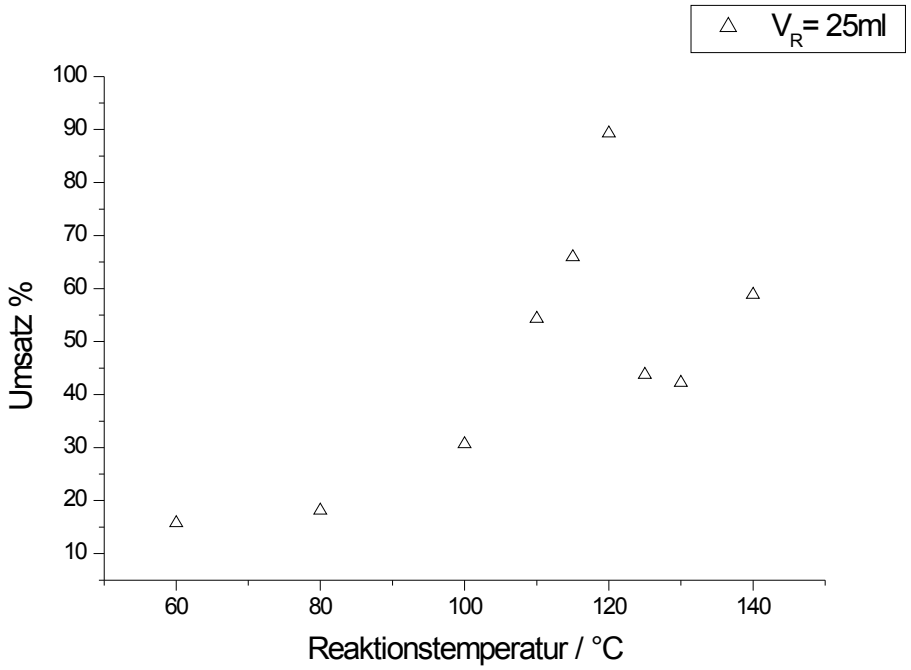


Abbildung 45: Auftragung der Umsätze des Versuchs zur retardierten anionischen Massepolymerisation in einem Rohrreaktor mit einem Volumen von 25 ml als Funktion der Reaktionstemperatur

Da der oben beschriebene Umsatzeinbruch bei Temperaturen von oberhalb 120 °C reproduzierbar war, kann davon ausgegangen werden, dass ab dieser Temperatur die Polymerisationsreaktion beeinträchtigt wird. Denkbar ist insbesondere eine thermisch aktivierte Abbruchreaktion, die lebende Kettenenden deaktiviert und auf diese Weise die Polymerisationsgeschwindigkeit verringert. Dieser Umsatzeinbruch läßt sich darüber hinaus mit der bei höheren Reaktionstemperaturen stets beobachteten Rotfärbung des Produkts in direkte Verbindung bringen: Die rote Farbe lässt sich auf eine in der Literatur als „Isomerisierungsreaktion“[80,81] bekannte Abbruchreaktion zurückführen. Diese Reaktion schließt sich an eine β-Wasserstoff-Eliminierung an, wie das folgende Reaktionsschema in Abbildung 46 zeigt.

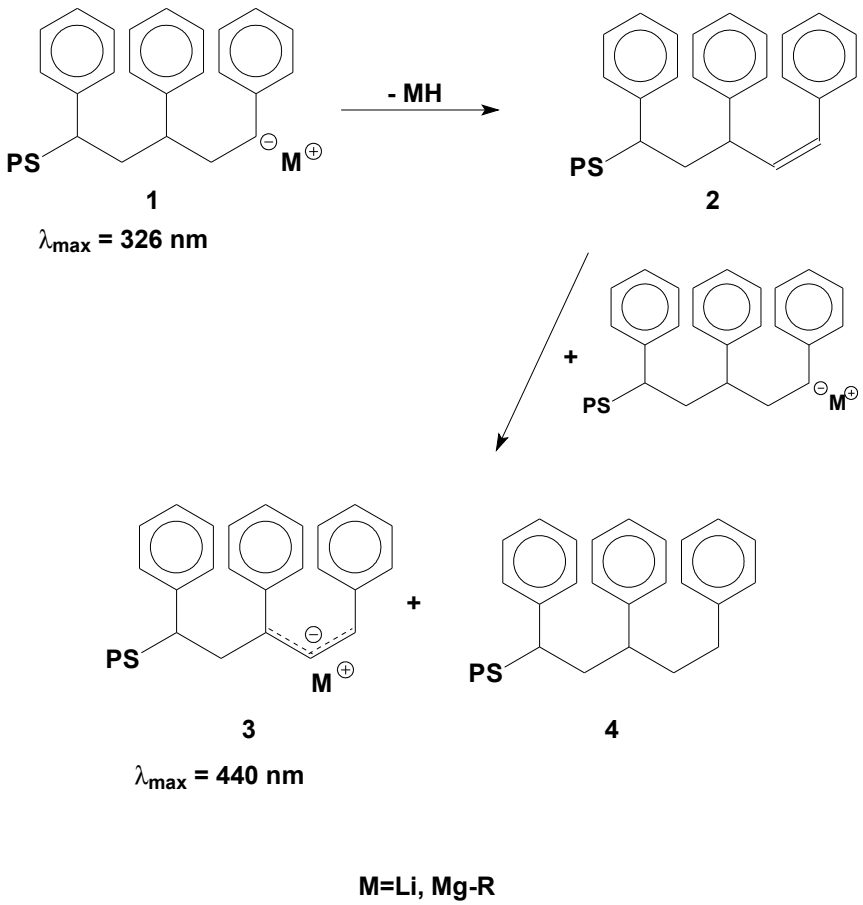


Abbildung 46: Verlauf der thermischen Autodeaktivierung von Polystyrylanionen durch die sogenannte „Isomerisierungsreaktion“[80,81]

Dabei reagiert das in unpolarem Medium gelbe Polystyrylanion **1** durch Abspaltung eines Metallhydrids zu **2**. Ein weiteres lebendes Kettenende abstrahiert von **2** aus der allylischen Position ein Proton, so dass **3** und **4** resultieren. Durch die Entstehung des Allylanions **3** wird das Carbanion derart deaktiviert, dass es nicht mit weiterem Styrol reagiert und dadurch nicht wieder zu einer lebenden Kette gestartet werden kann. Das mit zwei benachbarten Phenylringen in Konjugation

stehende Allylanion ist der intensiv rote Chromophor, der bei zu hoher Reaktionstemperatur stets beobachtet wurde. Für das Auftreten dieser Abbruchreaktion wurde von Schué et al. beschrieben, dass ihr Anteil mit wachsender Monomerkonzentration abnimmt[81]. Dies wurde in der Literatur auf die mit abnehmender Monomerkonzentration steigende Viskosität und damit sinkende Kettenbeweglichkeit zurückgeführt. Zudem verläuft die Reaktion mit Kalium als Gegenion schneller als mit Lithium. Dies lässt vermuten, dass der Retarder die Temperatur, ab der die Isomerisierung eintritt, erhöht. Zurückführen lässt sich das auf den Charakter der Bindung zwischen dem at-Komplex und dem Polystyrylanion. Diese ist stärker kovalent als beim Polystyryllithium oder gar beim Polystyrylkalium.

Bei Betrachtung der Messergebnisse aus der GPC zeigen alle mit dem PFR durchgeführten Versuchsläufe ein ähnliches Bild. Aus diesem Grund werden in der folgenden Abbildung 47 als repräsentatives Beispiel die Molekulargewichtsverteilungskurven der bei verschiedenen Reaktionstemperaturen entnommenen Proben eines unter Verwendung eines Reaktorvolumens von 25 ml durchgeführten Versuchslaufs (Rohrlänge 200 cm) dargestellt.

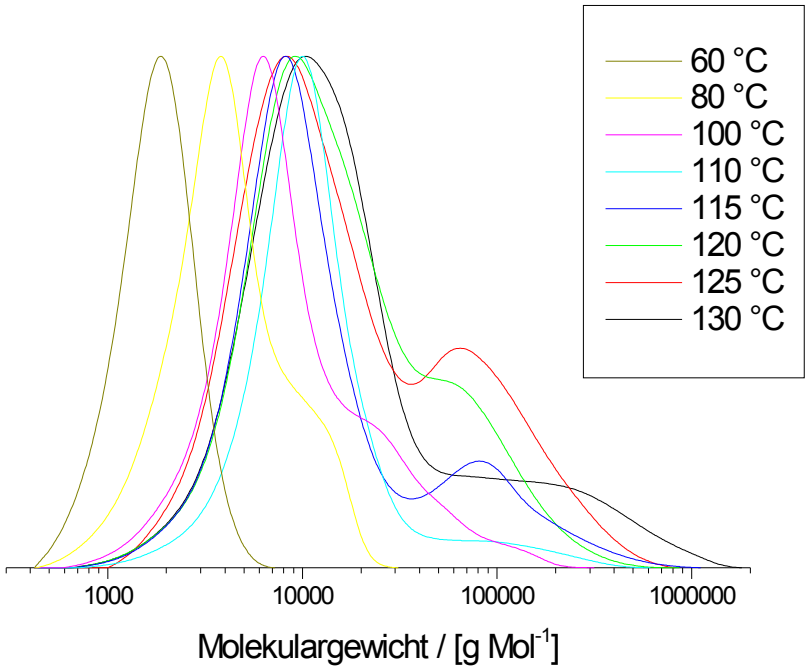


Abbildung 47: Molekulargewichtsverteilungskurven der bei verschiedenen Reaktionstemperaturen entnommenen Proben einer retardierten anionischen Polymerisation von Styrol in einem Rohrreaktor mit einem Volumen von 25 ml in der Überlagerung

Man erkennt deutlich, dass bei 60 °C, wo ein etwa 10 %iger Umsatz des Styrols erreicht wurde, eine enge und monomodale Molekulargewichtsverteilung erhalten wird. Dies ändert sich bereits bei

80 °C, wo eine höhermolekulare Schulter sichtbar wird. Ab einer Reaktionstemperatur von etwa 110 °C, spätestens aber bei 115 °C wird die Molekulargewichtsverteilung deutlich bimodal. Eine „Spezies“ weist dabei eine Molmasse von ca. 80.000 g/Mol am Peakmaximum auf, während das Hauptprodukt ein Peakmolekulargewicht von etwa 13.000 g/Mol hat.

Die höhermolekulare Spezies wird offensichtlich durch eine Nebenreaktion gebildet. Verschiedene Szenarien sind für deren Bildung vorstellbar. Eines davon wäre die Diffusion von Sauerstoff vom Austrag in den Rohrreaktor, wodurch die Entstehung von Peroxiden und deren Aufspaltung möglich wäre, was zur Initiierung einer radikalischen Polymerisation führen könnte. Da bei diesen Experimenten lediglich das Kennenlernen des Ablaufs einer retardierten anionischen Massepolymerisation in einem kontinuierlichen System im Vordergrund stand, wurde diesen Nebenreaktionen, die bei der Durchführung der Polymerisation in einem Kreislaufreaktor nicht zwangsläufig auch auftreten mussten, keine weitere Arbeit gewidmet.

Abschließend bleibt somit zu den Experimenten im Rohrreaktor festzuhalten, dass bei der retardierten anionischen Massepolymerisation von Styrol bei Temperaturen von über 120 °C eine Abbruchreaktion einsetzt, die aufgrund der intensiven Rotfärbung des Produkts leicht zu erkennen ist. Da sich eine solche Abbruchreaktion – gemäß der Kinetik der anionischen Polymerisation – verringernd auf die apparente Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und verbreiternd auf die Molekulargewichtsverteilung auswirkt, ist bei der Übertragung der hier studierten Reaktion auf einen Kreislaufreaktor nicht zwingend mit negativen Folgen für das entstehende Polystyrol zu rechnen. Dies liegt des Weiteren auch daran, dass zum einen ein Umsatz von nur etwa 80 % angestrebt wurde und zum anderen schon aus dem Verweilzeitverhalten in einem Kreislaufreaktor ein Produkt mit einer Polydispersität von etwa zwei resultieren sollte[40].

7.3 Untersuchungen zum Aufbau eines Kreislaufreaktors

Zur Untersuchung der Charakteristika der retardierten anionischen Polymerisation bei Durchführung in einem kontinuierlichen Prozess wurde der Kreislaufreaktor – ausgehend von der bereits beschriebenen Basisversion – in systematischen Schritten der Polymerisation, Produkt- und Prozessanalyse weiterentwickelt. In Abbildung 48 ist der Basis-Reaktoraufbau schematisch dargestellt.

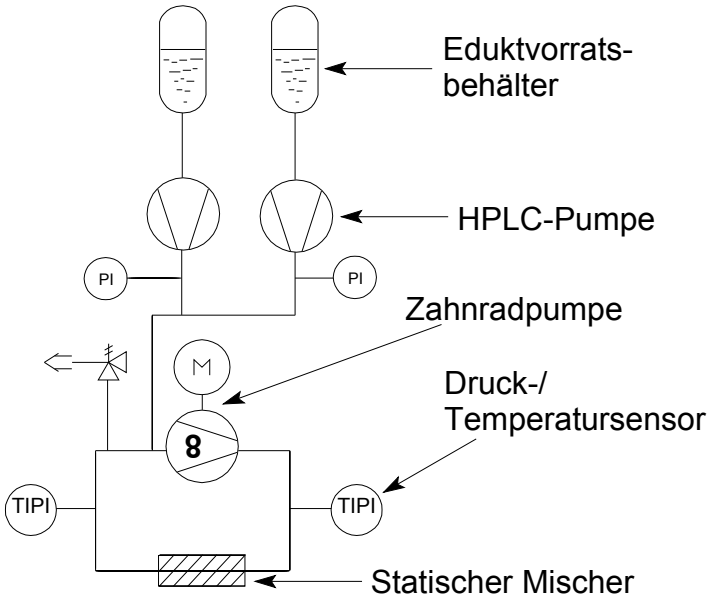


Abbildung 48: Darstellung der Basisversion des Kreislaufreaktors

Der Reaktor wurde durch Eintauchen aller unterhalb der Zahnradpumpe befindlichen Bauteile in ein 40 l fassendes Ölbad beheizt, das mit einem Thermostaten temperiert werden konnte. Die Umwälzpumpe des Thermostaten diente dabei nicht nur der Durchmischung des Ölbads, sondern über einen zusätzlichen Anschluss zudem zum Temperieren der Zahnradpumpe und Befüllen von Ölheizschläuchen, die um die oberhalb des Ölbads gelegenen Teile des Kreislaufreaktors gewickelt waren. Die Dichtigkeit des Reaktors wurde durch Förderung einer konzentrierten Lösung von Polystyrol in o-Xylol überprüft.

Für die Durchführung von Polymerisationsversuchen wurde ein Monomerfluss von 0,383 ml/min und ein Initiatorfluss von 0,1 ml/min eingestellt und dem mit einer Polystyrollösung befüllten Kreislaufreaktor zugeführt. Unter Berücksichtigung des Reaktorvolumens von 24,7 ml ergab sich eine theoretische Verweilzeit von τ_{theo}=56 min. Bei vollständigem Umsatz sollte mit dem eingestellten Verhältnis von Monomer zu Initiator theoretisch ein Molekulargewicht von 9.700 g/Mol erreicht werden. Da die Zahnradpumpe 22,6 ml/min förderte, ergab sich in Abhängigkeit vom Eduktvolumenstrom ein Umlaufverhältnis von υ=46,8.

Es zeigte sich sehr schnell, dass die Leistung des verfügbaren Thermostaten für den Reaktor nicht ausreichend war, da nicht sicher gestellt werden konnte, dass in allen Bereichen des Reaktors die gleiche Temperatur vorherrschte. Eine weiteres Problem ergab sich bei ersten Testpolymerisationen durch den offenbar zu groß ausgelegten statischen Mischer. An dessen Kontaktstellen zu den Reaktorrohren bildeten sich, insbesondere aufgrund der Übergänge zwischen den unterschiedlichen

Rohrdurchmessern, schnell Ablagerungen, die schließlich zu Verstopfungen der gesamten Anlage führten. Zudem kam es aus dem gleichen Grund zu starken Druckunterschieden im Reaktor.

Darüber hinaus war ein großes Problem, dass die Rückschlagventile der Initiatorpumpe durch Ablagerung von Zersetzungsprodukten sehr schnell unbrauchbar wurden. Da dies zu einem unkonstanten Fluss und schließlich zu starken Schwankungen des Molekulargewichts des erhaltenen Polystyrols führte, war eine häufige Reinigung der Pumpe erforderlich. Um einen mehrstündigen störungsfreien und gleichmäßigen Betrieb der Anlage zu erreichen, wurde die Mikropumpe schließlich ersetzt. Zudem zeigte sich im Polymerisationsbetrieb, dass die Labyrinthdichtungen der Zahnradpumpe nicht hinreichend dicht waren. Für den Aufbau der zweiten Generation des Reaktors wurde daher eine Zahnradpumpe mit einem Kalretz-Dichtungssatz verwendet. Dieser war gemäß seiner Spezifikation gasdicht.

Insgesamt ergaben sich somit aus den gewonnenen Erkenntnissen der ersten Polymerisationsversuche im Kreislaufreaktor wesentliche Änderungen im Anlagendesign:

- Das neue System wird im Folgenden als „Anlage 2“ bezeichnet. In dieser wurde zunächst die Mikropumpe für die Initiatorzufuhr durch eine HPLC-Pumpe ersetzt, die baugleich mit der Monomerpumpe war. Um nicht im Bereich der Mindestfördermenge der Pumpe (um 0,05 ml/min) arbeiten zu müssen, was wiederum zu Instabilitäten des Initiatorflusses hätte führen können, wurde der gesamte Eduktfluss verfünffacht.

- Zur Gewährleistung einer gleichmäßigen Temperatur im gesamten Reaktor wurde zudem das Heizsystem modifiziert: Während die Zahnradpumpe weiterhin mit dem Ölthermostaten temperiert wurde, erfolgte das Erhitzen des restlichen Teils des Kreislaufreaktors von nun an mit elektrischen Heizbändern.

- Der offensichtlich überdimensionierte statische Mischer wurde durch eine Reihe kleinerer Mischer ersetzt, deren Durchmesser dem Rohrinnendurchmesser der Standardreaktorrohren entsprachen. Sie konnten deshalb durch einfaches Einschieben in die Swagelok-Rohre nach Bedarf an beliebigen Orten im Reaktor platziert werden. Dieses modifizierte Mischer-Konzept bedingte auch ein mit 23,9 ml nun deutlich kleineres Reaktorvolumen von Anlage 2.

- Zudem kam eine andere Zahnradpumpe zum Einsatz, deren Pumpenkopf gasdicht war. Allerdings war dieses Modell auf der Saugseite lediglich für einen Druck von maximal 15 bar ausgelegt. Dies erforderte die Verlegung der Eduktzufuhr auf die Druckseite der Zahnradpumpe.

Nur so war zu vermeiden, dass die Zahnradpumpe auch im Falle einer Abschaltung zu Schäden aufgrund zu hohen Drucks durch weiter zugeführte Edukte kam.

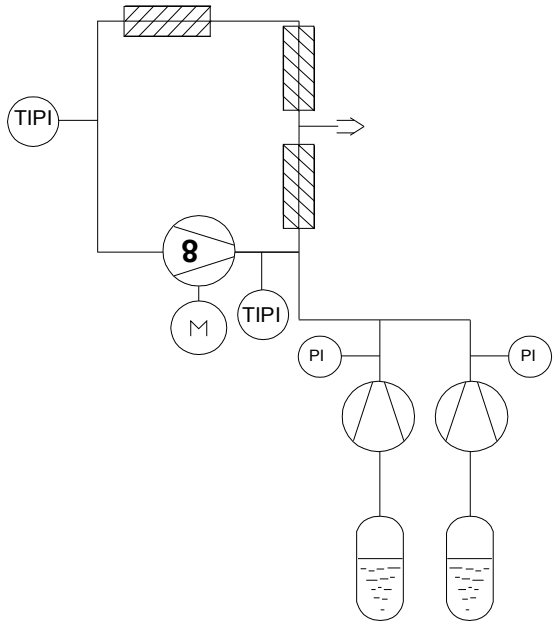


Abbildung 49: Darstellung von Anlage 2 mit der Eduktzufuhr auf der Druckseite der Zahnradpumpe

Aus der geänderten Eduktzufuhr ergaben sich für den Betrieb von Anlage 2 Änderungen der Reaktorparameter. So wurden das Monomer mit einem Fluss von 1,915 ml/min und der Initiator mit 0,5 ml/min gefördert. Mit dem Reaktorvolumen von 23,9 ml ergaben sich eine theoretische Verweilzeit (τ_{theo}) von knapp 10 min und bei einem Kreislaufstrom von 22,6 ml/min ein Umlaufverhältnis von υ=9,4. Wurde versucht, in Anlage 2 (Vgl. Abbildung 49) mit diesen Parametern bei 75-80 °C Styrol zu polymerisieren, traten zwei wesentliche Probleme auf. Zum einen erwies sich der Gegendruck des Kreislaufreaktors als für die HPLC-Pumpen zu gering. Zum anderen polymerisierte der Reaktor bereits nach sehr kurzer Laufzeit zu.

Ein zu geringer Gegendruck kann bei HPLC-Pumpen - bedingt durch ihren Aufbau - zu Flussschwankungen führen. Insbesondere wenn dies bei der Initiatorpumpe auftreten würde, käme es zu starken Schwankungen des Produktmolekulargewichts. Allerdings konnte dem zu geringen Gegendruck des Reaktors sehr einfach durch den Einbau von Rückschlagventilen entgegengetreten werden. Das daraufhin eingesetzte Modell öffnete sich erst ab einem Druck von 40 bar, was für eine HPLC-Pumpe ein hinreichend großer Gegendruck ist, um einen konstanten Fluss sicher zu stellen.

Den Grund für das immer wiederkehrende Verstopfen des Kreislaufreaktors zu finden, erwies sich als ungleich schwieriger. Aufgrund des Aufbaus des Reaktors und der Tatsache, dass das ausgetragene Produkt stets recht dünnflüssig war, lag aber die Vermutung nahe, dass ein Großteil des Monomers bereits aus dem Reaktor ausgetragen wurde, bevor es einmal im Kreis gefördert worden war. Offenbar war der statische Mischer, der sich zwischen der Position des Monomer-Zulaufs und dem Produkt-Austrag befand, in seiner Mischwirkung unzureichend, um das niedrigviskose Monomer mit der zunehmend hochviskosen Lösung des gebildeten Polymers in seinem eigenen Monomer homogen zu vermischen. Da so das permanente Verdünnen und Homogenisieren des Reaktionsgemischs im Reaktor unterblieb, wurde der bereits polymerhaltige Teil der Reaktionsmischung durch die fortlaufende Polymerisation immer viskoser. Währenddessen bahnte sich die neu zugeführte, niedrigviskose Monomer/Initiator-Lösung einen eigenen Weg durch die viskosen Bereiche, bis schließlich die polymerisierende Mischung den gesamten Reaktor verschloss: Das Umlaufen des Reaktionsmediums stoppte, die Zahnradpumpe drehte „trocken“ und als einziges blieb ein schmaler Pfad zwischen Eduktein- und Produktauslass frei, durch den sich das weiter zugeförderte Eduktgemisch ohne nennenswerten Umsatz direkt einen Weg zum Auslass bahnte. Zentrales Ergebnis der Experimente mit Aufbau 2 war somit, dass sichergestellt werden muss, dass das neu in den Reaktor eingeförderte Monomer/Initiator-Gemisch schnell und homogen mit dem dort schon vorhandenen Reaktionsmedium vermischt wird.

Der Kreislaufreaktor wurde daraufhin zunächst dahingehend modifiziert, dass zwischen Edukteinlass und Reaktoraustrag ein weiteres statisches Mischelement eingebaut wurde. Dieses sollte eine homogenere Vermischung von niederviskosem Edukt und hochviskosem Reaktionsmedium gewährleisten. Trotz dieser Modifikation ergaben sich allerdings bei ansonsten gleichbleibendem Reaktoraufbau und Reaktionsbedingungen nach kurzer Laufzeit stets wieder Verschlüsse des Reaktors. Zur Fehlersuche und Reinigung erfolgte jedes Mal die vollständige Demontage des Reaktors. Bei dieser Gelegenheit wurde der Polymerpfropfen, der sich vor dem ersten, zwischen Zahnradpumpe und Austrag befindlichen statischen Mischer gebildet hatte, näher untersucht. Es konnte dabei bestätigt werden, dass er sich tatsächlich gemäß obiger Erläuterung aufgrund der hohen rheologischen Unverträglichkeit von Eduktlösung und Reaktionsmedium gebildet hatte. Feine Kanäle, die den Polymerpfropfen durchzogen, belegten dies. Diese Kanäle entstehen, wenn die hochviskose Polymerschmelze gegen und in die Mischer gedrückt wird und sich die mit hohem Druck zugeführten Edukte einen Weg durch die sehr zähe Reaktionsschmelze bahnen. Dies ist möglich, da die HPLC-Pumpen, die das Eduktgemisch fördern, einen Druck von bis zu 400 bar aufbringen können. Schließlich resultiert die vollständige Verstopfung der statischen Mischer, da sich

die feinen Wege durch die Polymerschmelze schlussendlich ebenfalls verschließen. So kommt es letztlich auch zur vollständigen Verstopfung des Reaktors.

Die Konsequenz aus der Erkenntnis, dass statische Mischer die rheologischen Unverträglichkeiten von Edukt und im Kreis geförderter Polymerlösung nicht zu überwinden im Stande sind, war die Verlegung der Eduktzufuhr vor die Zahnradpumpe. Dies wurde in Anlage 4 realisiert (Vgl. Abbildung 50). In dieser Variante sollte die Zahnradpumpe, ähnlich einem Rührer im Reaktionskolben, als aktiver Mischer dafür sorgen, dass Edukte und Reaktionsschmelze schnell und intensiv vermischt werden. Zusätzlich wurde durch Zufuhr von geringen Lösungsmittelmengen gemeinsam mit dem Monomer versucht, die Viskosität des im Kreis geförderten Reaktionsmedium zu senken. Diese beiden Maßnahmen sollten die mit steigendem Umsatz im Reaktor auftretende rheologische Unverträglichkeit selbst bei hohen Umsätzen wirkungsvoll kompensieren und eine homogene Durchmischung des Reaktionsmediums mit dem zugeförderten Edukt sicherstellen.

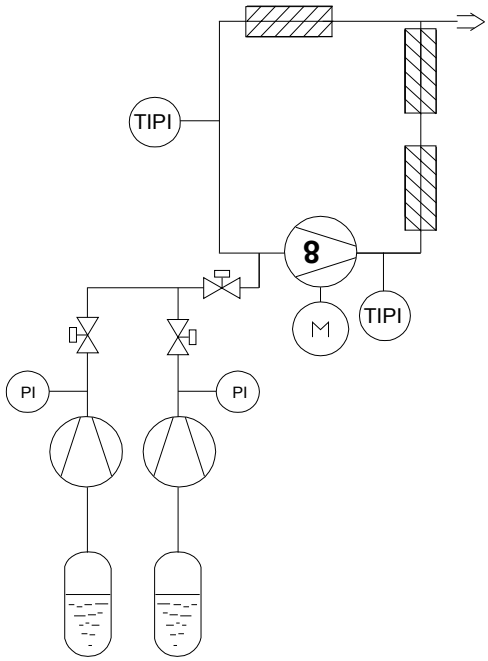


Abbildung 50: Darstellung von Anlage 4 mit Eduktzufuhr vor der Zahnradpumpe

Bei den Experimenten mit Anlage 4 wurde das Monomer zunächst mit 25 % o-Xylol (v/v) verdünnt. Um die Zuförderung bezogen auf das reine Monomer unverändert zu halten, ergab sich somit ein Monomerlösungsfluss von 2,53 ml/min. Mit einer Initiatorzufuhr von 0,5 ml/min und einem unveränderten Reaktorvolumen ergab sich so eine theoretische Verweilzeit τ_{theo}=8 min sowie ein Umlaufverhältnis von υ=7,5. Aus dem unverändert gebliebenen Verhältnis von Styrol zu

Initiator resultierte darüber hinaus weiterhin ein bei vollständigem Umsatz theoretisch zu erreichendes Molekulargewicht von 9.700 g/Mol.

Der erste Versuchslauf unter diesen experimentellen Bedingungen wurde bei 60-80 °C durchgeführt, um zunächst keine hohen Umsätze zu erreichen und die Viskosität des Reaktionsmediums möglichst gering zu halten. Vor dem Start eines Polymerisationsexperiments wurde der Kreislaufreaktor mit o-Xylol befüllt. Während die Zahnradpumpe mit 80 °C warmen Öl beheizt wurde, wurde der Rohrreaktor so erwärmt, dass die am Rohr angebrachten Temperatursensoren eine Temperatur von 60-80 °C anzeigten. In den stabil laufenden Reaktor wurde dann das Monomer/Initiator-Gemisch hineingefördert. Das Produkt wurde in einem Auffanggefäß gesammelt, das mit Methanol befüllt war. Zur Entnahme der Proben für die GPC-Messungen wurde nach bestimmten Zeiten der Austrag jeweils 1 min lang in ein Rollrandglas geführt, das mit Methanol und THF befüllt war. So wurde die Reaktion schnell abgebrochen und die Probe zugleich gelöst. Dabei hatte das ausgetragene Produkt stets eine tiefgelbe bis orangene Farbe. Das so durchgeführte Experiment verlief ohne Verschluss des Reaktors und konnte somit erstmals kontrolliert abgebrochen werden. Dazu wurde die Anlage nach mehrstündigem, konstantem Betrieb heruntergefahren, indem die Eduktzufuhr und die Beheizung des Reaktors abgeschaltet wurden und der Kreislaufreaktor anschließend mit Lösungsmittel gespült wurde.

Die mittels GPC bestimmten Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen der während des Versuchslauf entnommenen Proben sind in Abbildung 51 dargestellt. Man sieht, dass sich die Molekulargewichte der Proben bis 270 min nach Versuchsbeginn erhöhten und danach konstant blieben. Die zahlenmittlere Molmasse beträgt dann 17.000 g/Mol. Zudem sind die Molekulargewichtsverteilungen sehr breit und ziehen sich bis in den niedermolekularen Bereich (Tailing).

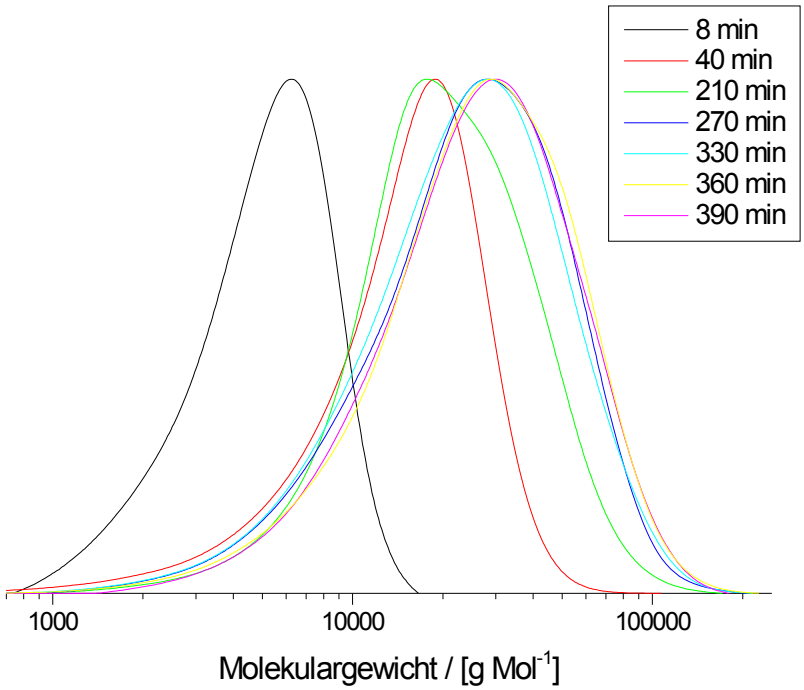


Abbildung 51: Molekulargewichtsverteilungskurven der während der Polymerisation von Styrol in Anlage 4 bei einer Reaktionstemperatur von 60-80 °C und in Gegenwart von 25 % o-Xylol als Lösungsmittel zu unterschiedlichen Zeitpunkten entnommenen Proben

Da sich die Molekulargewichte des ausgetragenen Polystyrols nach einer Anlaufzeit von 270 min nicht mehr ändern, ist davon auszugehen, dass dann der stationäre Betriebszustand der Anlage erreicht ist. Von da an wird kontinuierlich ein einheitliches Polystyrol produziert. Die für eine anionische Polymerisation ungewöhnlich breite und mit einem deutlichen Tailing in den niedermolekularen Bereich versehene Molmassenverteilung ergibt sich zwangsläufig durch die kontinuierliche Zuführung der Edukte und das Verweilzeitspektrum im Reaktor. Allerdings erwies sich die hier gefundene Polydispersität von D=1,76 doch als etwas kleiner als der für eine anionische Polymerisation in einem idealen kontinuierlichen Rührkessel theoretisch berechnete Wert von zwei[43].

Ein interessanter Aspekt ist der große Unterschied zwischen den gefundenen Molekulargewichten von 17.000 g/Mol und dem theoretisch erwarteten Wert von 9.700 g/Mol. Eine Erklärung für die erhebliche Differenz ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Initiatoreffektivität des Initiator/Retarder-Systems. Erst bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C und mehr initiiert auch der Retarder die Polymerisation von Styrol[82]. Erst oberhalb dieser Temperatur steigt dann auch die Konzentration der lebenden Ketten mit Magnesiumgegenion kontinuierlich an. Bei der Reaktionstemperatur zwischen 60 und 80 °C, bei der dieses Experiment durchgeführt wurde, werden die

Ketten also lediglich durch die Lithiumspezies gestartet und wegen der somit geringen effektiven Initiatorkonzentration länger als ursprünglich erwartet. Prinzipiell ist bei Betrachtung der mit dem Kreislaufreaktor erhaltenen Ergebnisse auch zu berücksichtigen, dass das Styrol keiner Reinigung unterzogen worden ist, was schon zu Beginn des Versuchs zur Zerstörung einer sehr geringen Menge Initiators beziehungsweise lebender Kettenenden führen kann. Auch dies bedingt eine etwas geringere Initiatorkonzentration und damit höhere experimentelle Molekulargewichte.

Die entscheidende Information aber war, dass es mit dem modifizierten Aufbau 4 des Kreislaufreaktors erstmals möglich gewesen war, in 75 %iger Xylollösung eine kontinuierliche anionische Polymerisation von Styrol über eine lange Zeit hinweg störungsfrei zu betreiben. Da nach Erreichen des stationären Zustands keine Änderungen und Schwankungen des Molekulargewichts mehr beobachtet werden konnten, wurde davon ausgegangen, dass auch das System zur Eduktzufuhr seine Aufgabe gut erfüllte. Allerdings lief die Anlage unter diesen Bedingungen mit 60-80 °C noch bei zu tiefer Temperatur. Darüber hinaus erfolgte das Experiment in Gegenwart von Lösungsmittel, auf das – wenn irgend möglich – verzichtet werden sollte.

Um den stabilen Betrieb der Anlage auch unter praxisrelevanteren Bedingungen zu überprüfen, wurde für den folgenden Versuchslauf zunächst die Reaktionstemperatur um 20 °C auf 100 °C erhöht. Damit sollte vor allem der Einfluss der Temperatur auf die Aktivität der Magnesiumspezies festgestellt und – zur Vorbereitung der Massepolymerisation – die Glastemperatur des Polystyrols näherungsweise erreicht werden. Die Durchführung des Experiments erfolgte auf die gleiche Weise wie für den vorangegangenen Versuch beschrieben. Nur so war ein guter Vergleich beider Versuchsläufe möglich. Wieder konnte die Anlage in einen stabilen stationären Betriebszustand versetzt werden. Das ausgetragene Produkt hatte während der gesamten Versuchsdauer eine intensive gelbe bis orangene Farbe. Dies deutete auf die Existenz der gewünschten aktiven Spezies hin.

Der Feststoffgehalt betrug im stationären Zustand 68 %. Dabei ist zu berücksichtigen, dass im Reaktionsmedium 25 Vol.-% o-Xylol enthalten waren. Der tatsächlich erreichte Umsatz lag entsprechend bei etwa 93 %.

Die Ergebnisse der GPC-Messungen der im Laufe dieses Experiments entnommenen Proben sind in Abbildung 52 zu sehen. Im stationären Zustand konnten zahlenmittlere Molekulargewichte von 6.800 g/Mol ($M_{n,theo}$=9.700 g/Mol) erreicht werden. Das Produkt wies eine Polydispersität von 1,98 auf, was dem in Anbetacht möglicher Fehler erwarteten Wert von 2 praktisch genau entspricht. Zudem fällt auf, dass die Molekulargewichte mit der Dauer des Versuchs leicht abnahmen, bis nach etwa 240 min ein stationärer Zustand erreicht wurde.

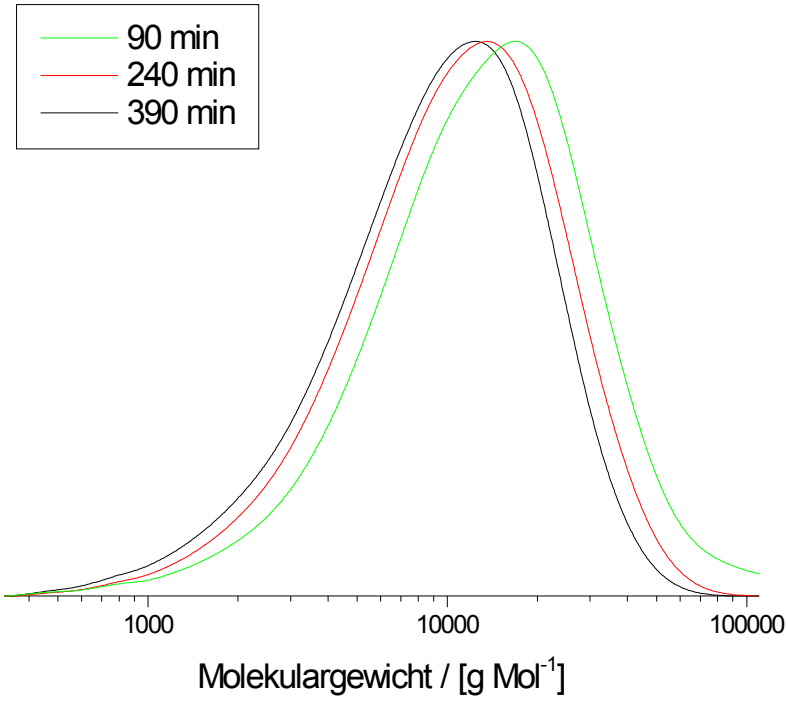


Abbildung 52: Molekulargewichtsverteilungskurven der während des Experiments mit einer Reaktionstemperatur von 100 °C zu unterschiedlichen Zeitpunkten entnommenen Proben

Die großen Molekulargewichte zu Beginn des Versuchslaufs lassen sich mit Resten an Feuchtigkeit im Reaktorsystem erklären, die zu Versuchsbeginn etwas Initiator zerstört haben, wodurch leicht erhöhte Molmassen resultierten. Dadurch stellte sich der stationäre Zustand in diesem Fall von etwas höheren Molekulargewichten am Anfang zu kleineren Molmassen ein. Diese waren darüber hinaus deutlich kleiner als die im vorherigen Versuch erhaltenen. Dass die Molekulargewichte des bei 100 °C durchgeführten Experiments kleiner sind als die, die bei einer Reaktionstemperatur von 60-80 °C erreicht wurden, lässt sich auf die größere Aktivität der Magnesiumspezies zurückführen: Bei dieser Reaktionstemperatur wurden also durch die Magnesiumspezies offensichtlich deutlich mehr Ketten gestartet als im vorangegangenen Experiment, und das mittlere Molekulargewicht im stationären Zustand entspricht sehr gut den theoretischen Erwartungen.

Der stationäre Zustand stellte sich in diesem Versuchslauf 30 min früher ein, als dies beim zuvor präsentierten Experiment der Fall war. Auch dieser Effekt könnte auf die Temperaturerhöhung zurückzuführen zu sein.

Für das folgende Experiment war demnach zu überprüfen, ob durch eine weitere Temperaturerhöhung um 20 °C auf 120 °C die Initiatoreffektivität der Magnesiumspezies weiter erhöht werden kann. Damit könnte zudem untersucht werden, ob auch unter diesen Bedingungen der Kreislaufreaktor noch problemlos betrieben werden kann. Dies war für das Ziel der Arbeiten von großer Bedeutung, da nach einem geplanten Wegfall des Lösungsmittels Xylol mindestens bei 120 °C zu arbeiten war, um hinreichend deutlich oberhalb der Glastemperatur hochkonzentrierter Lösungen von Polystyrol in Styrol zu liegen. Aus den vorangegangenen Versuchen ergab sich des Weiteren die Fragestellung, ob der stationäre Zustand des Systems aufgrund der Erhöhung der Reaktionstemperatur noch früher erreicht werden könnte. Dies könnte sich möglicherweise aus dem schnelleren Umsatz aufgrund der höheren Reaktionsgeschwindigkeit und der größeren Konzentration aktiver Spezies ergeben. Andererseits ist bei Reaktionstemperaturen von 120 °C und mehr verstärkt mit Autoinitiierung der radikalischen Styrolpolymerisation und eventuell auch dem Abbruch durch die anfangs schon besprochene „Isomerisierungsreaktion“ zu rechnen. Allerdings war unklar, ob diese Nebenreaktionen unter den hier vorliegenden Bedingungen überhaupt zum Zuge kommen würden. Vor der Beschreibung des eigentlichen Experiments soll zunächst die radikalische Autoinitiierung noch etwas näher erläutert werden. Dabei wird insbesondere auf die Gegebenheiten eingegangen, die sich aus der Anwesenheit der metallorganischen Spezies ergaben:

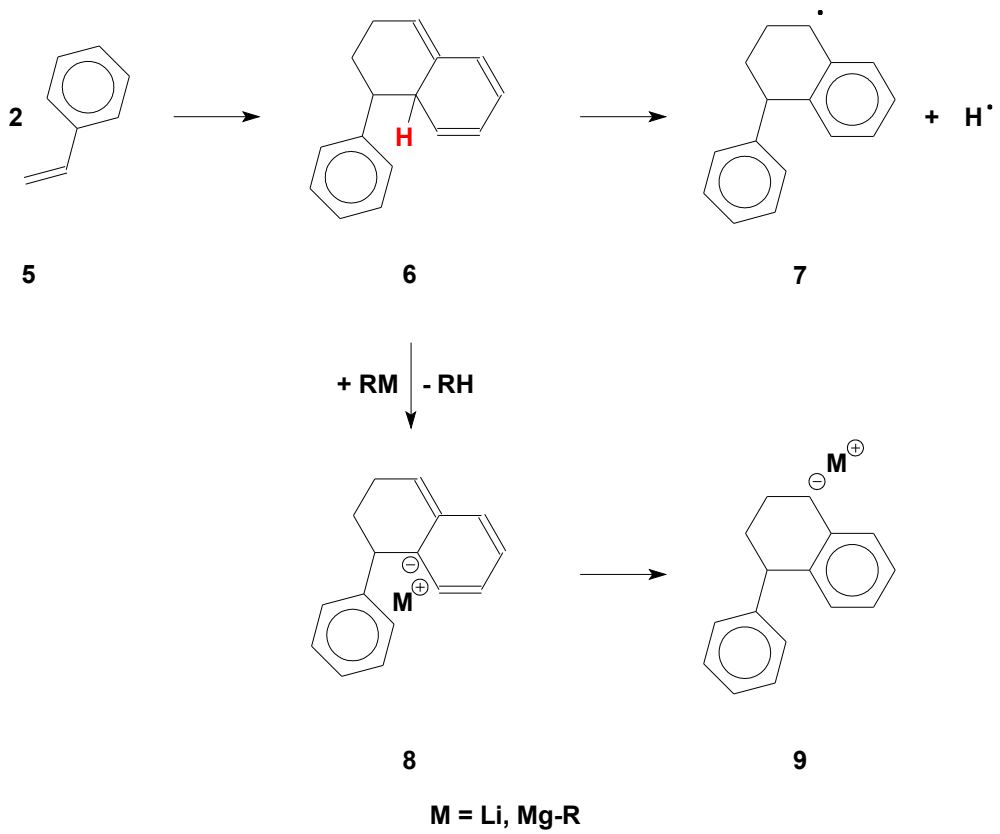


*Abbildung 53: Autoinitiierung der radikalischen Polymerisation von Styrol und ihre mögliche Unterdrückung durch Reaktion von **6** mit Metallorganylen*

Bei der thermischen Autoinitiierung der radikalischen Styrolpolymerisation reagieren zwei Moleküle Styrol **5** in einer Diels-Alder-Reaktion zu **6**. Ohne die Anwesenheit der bei den hier vorgestellten Versuchsläufen zugesetzten Metallorganyle würde **6** unter Abspaltung eines Wasserstoff-Radikals zu **7** abreagieren. **7** kann nun prinzipiell eine radikalische Polymerisation initiieren. Aufgrund der hier vorhandenen Metallorganyle und der aktiven Spezies wird aber das in Abbildung 53 rot markierte, azide Proton von **6** abgespalten[82], so dass unter Rearomatisierung **9** entsteht. Auf diese Weise wird eine anionische Spezies auf das Diels-Alder-Produkt übertragen. Eine solche Übertragungsreaktion führt zwar unter Berücksichtigung der Kinetik einer anionischen Polymerisation zu einer kleineren Molmasse als theoretisch erwartet, allerdings ergibt sich so eine größere Initiatoreffektivität, da eine bereits gewachsene, lebende Kette ihr Anion auf **6** übertragen kann, was zu einer neuen aktiven Spezies führt. Unerwünschter Effekt dieser Nebenreaktion könnten lediglich eine geringfügige Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der etwas geringeren Reaktivität von **9** sein sowie ein Tailing der Molekulargewichtsverteilungskurve in den niedermolekularen Bereich. Da aber einerseits die erhöhte Reaktionstemperatur zusammen mit der eventuell steigenden Reaktivität der Magnesiumspezies eine deutlich größere Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge haben sollte, und andererseits die Molekulargewichtsverteilung aufgrund

der kontinuierlichen Zugabe der Edukte ohnehin ein solches Tailing zeigt, wären durch diese Übertragungsreaktion demnach theoretisch keine nachteiligen Auswirkungen auf den Verlauf des Experiments und seine Produkte zu erwarten.

Entsprechend wurde für den folgenden Versuch die Reaktionstemperatur um weitere 20 °C auf 120 ºC erhöht, während alle anderen Versuchsparameter konstant gehalten wurden. Die Durchführung des Versuchslaufs sowie die Entnahme von Proben und deren Aufbereitung erfolgten auf die gleiche Weise, wie sie zur Erläuterung des Experiments bei 100 °C bereits beschrieben wurden. Auch hier wurden die Feststoffgehalte gravimetrisch bestimmt. Im Laufe dieses Experiments hatte das ausgetragene Produkt allerdings eine orangene Farbe.

Der Feststoffgehalt ließ sich im stationären Zustand zu 75 % ermitteln und war damit größer als im vorangegangenen Versuchslauf. Unter Berücksichtigung der Zugabe von 25 % o-Xylol zum Reaktionsmedium war hier der Umsatz somit nahezu vollständig.

Die GPC-Messungen der während dieses Versuchslaufs entnommenen Proben sind in Abbildung 54 zusammengestellt. Unmittelbar kann festgestellt werden, dass sich der Prozess bereits spätestens nach 30 min im stationären Zustand befand. Insgesamt ergab sich im stationären Zustand ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 6.000 g/Mol. Dieses ist einer theoretisch zu erwartenden Molmasse von 9.700 g/Mol gegenüber zu stellen. Die Polydispersität wurde zu D = 1,83 bestimmt und ist damit etwas kleiner als der für den Prozess theoretisch erwartete Wert von D = 2.

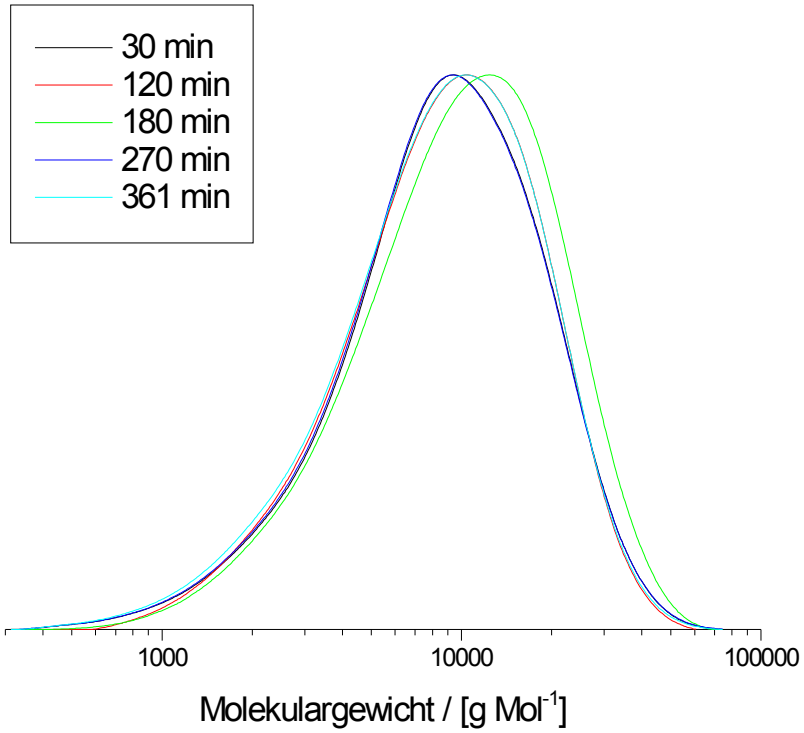


Abbildung 54: Molekulargewichtsverteilungen der während des Versuchs bei 120 °C zu unterschiedlichen Zeitpunkten entnommenen Proben

Im Vergleich zu dem analog bei 100 °C durchgeführten Versuchslauf sind somit die Molmasse gesenkt, der Feststoffgehalt weiter gesteigert und die Polydispersität unwesentlich verringert worden. All dies deutet zunächst auf einen ebenso erfolgreichen Versuchslauf hin, bei dem lediglich die Polymerisation wegen der höheren Temperatur beschleunigt verlief. Dies könnte zum einen auf die oben vorgestellte modifizierte Autoinitiierungsreaktion und zum anderen auf die Isomerisierungsreaktion zurückzuführen sein, die anhand der orangenen Farbe des Produkts erkennbar ist und die im Abschnitt über die Untersuchungen im Rohrreaktor vorgestellt wurde (Vgl. Abbildung 46 auf Seite 72). Vor allem die modifizierte Autoinitiierung, die letztlich als eine Kettenübertragung wirkt, scheint für die geringeren zahlenmittleren Molekulargewichte verantwortlich. Daneben könnte das Molekulargewicht auch durch eine weiter erhöhte Initiator-effektivität der Magnesiumspezies verringert worden sein. Insgesamt ist aber als überaus positiv zu vermerken, dass trotz der bei 120 °C zu befürchtenden Nebenreaktionen kaum geringere Molekulargewichte erhalten wurden und auch keine Hinweise auf multimodale Molmassenverteilungen auftraten. Dies liegt offenbar zum einen an einer hier noch wenig effizienten Diels-Alder-Reaktion und zum anderen auch nicht zuletzt daran, dass bereits bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C alle dazu befähigten Magnesiumorganyle eine Polymerkette gestartet haben dürften. In einem Fall wie dem letztgenannten ist theoretisch ein Molekulargewicht von 5.900 g/Mol erreichbar.

Wenn von einer Initiierung durch alle vorhandenen Magnesiumorganyle ausgegangen wird, ließe sich auch die im Vergleich zu den zuvor geschilderten Versuchsläufen etwas kleinere Polydispersität erklären. Durch die hohe Reaktionstemperatur starten die Magnesiumspezies schneller eine Polymerkette als in den vorherigen Experimenten, so dass dadurch eine kleinere Polydispersität die Folge wäre.

Die Ergebnisse der Versuche, die unter Zugabe von 25 Vol.-% *o*-Xylol durchgeführt wurden, sind in der folgenden Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Parameter der Versuchsläufe im Kreislaufreaktor mit Zugabe von 25 Vol.-% o-Xylol

Dauer / h	$T_{Reaktor}$ ***/ °C***	$M_{n,theo}$ ***/ g/Mol***	***Umsatz***	$M_{n,exp}$ ***/ g/Mol***	$M_{w,exp}$ ***/ g/Mol***	***D***
7	60-80	9.700	n. b.	17.000	30.000	1,76
6,5	100	9.700	~ 93 %	6.800	13.500	1,98
6	120	9.700	~ 100 %	6.000	11.000	1,83

Bis jetzt konnte gezeigt werden, dass das retardierte Initiatorsystem aus *n,n*-Dibutylmagnesium und *s*-Butyllithium zur anionischen Lösungspolymerisation von Styrol selbst in hohen Konzentrationen und bei Temperaturen bis 120 °C in einem kontinuierlichen Prozess geeignet ist. Im Folgenden wird dargestellt, wie im Anschluss daran versucht wurde, das erfreuliche und ermutigende Resultat dieser Voruntersuchungen auf eine echte Massepolymerisation zu übertragen, also auf den Zusatz von Lösungsmitteln wie o-Xylol vollständig zu verzichten.

Dazu wurde ein Versuch, der bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C unter Zugabe von 25 Vol.-% *o*-Xylol im stationären Zustand lief, ohne zwischenzeitliche Abschaltung der Anlage fließend in eine Massepolymerisation überführt. Dazu wurde lediglich das mit o-Xylol versetzte Monomer im Monomervorratsbehälter gegen reines technisches Styrol ausgetauscht. Um das Verhältnis von Monomer zu Initiator – und damit das theoretisch avisierte Molekulargewicht von 9.700 g/Mol – beizubehalten, wurde der Fluss der Monomerpumpe entsprechend auf 1,915 ml/min reduziert. Dies verlängerte die theoretische Verweilzeit um 2 min auf τ_{theo}=593 s, während sich das Umlaufverhältnis auf υ=9,4 erhöhte. Die Reaktionstemperatur von 120 °C und der Initiatorfluss von 0,5 ml/min wurden beibehalten, um Vergleichsmöglichkeiten mit den vorangegangenen Experimenten zu gewährleisten. Die Probenentnahme und die gravimetrische Bestimmung des Feststoffgehalts wurden auf die gleiche Weise durchgeführt wie bei den zuvor geschilderten Ex-

perimenten. Nach Abschluss des Versuchslaufs wurde der Kreislaufreaktor mit Lösungsmittel gespült und heruntergefahren.

Der Kreislaufreaktor lief während des gesamt Versuchs auch ohne Zufuhr von Xylol stabil und ohne Beeinflussung durch konstruktionsbedingte Mängel oder Zupolymerisieren. Allerdings konnte nach Übergang des Experiments in eine reine Massepolymerisation beobachtet werden, wie sich die Farbe des ausgetragenen Produkts von orange nach rot änderte, was auf einen stärkeren Einfluss der „Isomerisierungsreaktion“ schließen lässt. Der Feststoffgehalt betrug 92 % und entspricht, da kein Lösungsmittel mehr zugegen war, exakt dem Umsatz.

Die GPC-Messungen an den während des Experiments in regelmäßigen Abständen entnommenen Proben sind in Abbildung 55 zu sehen. Daraus geht hervor, dass sich die Molekulargewichte während des Versuchs kaum änderten, der Kreislaufreaktor also im stationären Zustand betrieben wurde. So wurden zahlenmittlere Molmassen von 6.500 g/Mol ($M_{n,theo}$=9.700 g/Mol) und eine Polydispersität von D = 1,77 erreicht. Im Fall der vollständigen Initiierung durch alle an das Magnesium gebundenen Carbanionen hätte das zahlenmittlere Molekulargewicht theoretisch 5.900 g/Mol betragen müssen.

Die in diesem Experiment erzielte zahlenmittlere Molmasse von 6.500 g/Mol deutet darauf hin, dass bei diesem Versuch – im Vergleich zum vorangegangenen, bei dem noch Xylol als verdünnendes Lösungsmittel zugegen war – die Isomerisierungsreaktion im Vergleich zur modifizierten Autoinitiierung einen größeren Einfluss gewinnt. Auf diese Weise ließen sich – verglichen mit dem unter Xylol-Zugabe durchgeführten Experiment – gleichzeitig sowohl die weniger drastische Verringerung des Molekulargewichts als auch der zurückgegangene Umsatz erklären.

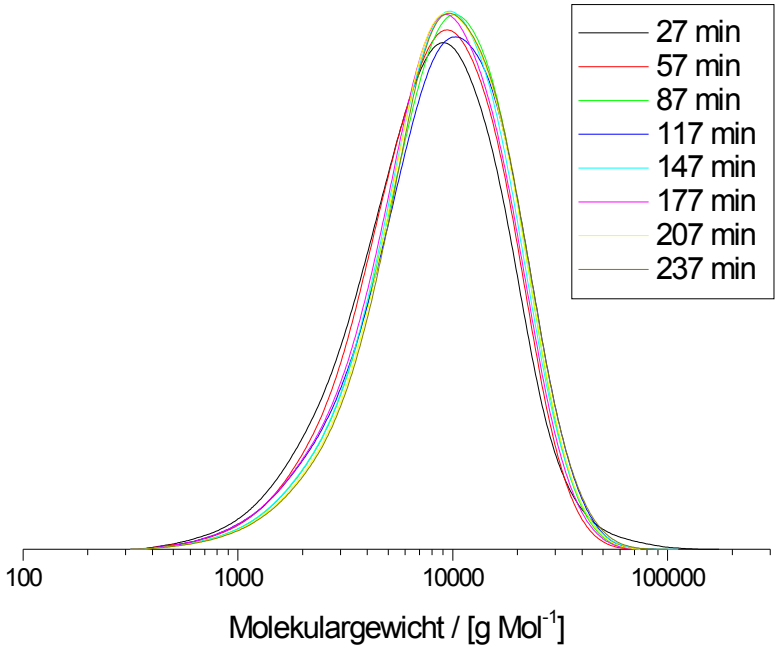


Abbildung 55: Molekulargewichtsverteilungen der während der Massepolymerisation bei 120 °C zu unterschiedlichen Zeitpunkten entnommenen Proben

Die bereits angesprochene Farbänderung des ausgetragenen Polystyrols deutet darauf hin, dass die Isomerisierungsreaktion (vgl. Seite 72, Abbildung 46) als Konkurrenzreaktion an Gewicht gewinnt. Allerdings lässt sich kein Einfluss auf das erhaltene Produkt nachweisen. Zwar sinkt der erreichte Umsatz geringfügig, was auf diese Abbruchreaktion zurückgeführt werden könnte. Dennoch verringerte sich die Polydispersität im Vergleich zu den vorangegangenen Versuchsläufen weiter, was einem zunehmenden Einfluss von Abbruchreaktionen widerspricht. Es lässt sich somit zusammenfassen, dass bei diesem Experiment die Konzentration aktiver Kettenenden im Reaktionsmedium aufgrund des Fehlens von Lösungsmittel zwar weiter steigt, und offenbar steigt auch die Konzentration der durch die „Isomerisierungsreaktion“ entstandenen chromophoren Allylanionen. Allerdings hat offensichtlich beides keinen störenden Einfluss auf den insgesamt erfolgreichen Verlauf dieser Reaktion.

Die Polydispersität hätte in diesem Experiment aufgrund des vergrößerten Umlaufverhältnisses nicht sinken dürfen, sondern gleich bleiben oder sogar ansteigen müssen, um sich dem theoretisch zu erwartenden Wert von zwei zu nähern. Die Ursache für die enger als erwartet gefundenen Molmassenverteilungen konnte nicht ermittelt werden. Augenscheinlich verhält sich der Kreislaufreaktor nicht in allen Aspekten ideal, so dass veränderte Verweilzeitspektren und damit eventuell auch verringerte Polydispersitäten resultieren. Der Effekt ist allerdings eher untergeordnet, so dass

dessen Ursache nicht weiter nachgegangen wurde. Die Versuchsparameter und -ergebnisse der Massepolymerisation bei 120 °C sind in der folgenden Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Versuchsparameter der Massepolymerisation bei 120 °C

Dauer / h	$T_{Reaktor}$ ***/ °C***	$M_{n,theo}$ ***/ g/Mol***	***Umsatz***	$M_{n,exp}$ ***/ g/Mol***	$M_{w,exp}$ ***/ g/Mol***	***D***
4	120	9.700	92 %	6.500	11.500	1,77

Insgesamt läßt sich aus diesem Versuch schließen, dass es für eher niedermolekulare Polystyrole durchaus möglich ist, in einem Kreislaufreaktor eine kontinuierliche retardierte anionische Massepolymerisation von Styrol unter sehr gut kontrollierten Bedingungen zu betreiben. Um Grenzbereiche der somit erfolgreich getesteten Anlage zu erforschen, in denen der Kreislaufreaktor noch betrieben werden kann, wurde im Anschluss daran ein Versuchslauf durchgeführt, bei dem im Reaktor von Beginn an eine Massepolymerisation betrieben wurde.

Dazu wurden im folgenden Experiment die bereits zuvor verwendeten Versuchsparameter eingestellt. Der Unterschied bestand somit lediglich darin, dass bei diesem Experiment der Kreislaufreaktor zu Beginn leer und nicht mit einer hochkonzentrierten Polymerlösung befüllt war. Die Durchführung von Experiment und Probenentnahme erfolgte nach der gleichen Vorgehensweise wie bei den beiden zuvor durchgeführten Versuchen. In diesem Fall war zu beobachten, dass das ausgetragene Produkt ab einer Laufzeit von 52 min eine rote Farbe annahm. Nach etwa 210 min kam es durch einen nahezu schlagartigen Druckanstieg im Kreislaufreaktor zu einer automatischen Abschaltung.

Die Demontage des Kreislaufreaktors zeigte Ablagerungen an den Stellen, wo die Flussrichtung des Reaktionsmediums unter Einsatz rechtwinkliger Bauteile abrupt geändert wurde: Das Polystyrol hatte sich in den Ecken der Anlage abgesetzt. Solche Stellen in Reaktorrohren werden als Totvolumina bezeichnet. Zusätzlich wurde vor dem statischen Mischer, der in Flussrichtung nach einer der Winkelkomponenten eingebaut war, ein Polymerpfropf gefunden, der den statischen Mischer verstopfte und offensichtlich zur Abschaltung der Anlage geführt hatte. Dieser Pfropf war vermutlich in einem der „Totvolumina“ als Ablagerung entstanden, hatte sich dort dann abgelöst und war vom statischen Mischer abgefangen worden. Zum besseren Verständnis des Ergebnisses sind die im Kreislaufreaktor betroffenen Stellen in der folgenden Abbildung 56 anschaulich dargestellt.

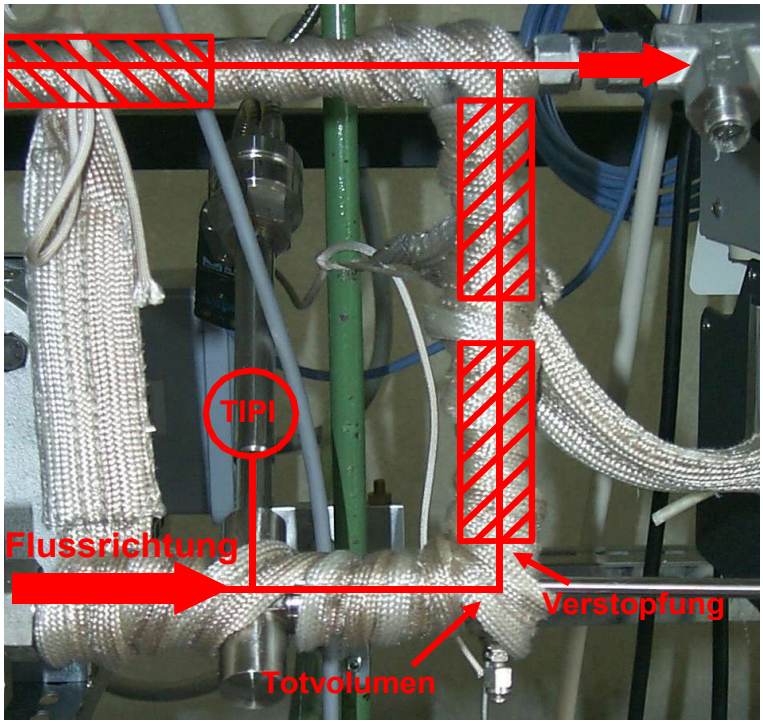


Abbildung 56: Darstellung der Position des in Anlage 4 gefundenen, offenbar kritischen Totvolumens

Aus diesem Ergebnis ergab sich die Notwendigkeit, die Anlage so zu modifizieren, dass die Zahl möglicher Totvolumina im Kreislaufreaktor minimiert ist. Zu diesem Zweck wurden zunächst alle rechtwinkligen Bauteile durch gebogene Rohre ersetzt, damit sich keine Möglichkeit mehr zur Bildung von Ablagerungen ergab. Aus dem gleichen Grund wurden an den Flanschen, die die Reaktorrohre mit der Zahnradpumpe verbanden, konische Übergänge eingesetzt. Zudem wurden alle statischen Mischer aus der Anlage entfernt, um trotz der genannten Vorkehrungen ein eventuelles „Heraussieben“ von Polymerpfropfen zu vermeiden. Aus diesen Überlegungen ergab sich der Aufbau der in Abbildung 57 dargestellten Anlage 5.

Die gesamte Konstruktion des Kreislaufreaktors wurde durch diese Veränderungen deutlich kompakter, so dass das Volumen des Kreislaufreaktors nun nur noch 17 ml betrug. Bei unverändertem Monomer- und Eduktfluss ergab sich somit eine theoretische Verweilzeit von 422 s im Falle einer Massepolymerisation und von 337 s, falls den Edukten 25 Vol.-% o-Xylol zugegeben wurden.

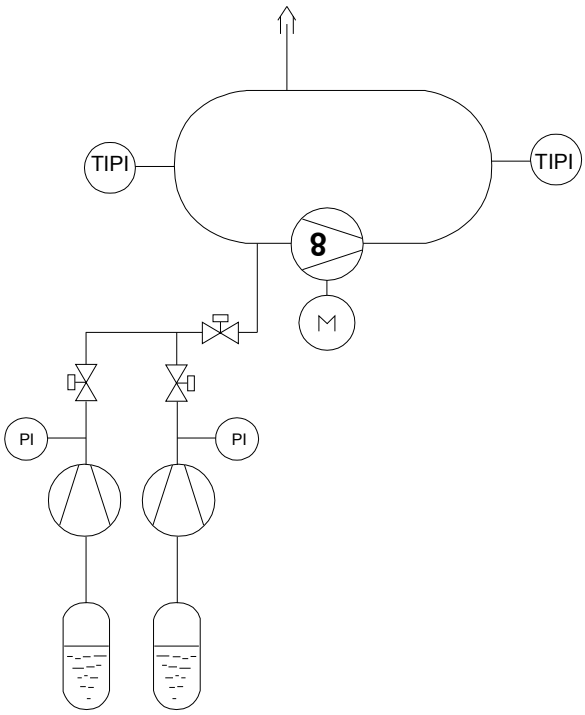


Abbildung 57: Darstellung von Anlage 5 mit Richtungsänderung des Reaktionsmediums durch runde Bauteile und ohne den Einbau statischer Mischer

Zunächst musste untersucht werden, ob auch diese modifizierte Anlage für die kontinuierliche retardierte anionische Polymerisation von Styrol prinzipiell geeignet ist. Aus diesem Grund wurde auch bei diesem Aufbau des Kreislaufreaktors zur Polymerisation von Styrol zunächst o-Xylol zugegeben, bevor die eigentliche Massepolymerisation durchgeführt wurde. Des Weiteren wurde der Retarderanteil im Initiator von Li:Mg=1:2 auf 1:4 erhöht. Da auf diese Weise die Reaktivität der aktiven Spezies verringert wird, wurde vermutet, dass so auch die „Isomerisierungsreaktion“ eingedämmt werden könnte. Damit auch diese Initiator/Retarder-Mischung mit den HPLC-Pumpen konstant gefördert werden konnte, wurde sie ebenfalls mit *o*-Xylol verdünnt. Daraus ergab sich – unter Beibehaltung der zuvor benutzten Eduktflüsse – eine geringfügige Änderung des theoretisch erreichbaren zahlenmittleren Molekulargewicht auf 13.400 g/Mol unter der Annahme des Starts von einer Kette pro Molekül Dibutylmagnesium und der Initiierung aller Lithiumorganyle. Nach den Untersuchungen von Desbois ist bei einem Initiator/Retarder-Verhältnis von Li:Mg=1:4 die apparente Reaktionsgeschwindigkeitskonstante deutlich kleiner als bei einem Verhältnis von 1:2[32]. Deshalb sind nach dieser Umstellung ebenfalls kleinere Umsätze zu erwarten.

Zur Umsetzung dieser Maßnahmen wurde ein erster Versuch bei 70 °C vorgenommen und dieser in zwei Etappen durchgeführt. Zuerst wurden die Edukte nach Zugabe von 25 Vol.-% o-Xylol zum Monomer direkt in den leeren, gereinigten Kreislaufreaktor gefördert. Dabei wurden das mit o-Xylol versetzte Monomer mit 2,53 ml/min und der Initiator mit 0,5 ml/min gefördert. Im zweiten Schritt wurde nach 145 min der Inhalt des Monomervorratsbehälters durch reines Styrol ersetzt und der Fluss auf 1,915 ml/min reduziert. Dadurch wurde nun allmählich zu einer Massepolymerisation übergegangen, bei der die theoretisch zu erreichenden Molekulargewichte allerdings unverändert bleiben sollten. Während des gesamten Versuchslaufs hatte das ausgetragene Produkt eine tiefgelbe Farbe. Zur Probenentnahme für die Bestimmung der Molekulargewichte und deren Verteilung wurde, wie bereits beschrieben, der Austrag in regelmäßigen Abständen je 1 min lang in einem mit THF und Methanol befülltes Probengefäß aufgefangen. Die Umsatzbestimmung wurde mittels NMR vorgenommen. Dazu wurde ein etwa linsengroßes Stück des Austrags direkt in *deutero*-Chloroform gelöst und vermessen.

Während des Experiments konnten Umsätze bis 20 % erreicht werden, was hauptsächlich auf das veränderte Initiator/Retarder-Verhältnis und die niedrigen Reaktionstemperaturen zurückzuführen sein dürfte. Zudem zeigte die – auch während der Massepolymerisation – gelbe Farbe des ausgetragenen Produkts, dass die „Isomerisierungsreaktion“ unter diesen Bedingungen offensichtlich unterdrückt war. Die Ergebnisse der GPC-Messungen, die in Abbildung 58 zusammengefasst sind, deuten aufgrund der hohen Polydispersität von D=3,2 ebenfalls auf eine sehr langsame Initiierung und ein sehr langsames Wachstum hin. Im stationären Zustand wurden zahlenmittlere Molekulargewichte von 30.000 g/Mol gegenüber theoretisch erwarteten Molmassen von 13.400 g/Mol erreicht. Unter Berücksichtigung der geringeren Initiatoreffektivität der Magnesiumorganyle bei Temperaturen von 70 °C waren allerdings durchaus große Molekulargewichte zu erwarten. Hätten keinerlei Magnesiumspezies zur Initiierung von Polymerketten beigetragen, wäre bei vollständigem Umsatz eine Molmasse von 66.900 g/Mol zu erwarten gewesen. Daraus lässt sich ableiten, dass 31 % der Magnesiumspezies lebende Ketten initiiert haben.

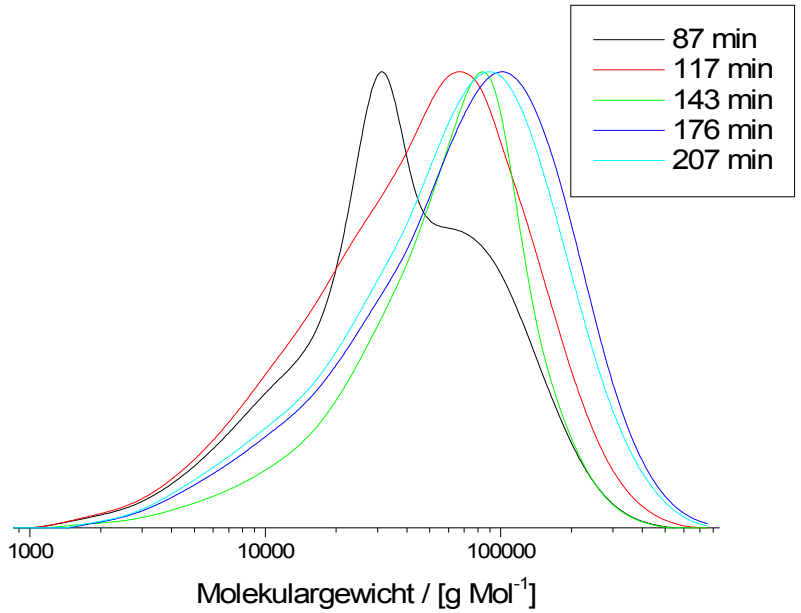


Abbildung 58: Experiment einer kontinuierlichen Massepolymerisation mit einer anfänglichen Lösungspolymerisation von 145 min bei einem Initiator/Retarder-Verhältnis von Li:Mg=1:4: Molekulargewichtsverteilungskurven der zu unterschiedlichen Zeitpunkten entnommenen Proben (T=70 °C)

Aus Abbildung 58 geht hervor, dass sich die Molekulargewichtsverteilungen nach 145 min mit der Umstellung von der Lösungspolymerisation in Xylol zur Massepolymerisation nicht verändern. Dies stimmt mit den Beobachtungen überein, die in vergleichbaren Fällen früher schon gefunden worden waren und bei so geringen Umsätzen wie den hier erreichten auch in vollem Einklang mit den Erwartungen stehen. Die Parameter dieses Versuchs sind in der folgenden Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Versuchsparameter der Massepolymerisation bei 70 °C

Laufzeit / min	***o-Xylol-anteil***	***Eduktfluss / ml/min***	$T_{Reaktor}$ ***/ °C***	***Initiator Li:Mg***	$M_{n,theo}$ ***/ g/Mol***	$M_{n,exp}$ ***/ g/Mol***	***D***	***Umsatz stationär***	τ ***/ s***
0-145	25 %	2,53	70	1:4	13.400	32.500	2,3	12 %	337
145-310	0	1,915	70	1:4	13.400	32.600	3	20 %	422

Es bleibt als wesentliche Erkenntnis festzuhalten, dass die kontinuierliche retardierte anionische Massepolymerisation von Styrol in dem nun vorliegenden Kreislaufreaktor zumindest bei 70 °C und etwa 20 %igem Umsatz ohne die Bildung von Polymerpfropfen durchgeführt werden kann. Damit war die prinzipielle Funktionsfähigkeit dieses Kreislaufreaktors für die retardierte anionische Massepolymerisation mit diesem Experiment zunächst bestätigt. Dieses positive Ergebnis führte zu

dem Versuch, mit Hilfe der kontinuierlichen Massepolymerisation bei einer höheren Reaktionstemperatur – und damit auch bei größerer Initiatoreffektivität der Magnesiumorganyle – höhere Molekulargewichte durch Verringerung der Initiatorzufuhr zu erreichen. Mit dieser Strategie sollte die Annäherung an Molekulargewichte erfolgen, die für eine technische Anwendung interessant wären.

Bevor die Flußraten der Edukte in dem sich anschließenden Experiment so eingestellt wurden, dass höhere Molekulargewichte resultieren sollten, wurde der Reaktor mit einer konzentrierten Polystyrollösung befüllt, um ein stabiles Anfahren der Anlage zu ermöglichen. Die somit zunächst im Reaktor vorliegende homogene Lösung von Polystyrol in o-Xylol wurde vor Reaktionsbeginn auf die Reaktionstemperatur von 120 °C erhitzt. Dann wurde mit der Eduktzufuhr begonnen, wobei Styrol mit 1,915 ml/min und der Initiator zunächst mit 0,5 ml/min in den Kreislaufreaktor gefördert wurde. Aus diesem Verhältnis der Flüsse ergibt sich ein theoretisch erreichbares Molekulargewicht von 13.400 g/Mol. Nachdem der Kreislaufreaktor mit diesen Parametern 241 min lang stabil gelaufen war, wurde die Initiatorzufuhr auf 0,3 ml/min reduziert, was bei vollständigem Umsatz zu einer Molmasse von 22.300 g/Mol führen sollte. Durch die Verringerung des Flusses verlängerte sich die Verweilzeit im Reaktor um etwa 20 s auf 460 s. Nachdem der Prozess weitere 70 min stabil gelaufen war, wurde die Initiatorzufuhr nach einer Gesamtversuchsdauer von 313 min auf 0,2 ml/min verringert. Dadurch erhöhte sich die Verweilzeit nochmals auf nun 482 s. Das so eingestellte Verhältnis von Monomer- zu Initiatorfluss ergab ein theoretisch erreichbares Molekulargewicht von 33.500 g/Mol. Bis zum Herunterfahren des Kreislaufreaktors nach 430 min lief der Prozess stabil und ohne Störung.

Zur Probenentnahme wurde der Austrag wieder in regelmäßigen Abständen je eine Minute lang in einem eingewogenen und mit einer Lösungsmittelmischung aus THF und Methanol befüllten Probengefäß aufgefangen. Nach Entzug der Lösungsmittel und des Restmonomers im Vakuum wurde das nur noch Produkt enthaltende Probengefäß ausgewogen, so dass eine gravimetrische Bestimmung des Umsatzes möglich war. Anschließend erfolgte die Bestimmung der Molekulargewichte und ihrer Verteilung mittels GPC.

Die gravimetrische Umsatzbestimmung zeigte, dass während fast des gesamten Versuchslaufs das eingesetzte Styrol vollständig umgesetzt wurde. Trotz vollständigen Umsatzes sind die experimentell erreichten Molekulargewichte mit in der ersten Versuchsphase 9.100 g/Mol bedeutend kleiner als erwartet ($M_{n,theo}$=13.400 g/Mol). Diese Tendenz setzt sich auch nach Reduzierung des Initiatorflusses fort, wo im weiteren Verlauf des Experiments experimentell 12.900 g/Mol anstelle

von 22.300 g/Mol bei einem Initiatorfluss von 0,3 ml/min und 21.800 g/Mol anstatt 33.500 g/Mol bei einem Initiatorfluss von 0,2 ml/min erzielt wurden. Wie es bereits während der bei gleicher Reaktionstemperatur durchgeführten Massepolymerisation mit dem vorangegangenen Aufbau des Kreislaufreaktors zu beobachten war, ist dieser Effekt wohl in erster Linie auf eine größere Initiatoreffektivität der Magnesiumspezies zurückzuführen. Hätten jedoch alle Magnesiumorganyle eine lebende Kette initiiert, wären – ein vollständiger Umsatz vorausgesetzt – in der Reihenfolge der im Versuch verwendeten Monomer-/Initiatorverhältnisse theoretisch Molekulargewichte von 7.400 g/Mol, 11.900 g/Mol und 17.900 g/Mol zu erwarten gewesen. Die beobachteten Werte liegen allerdings deutlich höher. Dies zeigt, dass zwar mehr Magnesiumorganyle als zunächst erwartet Polymerketten gestartet hatten, allerdings längst noch nicht alle. Die Molekulargewichtsverteilungskurven der entnommenen Proben sind in der folgenden Abbildung 59 zu sehen.

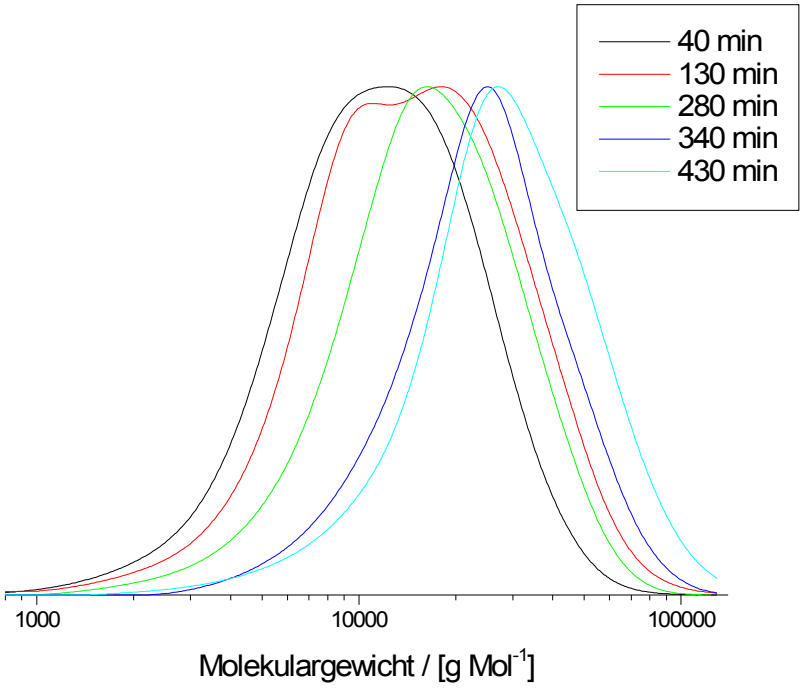


Abbildung 59: Experiment einer kontinuierlichen Massepolymerisation mit Reduzierung der Initiatorzufuhr nach einer Versuchdauer von 241 min und 313 min bei einem Initiator/Retarder-Verhältnis von Li:Mg=1:4: Molekulargewichtsverteilungskurven der zu unterschiedlichen Zeitpunkten entnommenen Proben (T=120 °C)

Die maximal festgestellte Polydispersität ist mit D=1,6, wie zu erwarten, deutlich kleiner als im vorhergehenden Experiment. Dies zeigt, dass auch die lebenden Ketten mit Magnesiumgegenion bei dieser Reaktionstemperatur deutlich schneller wachsen und dass die kleineren erzielten Molmassen nicht auf den Einfluss der Autoinitiierungsreaktion zurückzuführen sind.

Dieser Versuch belegt eindrucksvoll, dass es mit diesem nun optimierten Aufbau des Kreislaufreaktors nicht nur möglich ist, eine kontinuierliche retardierte anionische Massepolymerisation von Styrol durchzuführen, sondern zudem noch Polymere mit deutlich höheren Molekulargewichten herzustellen. Die etwas zu geringen Polydispersitäten von D=1,6 legen allerdings den Verdacht nahe, dass die lebenden Polystyrylanionen, die den Reaktor mehrfach umrunden, bevor sie ausgetragen werden, aufgrund unzureichender Durchmischung nicht in idealer Weise weiter mit Monomer versorgt werden. Aus diesem Grund können diese lebenden Ketten nicht weiter wachsen, was zu den gefundenen engen Molekulargewichtsverteilungen führt. Auch hier spielt also die rheologische Unverträglichkeit vom im Reaktor geförderter Polymerschmelze und neu zugefördertem Monomer eventuell noch eine Rolle. Dennoch war es möglich, einen stabilen Betrieb der Anlage zu gewährleisten. Die Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktion zeigt Tabelle 10.

Tabelle 10: Zusammenfassung der Versuchsparameter der Massepolymerisation von Styrol mit Reduzierung der Initiatorzufuhr im Laufe des Experiments

Initiator / ml/min	***Laufzeit / min***	τ / s	$M_{n,theo}$ * / g/Mol (Li + Mg)	$M_{n,theo}$ ** / g/Mol (Li + 2 Mg)	$M_{n,exp}$ / g/Mol	$M_{w,exp}$ / g/Mol	***D***	***Umsatz stationär***
0,5	0-241	422	13.400	7.400	9.100	14.600	1,6	100 %
0,3	241-313	460	22.300	11.900	12.900	20.100	1,56	100 %
0,2	313-430	482	33.500	17.900	21.800	33.700	1,55	100 %

** Theoretisch erreichbares zahlenmittleres Molekulargewicht, wenn neben den Lithiumorganylen auch ein Carbanion je zugegebenem Magnesiumorganyl eine Polymerkette initiiert.*

***Theoretisch erreichbares zahlenmittleres Molekulargewicht, wenn alle Carbanionen des Initiators und Retarders eine Polymerkette starten.*

7.4 Resümee

Es konnte gezeigt werden, dass Aufbau und Betrieb eines kontinuierlichen Kreislaufreaktors zur retardierten anionischen Polymerisation von Styrol in Masse möglich sind. Dazu wurde zunächst ein System zur Eduktförderung entwickelt, das insbesondere die große Reaktivität des Initiators berücksichtigt und durch den Einsatz robuster HPLC-Pumpen dessen exakte und kontinuierliche Förderung ermöglicht. Zur Stabilisierung des konstanten Flusses dieser Pumpen war lediglich der Einsatz von Rückschlagventilen und ein größerer Eduktfluss notwendig. Da für Monomer und Initator gleichartige Pumpen zum Einsatz kamen, war für die Mischung von Styrol und Initiator der Einsatz eines T-Stücks hinreichend, ohne dass Schwankungen beim Fluss der Edukte auftraten, die

sich zwangsläufig auf die resultierenden Molmassen und Molekulargewichtsverteilungen ausgewirkt hätten.

Zusätzlich zum Einsatz einer stabil funktionierenden Eduktzufuhr ermöglicht das Befüllen des Kreislaufreaktors mit einer Polymerlösung ein sicheres und kontrolliertes Anfahren des Reaktors. Wie schon anhand der Vorversuche im Rohrreaktor beobachtet werden konnte, zeigte sich gerade in der Anlaufphase des Kreislaufreaktors, dass bei dem Start mit der Massepolymerisation im Rohr ortsabhängig stark unterschiedliche Umsätze erreicht werden. Diese können im weiteren Verlauf zu rheologischen Unverträglichkeiten führen, wie sie bei einigen Versuchen im Kreislaufreaktor auch nachgewiesen werden konnten. Folge kann letztlich das Verstopfen des gesamten Reaktors sein.

Zur Kompensation der rheologischen Unverträglichkeiten wurde mit Anlage 5 ein Reaktoraufbau realisiert, der die Durchmischung der niederviskosen Edukte und des hochviskosen Produkts erleichtern sollte. Die Eduktzugabe wurde so installiert, dass die Zahnradpumpe als aktiver Mischer wirkte. Abbildung 60 zeigt schematisch, wie in einer solchen Anordnung der kontinuierliche Eduktstrom unterbrochen und so eine Durchmischung mit dem Reaktionsmedium erleichtert wird. Auf diese Weise wird die Bildung von festen Polymerpfropfen vermieden.

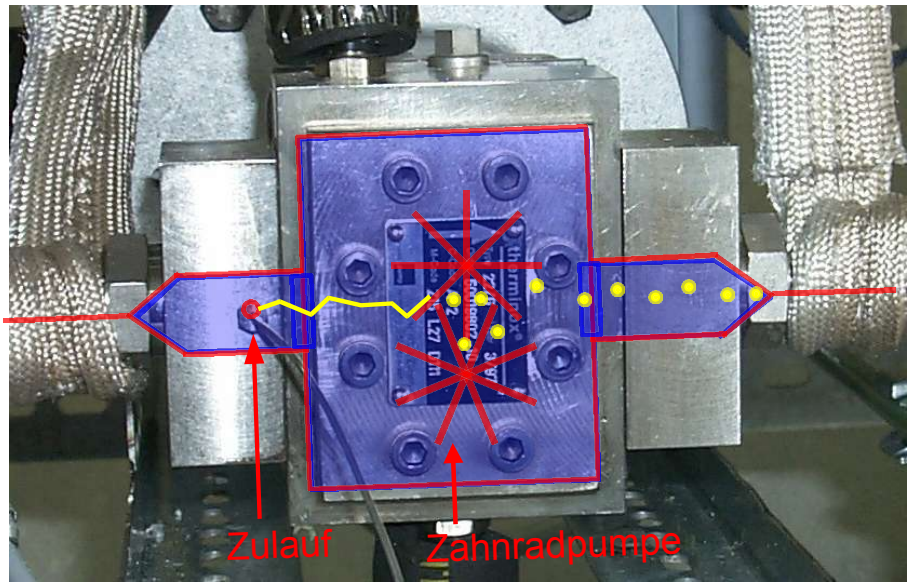


Abbildung 60: Schematische Darstellung der Wirkungsweise der Zahnradpumpe als aktiver Mischer

Ein weiterer wichtiger Schritt, die Bildung von Polymerpfropfen und damit das Zupolymerisieren der Anlage zu vermeiden, ist die Eliminierung von Totvolumina, die sich unter anderem durch den Einsatz von Rohrdurchmessern verschiedener Größe sowie scharf geknickten Winkelelementen ergaben. Dieser Aspekt wurde insbesondere im Entwicklungsschritt von Anlage 4 zu Anlage 5 um-

gesetzt. Inwiefern in diesem Zusammenhang der Einsatz statischer Mischer den Verlauf der retardierten anionischen Massepolymerisation von Styrol in Anlage 5 noch verbessern könnten, konnte aus Zeitgründen nicht mehr geklärt werden.

Prinzipiell konnte gezeigt werden, dass mit dem in Anlage 5 realisierten Kreislaufreaktor auch Polymere mit massenmittleren Molekulargewichten von bis zu 33.700 g/Mol hergestellt werden können. Diese Molmassen können insbesondere durch die Erhöhung der Monomerzufuhr noch gesteigert werden. Dies ist vor dem Hintergrund zu betrachten, dass bei Implementierung des Kreislaufreaktors in die in der Einleitung vorgestellten Gesamt-Miniplant-Anlage nach dem Verlassen des Kreislaufreaktors nur ein Umsatz von etwa 80 % geplant ist, hier allerdings stets ein vollständiger Umsatz des Monomers erreicht wurde. Es besteht also durchaus die Möglichkeit, durch die Vergrößerung des Monomerflusses höhere Molekulargewichte anzustreben. Gleichzeitig würde durch diese Maßnahme die Verweilzeit im Reaktor und so auch der Umsatz verringert. Zudem sollte durch die auf diese Weise sinkende Konzentration lebender Kettenenden auch der ohnehin geringe Einfluss der gefundenen Nebenreaktionen – insbesondere der der „Isomerisierungsreaktion“ – weiter zurückgedrängt werden.

Insbesondere die in dieser Arbeit aufgeführten Fälle, in denen die Polymerisationsanlage im Laufe eines Experiments zupolymerisiert wurde, stellen einen Aspekt in den Vordergrund, der für die erfolgreiche Durchführung von Massepolymerisationen im Kreislaufreaktor von elementarer Bedeutung ist. Hierbei handelt es sich um den Einfluss der extrem hohen rheologischen Unverträglichkeit der bereits recht hochviskosen Polymerlösung oder –schmelze mit dem neu zugeförderten Monomer/Initiator-Gemisch. Ohne ausreichende aktive Mischer im Reaktor kann eine solche Polymerisation nicht stabil laufen, sondern wird auf die Dauer durch Zufahren eines aus anderen Gründen kritischen Rohrabschnitts zum Erliegen kommen. Dabei ist entscheidend, dass das aktive Mischelement zum einen sehr intensiv arbeitet und zum anderen möglichst dicht hinter der Monomerzuführung angebracht ist.

Statische Mischelemente in Rohrbereichen, in denen keine durch aktive Mischelemente gewährleistete homogene Mischung vorliegt, wirken auf Dauer vielmehr in der Art eines Siebs für sich ablösende Ablagerungen. Die faktische Bedeutung dieser Gesichtspunkte waren vor Beginn dieser Arbeit allerdings nicht in vollem Umfang bekannt und führten zu den zahlreichen wenig erfolgreichen Anlagenkonzeptionen, von denen in der vorliegenden Niederschrift nur einige erläutert wurden.

Eine mit dem jetzt verfügbaren Wissen neu konzipierte Anlage würde sich vor allem durch eine viel größere Effizienz der aktiven Mischer – zum Beispiel durch den Einsatz von zwei Zahnradpumpen im Kreislaufreaktor – sowie einem möglichst nah vor der Eduktzufuhr implementierten Produktaustrag auszeichnen. Auf statische Mischer sollte ebenso wie auf stark gekrümmte Winkelkomponenten oder Querschnittsverjüngungen der Reaktorrohre vollständig verzichtet werden. Mit einer solchermaßen aufgebauten Anlage sollte eine Untersuchung der polymerchemischen Vorgänge im Verlauf ihres kontinuierlichen Betriebs deutlich erleichtert werden.

8 Retardierte anionische Polymerisation von 2-Vinylpyridin

Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass die retardierte anionische Massepolymerisation im Fall von Styrol auch in einem kontinuierlichen Prozess umgesetzt werden kann. Die besonderen Charakteristika, die die anionische Polymerisation auszeichnen, führten zu der Idee, mit dem Initiatorsystem der retardierten Polymerisation und nach Möglichkeit später ebenfalls in einem kontinuierlichen Prozess Blockcopolymere zu synthetisieren. Um eine solche Option zu prüfen, war es zunächst erforderlich, im klassischen Reaktionskolben und somit im Batch zu zeigen, dass das retardierte Polymerisationsverfahren grundsätzlich auf andere Monomere übertragen werden kann. Bisher wurde das Retardersystem nämlich nur auf die unpolaren Monomere Styrol und Butadien angewendet[79]. Sollte es sich zeigen, dass dieses Initiatorsystems auch für die Polymerisation polarerer Monomere wie zum Beispiel des 2-Vinylpyridins geeignet ist, könnten sich hieraus neue Möglichkeiten technischer Polymersynthesen eröffnen. Poly (2-vinylpyridin) ist industriell u. a. bei der Herstellung von Membranen von Interesse und ermöglicht einen eleganten Zugang zu Polyelektrolyten. Des Weiteren kann Poly(2-vinylpyridin) nach Dotierung mit Jod eine Leitfähigkeit von 10^{-4} S·cm^{-1} erreichen[83], was zusätzliche Anwendungen als halbleitendes Polymer ergäbe.

Die heute bekannte, konventionelle Synthese von Blockcopolymeren mit Poly(2-vinylpyridin)-Segmenten mittels sequentieller anionischer Polymerisation und *s*-Butyllithium als Initiator arbeitet bei sehr tiefen Temperaturen[84,85]. Auch die Verwendung von Dibutylmagnesium zur Initiierung der anionischen Polymerisation von 2-Vinylpyridin in THF wurde bereits untersucht[86]. Allgemein ist bei der Durchführung der anionischen Polymerisation von 2-Vinylpyridin zu beachten, dass das Anion des lebenden Kettenendes viele Nebenreaktionen verursacht, wie vor allem Schmitz und Mitarbeiter untersucht haben[87]. Die für die vorliegende Arbeit wichtigen Nebenreaktionen werden im Folgenden kurz vorgestellt. Besonders wichtig ist dabei der nukleophile Angriff des lebenden Kettenendes auf den Pyridin-Substituenten in ortho-Position zum Stickstoff:

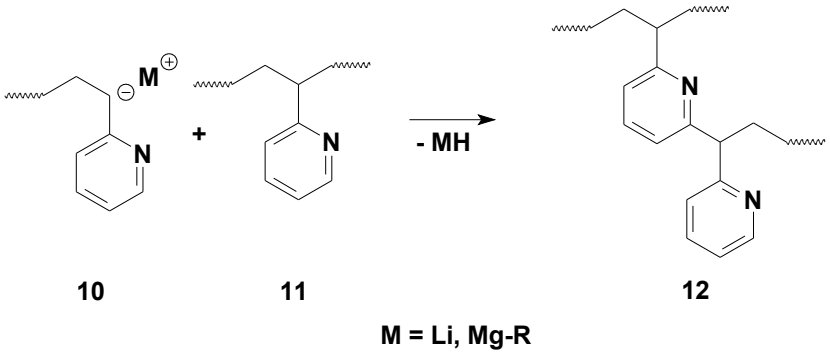


Abbildung 61: Anlagerung eines Poly(2-vinylpyridinyl)-Anions an einen Aza-Ring der eigenen oder einer anderen Polymerkette

Durch diesen Angriff der aktiven Spezies **10** am Aza-Ring einer anderen oder der eigenen Poly (2-vinylpyridin)-Kette **11** wird das Kettenwachstum abgebrochen und es resultiert eine Verzweigung im Polymer **12**. In einer anderen Reaktion kann auch im klassischen Sinn einer Kettenübertragung ein Proton abstrahiert werden:

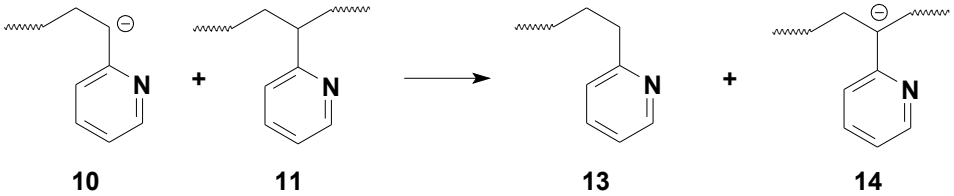


Abbildung 62: Abstraktion eines Protons aus der Hauptkette von Poly(2-vinylpyridin) durch ein lebendes Kettenende

Hier wird das polymerisationsaktive Anion **10** durch Abstraktion eines Protons auf die Hauptkette von **11** übertragen, so dass ein tertiäres Carbanion **14** entsteht. **14** kann nun auf zwei Wegen weiter reagieren. Zum einen kann durch weitere Anlagerung von Monomer eine Verzweigung entstehen:

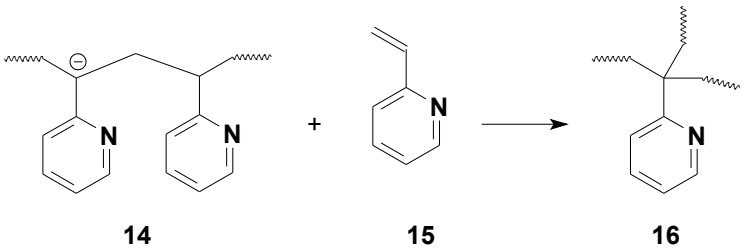
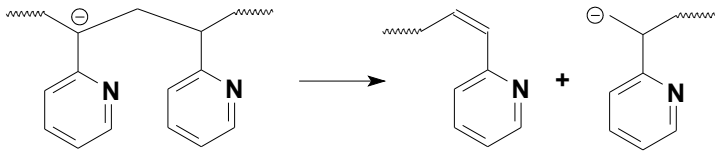


Abbildung 63: Verzweigung von Poly(2-vinylpyridin) nach Kettenübertragung auf das Polymer

Zum anderen können unter Kettenbruch aus **14** ein Makromonomer **17** und ein lebendes Kettenende **18** resultieren:



14 **17** **18**

*Abbildung 64: Kettenbruch von **14** unter Bildung eines Makromonomers **17** und eines lebenden Kettenendes **18***

Durch Kombinationen der vorgestellten Reaktionen können auch vernetzte Produkte resultieren. Koppeln zum Beispiel lebende Kettenenden des verzweigten Produkts **16** mit Pyridin-Substituenten an einer anderen Polymerkette nach der in Abbildung 61 formulierten Reaktion, ergibt sich ein vernetztes Produkt.

Aufgabe im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es zu untersuchen, ob und inwieweit sich diese und andere Nebenreaktionen durch Einsatz des Initiator/Retarder-Systems auch bei höheren Reaktionstemperaturen unterbinden lassen. Die hierzu im Folgenden vorgestellten Untersuchungen beschreiben die Anwendung des Retardersystems zunächst auf die Homopolymerisation und daran anschließend auf die Blockcopolymerisation von 2-Vinylpyridin bei erhöhten Temperaturen. Im dritten Abschnitt des Kapitels wird versucht, die in Abbildung 61 gezeigte Reaktion zur gezielten Herstellung von verzweigten Strukturen einzusetzen.

8.1 Retardierte anionische Homopolymerisation von 2-Vinylpyridin

Bevor 2-Vinylpyridin als Comonomer in einer sequentiellen Blockcopolymerisation mit einem Initiatorsystem bestehend aus *s*-Butyllithium und Dibutylmagnesium möglichst unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Herstellung von Polystyrol verwendet werden kann, muss zunächst überprüft werden, ob dieses Initiatorsystem überhaupt unter milden Bedingungen zur Homopolymerisation von 2-Vinylpyridin geeignet ist. Sollte es zudem noch möglich sein, die retardierte anionische Polymerisation von 2-Vinylpyridin in Masse durchzuführen, könnte dieses Reaktionssystem eventuell direkt auf einen kontinuierlichen Prozess übertragen werden.

Um die Möglichkeit einer retardierten anionischen Massepolymerisation von 2-Vinylpyridin bei Raumtemperatur in einem Vorexperiment orientierend zu untersuchen, wurde in einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Rundkolben technisches 2-Vinylpyridin vorgelegt und unter intensivem Rühren mit Initiatorlösung im Verhältnis von Li:Mg=1:4 versetzt. Aus dem hier gewählten Verhältnis von Monomer und Initiator/Retarder sollte theoretisch ein Polymer mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 13.300 g/Mol resultieren, wenn alle zugegebenen Carbanionen eine Kette starten. Die Annahme, dass alle zugegebenen Carbanionen eine lebende Kette starten, wird durch Untersuchungen von Fontanille[86] zur anionischen Polymerisation von 2-Vinylpyridin mit Dibutylmagnesium als Initiator gestützt.

Unmittelbar nach Zugabe des Initiators färbte sich das Reaktionsmedium tiefrot, und es fiel ein roter Feststoff aus, der ein weiteres Rühren der Reaktionsmischung verhinderte. Nach Zugabe von einigen Tropfen Methanol zum Abbruch der Reaktion wurde der Niederschlag abgesaugt. Allerdings scheiterte der Versuch, den Niederschlag mit Lösungsmitteln wie zum Beispiel THF aufzunehmen, in denen Poly(2-vinylpyridin) gewöhnlich löslich ist.

Tabelle 11: Reaktionsbedingungen für die retardierte anionische Massepolymerisation von 2-Vinylpyridin bei Raumtemperatur

2-Vinylpyridin / g	***Initiator / 10^{-4} Mol***	***Li:Mg***	***$M_{n,theo}$ / g/Mol***
15,2	6,3	1:4	13.300

Da das Produkt vollkommen unlöslich war und auch nur unwesentlich quoll, wurde der Schluss gezogen, dass es stark vernetzt war. Die anionische Massepolymerisation von 2-Vinylpyridin scheint also zumindest unter den gewählten Bedingungen und bei Verwendung dieses Initiatorsystems bei Raumtemperatur nicht möglich. In einem nächsten Schritt galt es zu klären, ob die Möglichkeit besteht, die auftretende Vernetzung dadurch zu vermeiden, dass die Polymerisation in Lösung durchgeführt wurde: In Lösung ist die Konzentration der aktiven Kettenenden geringer, so dass auch die Wahrscheinlichkeit des Angriffs eines lebenden Kettenendes auf einen Pyridin-Ring sinken sollte. Um dies mit der notwendigen Genauigkeit zu untersuchen, kam bei den folgenden Versuchen eine vollständig aus Glas bestehende Hochvakuumlinie zum Einsatz, deren Arbeitsplätze zudem mit reinem Stickstoff bedient werden konnten.

Um zu untersuchen, ob auch in Lösung Vernetzungsprodukte entstehen, wurden in einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Glasreaktor die Edukte wie folgt zur Reaktion gebracht:

5,7x10-^{2} Mol 2-Vinylpyridin (6 g) und 1,05x10^{-3} Mol Initiator/Retarder-Gemisch (Li:Mg=1:4) reagierten 30 min lang bei Raumtemperatur in 100 ml Toluol. In anderen Experimenten wurden hingegen nur 2,66x10^{-2} Mol 2-Vinylpyridin(2,8 g) mit 2,1x10^{-4} Mol Initiatormischung (Li:Mg=1:4) in derselben Menge des gleichen Mediums 2 min lang polymerisiert. Alle Ansätze wurden durch Zugabe von entgastem Methanol abgebrochen. Anschließend wurde die Reaktionslösung einrotiert und der Rückstand in Benzol gelöst, um die anorganischen Salze zu entfernen. Die Benzollösung wurde nach ihrer Filtration gefriergetrocknet. Anschließend erfolgte eine Messung mittels GPC. Um den Elugrammen der GPC Molekulargewichte zuordnen zu können, wurde eine mit Polystyrol-standards erstellte Kalibrationskurve verwendet. Im Falle einer Reaktionszeit von 2 min wurde bei einer Polydispersität von D=1,3 ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 18.500 g/Mol festgestellt. Theoretisch war eine Molmasse von 7.400 g/Mol erwartet worden. Nach einer Reaktionszeit von 30 min ergab sich bereits eine Polydispersität von D=1,6 und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 20.500 g/Mol. Hier war unter der Voraussetzung, dass alle Carbanionen eine lebende Kette initiieren, theoretisch eine Molmasse von 3.200 g/Mol erwartet worden.

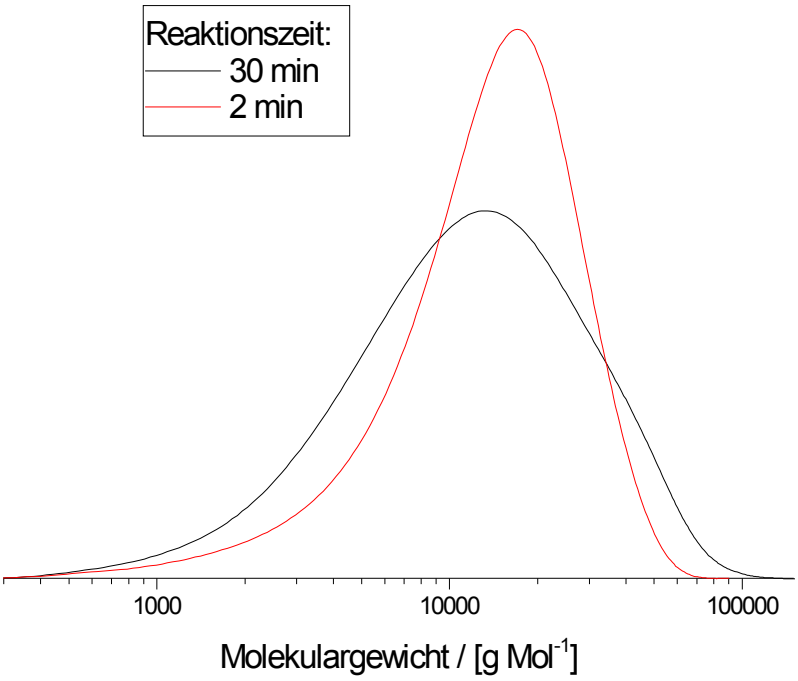


Abbildung 65: Vergleich der Molekulargewichtsverteilungskurven bei einer retardierten anionischen Polymerisation von 2-Vinylpyridin nach einer Reaktionszeit von 2 min beziehungsweise 30 min in Toluol

Damit war offensichtlich geworden, dass bei einer Reaktionszeit von 30 min die Molekulargewichtsverteilung sehr breit und das Molekulargewicht um ein Vielfaches größer als der theoretisch zu erwartende Wert wird. Dies gilt etwas eingeschränkter allerdings auch für die nach 2 min

abgebrochene Reaktion. Im Fall der längeren Versuchsdauer wurde das theoretisch zu erwartende Molekulargewicht um mehr als das sechsfache überstiegen. Das Produkt des anderen Versuchs hatte etwa die 2,5fache Molmasse des theoretisch zu erwartenden Werts. Zudem war somit klar geworden, dass bereits nach 2 min die Reaktion vollständig abgelaufen war. Dabei ergab sich jedoch eine deutlich engere Molekulargewichtsverteilung als bei dem Experiment mit der längeren Versuchsdauer. Die Reaktionsparameter und -ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Reaktionsbedingungen für die retardierten anionischen Polymerisationen von 2-Vinylpyridin in Toluol

***t* / min**	***T* / °C**	***2-Vinylpyridin* / Mol**	***Initiator* / 10^{-3} Mol**	**$M_{n,theo}$ / g/Mol**	**$M_{n,exp}$ / g/Mol**	***D***
30	25	$5{,}7 \times 10^{-2}$	1,05	3.200	20.500	1,6
2	25	$2{,}66 \times 10^{-2}$	0,21	7.400	18.500	1,3

Es zeigte sich, dass aufgrund der Durchführung der Reaktion in Lösung keine weiteren Vernetzungsprodukte mehr beobachtet werden konnten. Dies wird vor allen Dingen an der guten Löslichkeit der beiden resultierenden Polymere zum Beispiel in THF deutlich. Auf der anderen Seite lässt die Tatsache, dass die Polymerisation bereits nach 2 min beendet ist, deutlich erkennen, dass die Reaktion trotz formaler Retardierung bei Raumtemperatur zu schnell abläuft, um während der Polymerisation eine repräsentative Menge an Proben zu entnehmen. Dies verhinderte eine Verfolgung des Umsatzverlaufs und damit auch unter diesen Bedingungen die Untersuchung, ob mit dem Retardersystem eine kontrolliert lebende Polymerisation von 2-Vinylpyridin gestartet und durchgeführt werden kann. Aus diesem Grund sollte dieser Aspekt bei deutlich tieferen Temperaturen nochmals untersucht werden.

Zur genaueren Untersuchung der Kinetik der retardierten anionischen Polymerisation von 2-Vinylpyridin im Vergleich zur klassischen Methode (mit *s*-Butyllithium als Initiator) beziehungsweise zur Initiierung der Polymerisationsreaktion mit *n,n*-Dibutylmagnesium wurden mehrere Versuchsläufe durchgeführt. Die Ergebnisse wurden dann denen gegenübergestellt, die mit reinem *s*-Butyllithium beziehungsweise *n,n*-Dibutylmagnesium erzielt wurden. Zunächst war dazu allerdings erforderlich, die minimale Reaktionstemperatur zu ermitteln, bei der eine erfolgreiche Initiierung der Polymerisationsreaktion noch möglich ist. Davon ausgehend, dass *n,n*-Dibutylmagnesium langsamer initiiert als *s*-Butyllithium oder das retardierende Initiatorsystem, wurden bei -78 °C zu 2,37 g 2-Vinylpyridin in 100 ml THF 0,14 ml DBM gegeben. Eine charakteristische Rotfärbung der Reaktionslösung, die als Indikator für die Existenz von Poly(2-vinylpyridinyl)-Anionen angesehen werden kann, trat erst bei Erwärmung des Reaktionsmediums auf -43 °C auf. Nach Zugabe der

gleichen Menge DBM bei 0 °C zu 2,36 g 2-Vinylpyridin in 100 ml Toluol wurde bereits nach 1 min ein vollständiger Umsatz zu gut löslichem Poly(2-vinylpyridin) gefunden. Vergleichende reaktionskinetische Untersuchungen der Initiatoren *s*-Butyllithium, *n,n*-Dibutylmagnesium und dem Retardersystem mit einem Verhältnis Li:Mg=1:4 sollten demnach sinnvollerweise innerhalb des Temperaturintervalls von -43 °C und 0 °C durchgeführt werden.

Vergleichende Experimente mit den drei Initiatorsystemen wurden in Toluol zwischen -23 °C und -33 °C durchgeführt. Dabei wurde das Verhältnis von Monomer zu Initiator so eingestellt, das in allen drei Fällen die Konzentration der aktiven Spezies in der Reaktionslösung in etwa gleich war (Vgl. Tabelle 13). Dies führte bei den einzelnen Polymerisationsversuchen zu unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen, da Dibutylmagnesium im Gegensatz zu Butyllithium zwei lebende Ketten startet. Im Laufe der Experimente wurden Proben entnommen, deren lebende Polymerketten unmittelbar nach Entnahme mit entgastem Methanol abgebrochen wurden. Nach der Bestimmung des Umsatzes mittels Gaschromatographie wurde den Proben das Lösungsmittel entzogen. Anschließend wurde das resultierende Polymer in Benzol gelöst, um Metallsalze zu entfernen und danach im Vakuum gefriergetrocknet. Darauf folgte eine Untersuchung der einzelnen Proben mit der GPC. In Tabelle 13 sind die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuchsläufe aufgeführt.

Tabelle 13: Reaktionsbedingungen der vergleichenden Polymerisationen von 2-Vinylpyridin mit s-Butyllithium, n,n-Dibutylmagnesium und dem Initiator/Retarder-System

Initiator	$[M]_0$ / 10^{-2} Mol	$[I]_0$ / 10^{-4} Mol	***T*** / °C	$M_{n,theo}$ / g/Mol
Retarder	2,2	1,6	-23	8000
DBM	2,2	1,4	-29	8200
s-BuLi	2,2	2,6	-33	8800

Abbildung 66 zeigt die logarithmische Auftragung des Kehrwerts des – aus den gemessenen Umsätzen bestimmten – Restmonomergehalts als Funktion der Reaktionszeit. Verlaufen die Datenpunkte einer solchen Auftragung entlang einer Geraden, dann kann von einer Reaktion pseudoerster Ordnung gesprochen werden, in der weder Abbruchreaktionen noch langsame Initiierung vorliegen. Aus Abbildung 66 wird deutlich, dass die Steigung des Verlaufs des Graphen des mit *s*-Butyllithium gestarteten Experiments von allen Versuchen am größten ist. Dies war nicht unerwartet, obwohl das Experiment bei der niedrigsten Temperatur durchgeführt wurde, da Lithiumorganyle deutlich reaktiver sind als beispielsweise Magnesiumorganyle. Dagegen zeigt der Verlauf der Datenpunkte des mit dem Retardersystem initiierten und bei der höchsten Temperatur durchge-

führten Versuchslaufs die geringste Steigung. Der Verlauf der Messpunkte der mit DBM initiierten Polymerisation zeigt schließlich eine Steigung, die zwischen denen der beiden anderen Experimente liegt.

Bei den Messpunkten in Abbildung 66 ist zu beachten, dass sie lediglich bei der mit dem Initiator/Retarder-System gestarteten Polymerisation näherungsweise eine Gerade ergeben, also nur bei dieser Reaktion keine Abbruchreaktionen feststellbar waren. Im Falle der nur mit *s*-Butyllithium initiierten Reaktion scheint dagegen die Steigung mit der Dauer des Experiments zuzunehmen. Dies zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im Laufe der Reaktion größer wurde, was auf eine trotz der ohnehin großen Wachstumsgeschwindigkeit dennoch langsame Initiierung hindeuten könnte. Im Gegensatz dazu nimmt die Steigung bei der mit DBM gestarteten Polymerisation ab, was Abbruchreaktionen vermuten lässt.

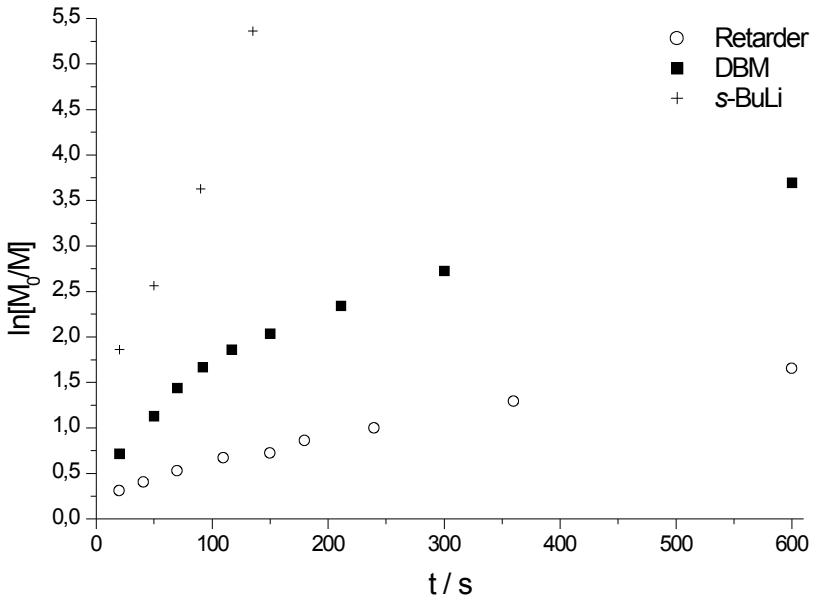


Abbildung 66: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit der anionischen Polymerisation von 2-Vinylpyridin unter Einsatz der Initiatorsysteme: s-Butyllithium, n,n-Dibutylmagnesium und s-Butyllithium/n,n-Dibutylmagnesium (Li:Mg=1:4) bei etwa -30°C in Toluol

Ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der Polymerisation von 2-Vinylpyridin zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit beim Initiator/Retarder-System niedriger ist als bei den beiden anderen Initiatorsystemen, obwohl diese Reaktionen bei noch tieferer Temperatur durchgeführt wurden. Dies wird aus dem flacheren Verlauf der Datenpunkte deutlich. Mithilfe einer linearen Regression kann die apparente Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit k_{app}=3,37x10^{-3} s^{-1} bestimmt werden.

Bei der Auftragung der Molekulargewichte in Abhängigkeit vom Umsatz verlaufen sowohl die Datenpunkte der mit *n,n*-Dibutylmagnesium als auch der mit dem Retardersystem gestarteten Polymerisation entlang einer Geraden durch den Koordinatenursprung. Es sind also keine Übertragungsreaktionen festzustellen. Dagegen verlaufen die Messpunkte der mit *s*-Butyllithium initiierten Reaktion ausgehend vom Koordinatenursprung exponentiell, was auf Kopplungsreaktionen hindeutet (vgl. Abbildung 67).

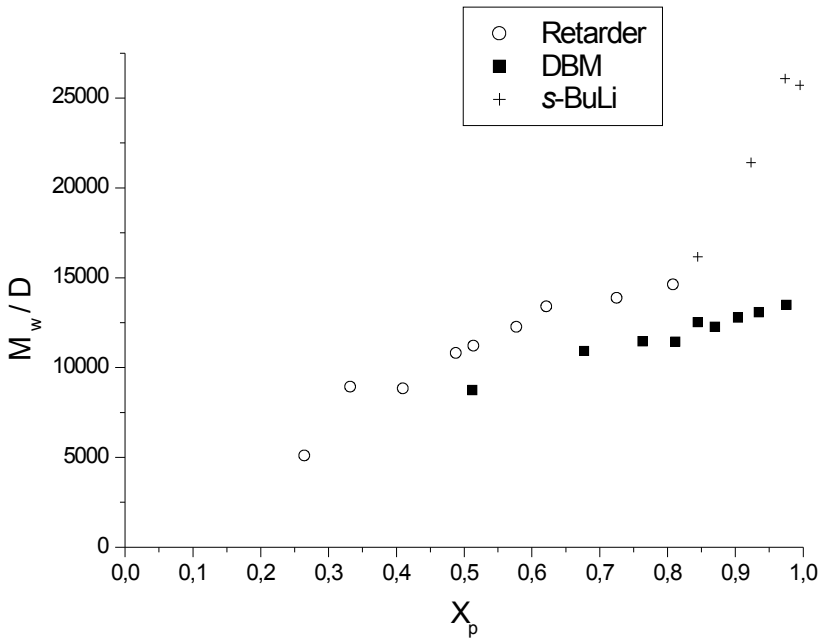


Abbildung 67: Auftragung der Molekulargewichte der anionischen Polymerisation von 2-Vinylpyridin als Funktion des Umsatzes unter Einsatz der Initiatorsysteme: s-Butyllithium, n,n-Dibutylmagnesium und s-Butyllithium/n,n-Dibutylmagnesium (Li:Mg=1:4) bei etwa -30°C in Toluol

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bei Einsatz des Initiator/Retarder-Systems (Li:Mg=1:4) im Temperaturbereich zwischen -20 °C und -30 °C in Toluol prinzipiell eine ideal lebende anionische Polymerisation von 2-Vinylpyridin initiiert werden kann. Es sind in diesem Temperaturbereich also keine Abbruch- und keine Übertragungsreaktionen erkennbar. Zudem ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei Einsatz des retardierenden Initiatorsystems im Vergleich zur Initiierung der Reaktion mit reinem s-Butyllithium oder reinem *n,n*-Dibutylmagnesium deutlich geringer. So konnte – bezogen auf die Reaktionsgeschwindigkeit – bereits gezeigt werden, dass der Einsatz des Initiator/Retarder-Systems für die Reaktionsführung ein Vorteil ist. Bei der Betrachtung der Molekulargewichte in Abhängigkeit vom Umsatz können, da keine Nebenreaktionen gefunden wurden, deutliche Vorteile zugunsten des Initiator/Retarder-Systems festgehalten werden. Dieses

Ergebnis stärkt optimistische Erwartungen bei der Verwendung des Initiator/Retarder-Systems für die Blockcopolymerisation von 2-Vinylpyridin mit Styrol.

8.2 Synthese von Polystyrol-b-Poly(2-vinylpyridin)-Blockcopolymeren via retardierte anionische Polymerisation

Durch die oben beschriebenen Experimente konnte gezeigt werden, dass die retardierte anionische Polymerisation von 2-Vinylpyridin bereits bei -23 °C in Form einer ideal lebenden Polymerisation durchgeführt werden kann. Auf dieser Basis sollte nun versucht werden, mithilfe des Initiator/Retarder-Systems nun zudem Blockcopolymere aus Styrol und 2-Vinylpyridin herzustellen. Zur Umsetzung dieser Idee muss primär in Erfahrung gebracht werden, welche der beiden aktiven Spezies – das Polystyrylanion oder das Poly(2-vinylpyridinyl)-Anion – die reaktivere und somit in der Lage ist, das fremde Monomer im Sinne eines weiteren Kettenwachstums zu addieren. Zu diesem Zweck kann die Reaktivität des jeweiligen Carbanions abgeschätzt werden, indem die Basenexponent der korrespondierenden Verbindungen der aktiven Kettenenden betrachtet wird[4]. Für das Polystyrylanion wird der pk_a von Toluol (pk_a=43) herangezogen und mit dem von 4-Methylpyridin (pk_a=35) stellvertretend für das Poly(2-vinylpyridinyl)-Anion verglichen. In diesem Zusammenhang wird davon ausgegangen, dass der Basenexponent von 4-Methylpyridin mit dem von 2-Methylpyridin vergleichbar ist. Da das Polystyrylanion als stärkere Base demnach deutlich reaktiver als das 2-Vinylpyridylanion ist, muss zunächst Styrol polymerisiert werden und dann mit dem fertig polymerisierten Polystyrylanion im Anschluss die Wachstumsreaktion von Poly(2-vinylpyridin) gestartet werden.

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff befüllten Reaktor wurden in 100 ml Toluol $2{,}1 \times 10^{-4}$ Mol Initiator/Retarder-Mischung (Li:Mg=1:4) und nach Erwärmung auf 90 °C 2,03 g Styrol (0,02 Mol, $M_{n,theo}$=9.700 g/Mol) zugegeben. Nach 3h wurde die Lösung auf -23 °C abgekühlt und eine Probe des Precursors entnommen. Anschließend wurden 2,05 g 2-Vinylpyridin (0,02 Mol) zugesetzt. Daraus folgte – eine Polystyrylanionen-Konzentration von $2{,}1 \times 10^{-3}$ Mol/l vorausgesetzt – ein theoretisch zu erwartendes Molekulargewicht von 9.800 g/Mol für das Poly(2-vinylpyridin)-Blocksegment. Während der Polymerisation von Styrol war die Reaktionslösung gelb und färbte sich nach Zugabe von 2-Vinylpyridin dunkelrot. Die Lösung blieb im Laufe der beiden Reaktionsschritte klar und homogen. Die Reaktion wurde 15 min nach Zugabe des 2-Vinylpyridins durch entgastes Methanol abgebrochen. Anschließend wurden sowohl dem Endprodukt als auch der

Precursor-Probe das Lösungsmittel entzogen und der jeweils resultierende Rückstand in Benzol aufgenommen, um anorganische Salze zu entfernen. Nach Filtration wurden die Proben im Hochvakuum gefriergetrocknet und anschließend mittels GPC vermessen. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: Zusammenfassung der Parameter und Eduktkonzentrationen zu Reaktionsbeginn für die sequentielle Blockcopolymerisation von Styrol bei 90 °C und 2-Vinylpyridin bei -23 °C in Toluol

Styrol / Mol	***2-Vinylpyridin / Mol***	***Initiator / 10^{-4} Mol***	***$M_{n,PS,theo}$ / g/Mol***	***$M_{n,VP,theo}$ / g/Mol***	***T_{PS} / °C***	***T_{VP} / °C***
0,02	0,02	2,1	9.700	9.800	90	-23

Die aus der GPC erhaltenen Molekulargewichtsverteilungskurven (vgl. Abbildung 68) zeigen, dass sich die Kurve des vermuteten Blockcopolymers kaum von der des Precursors unterscheidet. Es tritt lediglich eine leichte Schulter zwischen 30.000 und 40.000 g/Mol auf. Zudem enthält das Produkt in geringer Häufigkeit Polymer mit Molekulargewichten bis zu etwa 1.000.000 g/Mol. Aus diesem Ergebnis lassen sich zwei Schlussfolgerungen ziehen. Zum einen lässt sich aus dem kaum veränderten Peak der Hauptfraktion schließen, dass die Blockeffizienz außerordentlich gering war. Es konnten also nur wenige lebende Polystyrolketten 2-Vinylpyridin anlagern. Zum anderen wird anhand des „Tailings“ in den hochmolekularen Bereich deutlich, dass das 2-Vinylpyridin nur sehr langsam addiert wurde. Denn dieser langsame Start und die Tatsache, dass alle aktiven Spezies in etwa gleich schnell wachsen, führen zu einer solch breiten Molekulargewichtsverteilung.

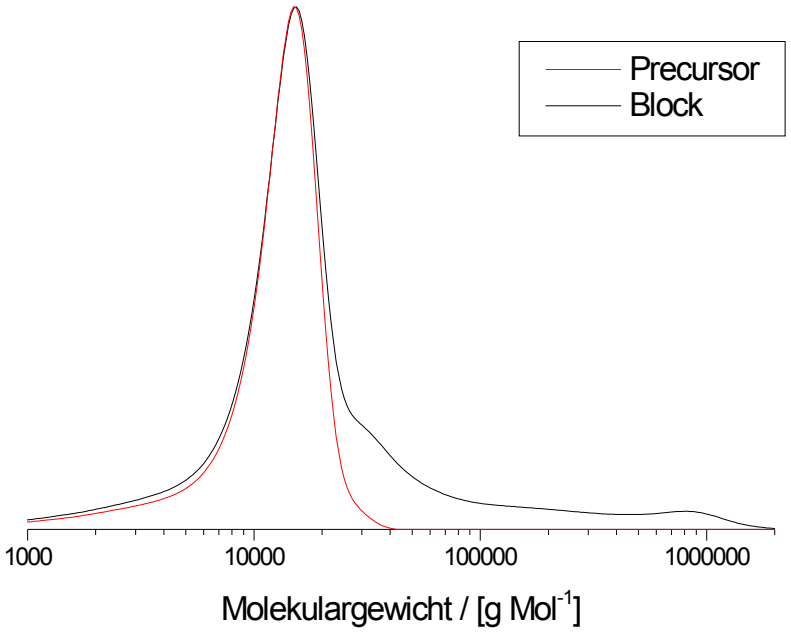


Abbildung 68: Molekulargewichtsverteilungskurven von Precursor und Endprodukt der sequentiellen Blockcopolymerisation von Styrol bei 90 °C und 2-Vinylpyridin mit dem retardierenden Initiatorsystem bei -23 °C in Toluol

Aufgrund der langsamen und offensichtlich unvollständigen Initiierung der Polymerisation von 2-Vinylpyridin durch das lebende Polystyrol liegt der Schluss nahe, dass die gewählte Reaktionstemperatur für die Initiierung der Blockcopolymerisation des 2-Vinylpyridins zu niedrig ist.

Eine Aktivierung des lebenden Polystyrols zur effektiveren Initiierung der Blockcopolymerisation von 2-Vinylpyridin könnte durch Erhöhung der Reaktionstemperatur erzielt werden. Dabei wäre allerdings nicht auszuschließen, dass das Polystyrylanion **1** auch ungewünschte Nebenreaktionen eingeht. Damit dies vermieden wird, kann das Polystyrylanion sterisch etwas stärker abgeschirmt werden. Dafür eignet sich beispielsweise die Reaktion des Polystyrylanions mit 1,1'-Diphenylethen (DPE) **20**, das zudem den Vorteil hat, anionisch nicht homopolymerisierbar zu sein. Nach Addition von exakt einem Molekül DPE an das lebende Kettenende zu **21** sollte die Polymerisation von 2-Vinylpyridin **15** unter Bildung des Blockcopolymers **22** auch bei erhöhten Temperaturen fortgesetzt werden können.

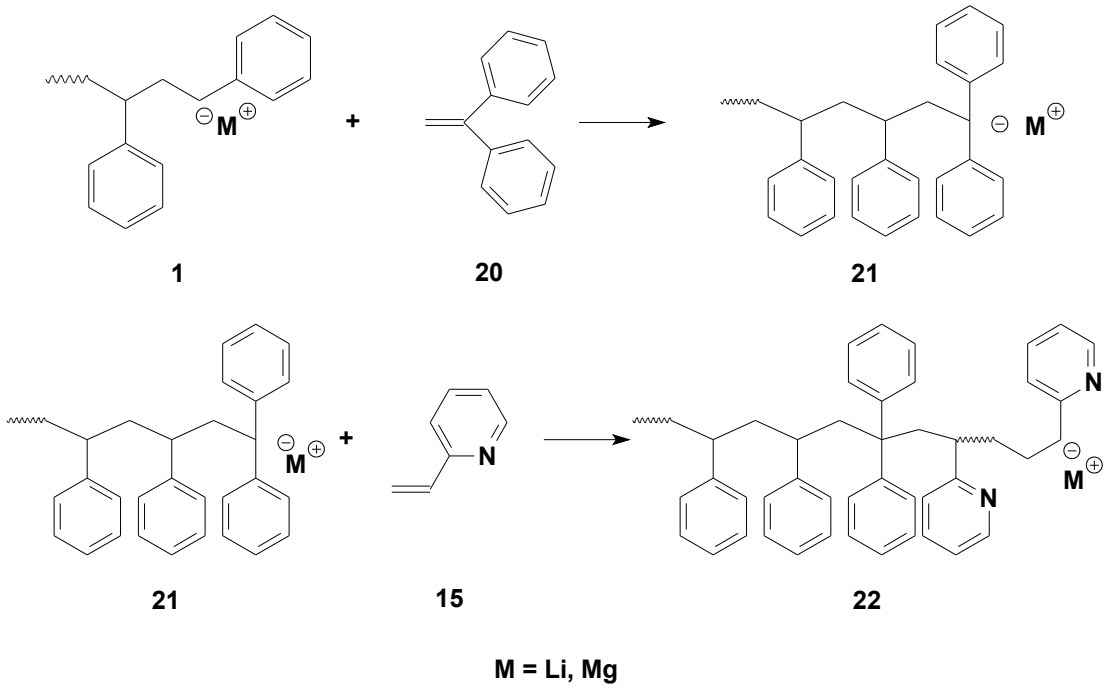


*Abbildung 69: End-Capping eines Polystyrylanions **1** mit DPE **20** und anschließender Addition von 2-Vinylpyridin **15** zu einem Blockcopolymer **22***

Aufgrund dieser Überlegungen wurden auf gleiche Weise wie beim vorangegangenen Experiment zunächst 1,05x10^{-3} Mol Initiatorlösung in 150 ml Toluol vorgelegt und auf 80 °C erhitzt. Nun wurden 0,052 Mol Styrol (5,45 g) zugegeben, woraus nach vierstündiger Reaktionszeit ein theoretisch zu erwartendes Molekulargewicht von 5.200 g/Mol resultieren sollte. Im Anschluss an die Entnahme einer Probe wurden 1,05x10^{-3} Mol DPE zugegeben. Damit dieses auch vollständig auf die lebenden Ketten mit Magnesiumkation addieren konnte, wurde vor Abkühlung auf 20 °C 3 h abgewartet. Eine weitere Probenentnahme erfolgte vor der Zugabe von 0,057 Mol 2-Vinylpyridin (6 g). Eine Konzentration aktiver Kettenenden von 7x10^{-3} Mol/l vorausgesetzt war theoretisch eine Molmasse von 5.700 g/Mol für das Poly(2-vinylpyridin)-Blocksegment zu erwarten. Während der Durchführung des Experiments konnte beobachtet werden, dass nach Zugabe des DPE nur sehr langsam ein Farbumschlag von Gelb nach Rot erfolgte. Nachdem das 2-Vinylpyridin zugegeben wurde, schlug die Farbe der Reaktionslösung sofort in ein noch dunkleres Rot um. Dies zeigt, dass die Addition des DPE an Carbanionen mit Magnesiumkation sogar bei hohen Temperaturen sehr lange dauert. Dagegen verlief die Reaktion mit 2-Vinylpyridin bei 20 °C sehr schnell. Nachdem das Vinylpyridin 30 min lang reagiert hatte, wurde die Reaktion mit der Zugabe von entgastem Methanol abgebrochen. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Produkt mit Benzol aufgenommen und durch Filtration anorganische Metallsalze abgetrennt.

Abschließend wurde das Produkt gefriergetrocknet, bevor es mit der GPC untersucht wurde. Die Reaktionsparameter sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Versuchsparameter der sequentiellen Blockcopolymerisation von Styrol und 2-Vinylpyridin in Toluol mit End-Capping des Polystyrylanions mit DPE

Styrol / Mol	***2-Vinylpyridin / Mol***	***Initiator / 10^{-3} Mol***	$M_{n,PS,theo}$ ***/ g/Mol***	$M_{n,VP,theo}$ ***/ g/Mol***	T_{PS} ***/ °C***	$T_{2\text{-}VP}$ ***/ °C***
0,052	0,057	1,05	5.200	5.700	80	20

Die mittels GPC ermittelte Molekulargewichtsverteilung des Endprodukts (siehe Abbildung 70) zeigt ein Signal mit einem Molekulargewicht am Peakmaximum von etwa 10.000g/Mol, das vom Precursor herrührt, und ein weiteres mit einer Molmasse von etwa 35.000 g/Mol, das dem Blockcopolymer entspricht.

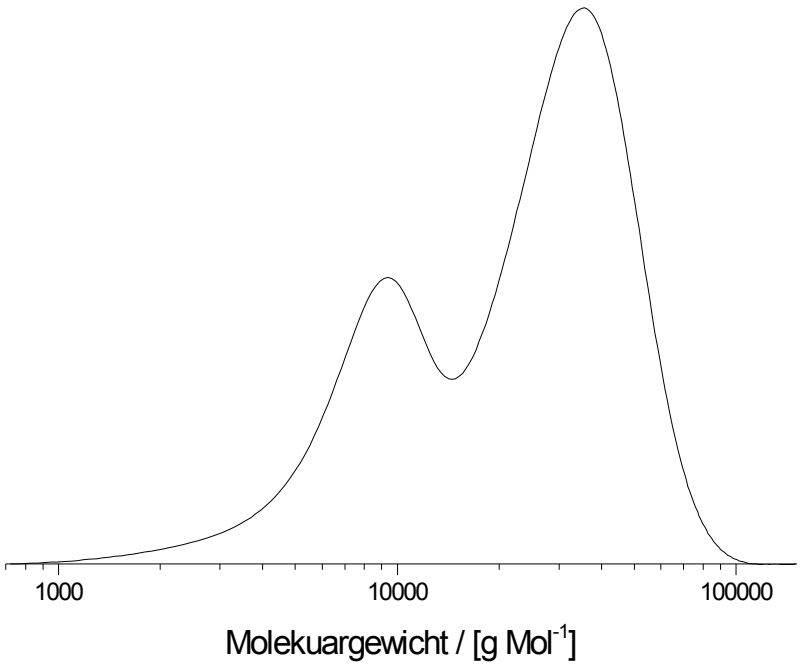


Abbildung 70: Mittels GPC bestimmte Molekulargewichtsverteilung der sequentiellen Blockcopolymerisation von Styrol bei 80 °C mit End-Capping des Polystyrylanions mit DPE und 2-Vinylpyridin bei 20 °C in Toluol

Da die Verteilungskurve bimodal ist, können die exakten zahlen- bzw. massenmittleren Werte des Molekulargewichts der einzelnen Peaks nicht direkt ermittelt werden. Auch die Mengenverhältnisse zwischen Precursor und Blockcopolymer sind so nur ungenau abzuschätzen. Eine Trennung dieser beiden Signale kann allerdings computergestützt mit der Software Microcal Origin mithilfe des GPC-Elugramms erfolgen, wenn gewährleistet ist, dass das Signal des Detektors – in diesem Fall

ein RI-Detektor – und damit auch die Fläche unter dem Signal bei konstantem Durchfluss proportional zur Substanzmenge der detektierten Probe ist[88]. Bei Verwendung eines Brechungsindex-Detektors müssen beide Verbindungen, also Polystyrol und Poly(2-vinylpyridin), ein ähnliches Brechungsinkrement haben. Zum Vergleich seien die Brechungsinkremente von Styrol (n_D^{20}=1,547) und 2-Vinylpyridin (n_D^{20}=1,549), Toluol (n_D^{20}=1,496) und 2-Picolin (n_D^{20}=1,5), sowie Ethylbenzol (n_D^{20}=1,495) und 2-Ethylpyridin(n_D^{20}=1,496) gegenübergestellt, die von ihrer Struktur her den Grundbausteinen der jeweiligen Polymerkette sehr ähnlich sind[78]. Insbesondere die Brechungsindizes der letzten vier aufgezählten Verbindungen liegen sehr nahe beieinander. Es kann also davon ausgegangen werden, dass das im Folgenden erläuterte Verfahren angewandt werden kann. Nun werden die beiden Peaks als überlagerte Gauss-Signale angesehen, so dass eine von der Software angebotene Funktion zur numerischen Trennung der Peaks benutzt werden kann. Als Ergebnis werden die separierten Peaks sowie deren Fläche erhalten. Somit können durch Bildung der Quotienten aus den einzelnen Peakflächen zur Gesamtfläche die prozentualen Anteile von Precursor und Blockcopolymer am Gesamtprodukt errechnet werden, wie es in Abbildung 71 zu sehen ist. Daraus ergibt sich, dass das Polymer zu 19 % aus Precursor und zu 81 % aus dem Diblockcopolymer besteht.

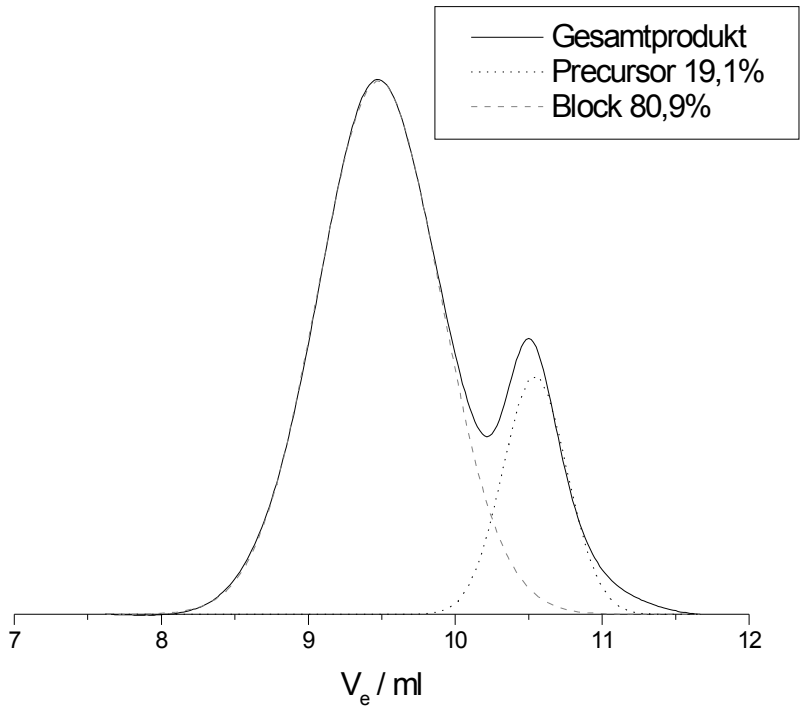


Abbildung 71: Numerische Trennung des Produkt-Elugramms der sequentiellen Blockcopolymerisation von Styrol bei 80 °C mit End-Capping des Polystyrylanions mit DPE und 2-Vinylpyridin bei 20 °C in Toluol in die Einzelverteilungen von Precursor und Blockcopolymer

Nach der Separation der Peaks besteht die Möglichkeit, mithilfe der Kalibrationskurve die Mittelwerte der Molekulargewichte der beiden Hauptbestandteile der Mischung zu bestimmen. Für den Precursor ergibt sich so ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 9.300 g/Mol. Das Blockcopolymer hat eine zahlenmittlere Molmasse von 37.300 g/Mol.

Mit diesen Ergebnissen lassen sich unter Annahme vollständigen Monomerumsatzes aus dem Quotienten von berechnetem zu experimentell bestimmtem Molekulargewicht die Initiatoreffektivität für das erste Blocksegment berechnen. Für den Polystyrolblock ergibt sich daraus eine Initiatoreffektivität von 56 %, was für eine klassische anionische Polymerisation sehr gering ist. Dieser Befund bedeutet, dass nur 56 % des Initiator/Retarder-Gemischs, das eine Polymerisation hätte starten sollen, auch tatsächlich Monomer angelagert haben. Entsprechend beträgt die Konzentration der lebenden Polystyolketten in der Reaktionslösung vor Zugabe des 2-Vinylpyridins nur 56 % der erwarteten. Die festgestellte Initiatoreffektivität wirkt sich somit auch auf das erreichbare Molekulargewicht des Poly(2-vinylpyridin)-Segments aus. Wenn nur 56 % der erwartenden Carbanionen vorhanden sind, um 2-Vinylpyridin anzulagern, sollte dieser Block ein Molekulargewicht von etwa 10.000 g/Mol erreichen, da dann für die Anlagerung an jedes lebende Kettenende entsprechend mehr Monomermoleküle vorhanden sind. Für das gesamte Blockcopolymer sollte sich nach dieser Rechnung, die bisher lediglich die Initiatoreffektivität berücksichtigt, also eine Molmasse von 19.300 g/Mol ergeben. Da allerdings auch nicht alle Polystyrylanionen 2-Vinylpyridin anlagern, wie anhand des gefundenen Precursorpeaks zu erkennen ist, verringert sich die Zahl der lebenden Carbanionen in der Lösung weiter. Diese sogenannte Blockeffizienz wird nun ebenfalls in die Berechnung eines zu erwartenden Molekulargewichts des Poly(2-vinylpyridin)-Segments einbezogen. Da der Precursorpeak 19 % der Gesamtfläche ausmacht, und die Menge des zugegebenen Styrols insgesamt 49 % allen zugegebenen Monomers entspricht, besteht das Blockcopolymer somit zu 30 % aus Polystyrol. Aus dem Quotienten des im Blockcopolymer einbauten zum insgesamt eingesetzten Styrol ergibt sich, dass 61 % des eingesetzten Styrols – nur auf dieses Monomer bezogen – in Form von lebenden Kettenenden 2-Vinylpyridin angelagert haben. Dieser Wert von 61 % entspricht demnach der Blockeffizienz.

Mit diesem Resultat lässt sich zusammen mit dem aus der Initiatoreffektivität erhaltenen, theoretischen Molekulargewicht von 10.000 g/Mol für den Poly(2-vinylpyridin)-Block eine zu erwartende Molmasse des Poly(2-vinylpyridin)-Blocks von 16.400 g/Mol errechnen. Das Blockcopolymer sollte demnach ein zahlenmittleres Gesamtmolekulargewicht von 25.700 g/Mol haben, da von einem vollständigen Umsatz des 2-Vinylpyridins ausgegangen werden kann. Der gemessene Wert überschreitet den theoretisch bestimmten um rund 45 %. Die Resultate dieser Berechnungen sind in Tabelle 16 noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 16: Sequentielle Blockcopolymerisation von Styrol bei 80 °C, End-Capping des Polystyrylanions mit DPE und Addition 2-Vinylpyridin bei 20 °C in Toluol: Ergebnisse aus der Separation der Peaks im Elugramm. Dabei steht I_{eff} für die Initiatoreffektivität und B_{eff} für die Blockeffizienz

$M_{n,exp,Precursor}$ / g/Mol	D Precursor	I_{eff}	%-Anteil Precursor	B_{eff}	$M_{n,theo,eff,Block}$ / g/Mol	$M_{n,exp,Block}$ / g/Mol	D Block
9.300	1,13	0,560	19,1	0,61	25.700	37.300	1,16

Die für eine anionische Polymerisation geringe Initiatoreffektivität und Blockeffizienz sind ungewöhnlich und können von den im Folgenden diskutierten Einflüssen abhängig sein: Neben nicht hinreichend sauberen Reagenzien kann die Verringerung der Effektivitäten auch auf Undichtigkeiten am Reaktor zurückzuführen sein, was in diesem Fall am wahrscheinlichsten ist, weil der hermetische Verschluss des Reaktors nicht immer gewährleistet werden konnte. Allerdings wurde während der Reaktion mit Stickstoffüberdruck gearbeitet, so dass Auswirkungen der Undichtigkeiten immer nur zum Zeitpunkt der Zugabe eines Reagenzes auftraten, da dann für die Dauer des Vorgangs ein Vakuum im Reaktor erzeugt wurde. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass eine Undichtigkeit des Reaktors für die geringe Initiatoreffektivität und zum Teil auch für die geringe Blockeffizienz verantwortlich war. Diese Undichtigkeiten konnten aber nicht für die mit dem Poly (2-vinylpyridin)-Segment erreichten hohen Molekulargewichte verantwortlich sein, die – wie anhand der oben durchgeführten Berechnungen gezeigt werden konnte – größer sind, als es durch den Einfluss der verringerten Blockeffizienz theoretisch möglich sein sollte. Von daher ist es naheliegend, dass dieser Effekt auf die bereits bekannten Nebenreaktionen des Vinylpyridins zurückzuführen ist. Da das theoretisch zu erwartende Molekulargewicht des zweiten Blocksegments um knapp 50 % überschritten wurde, scheinen in diesem Fall allerdings nicht hauptsächlich Kopplungsreaktionen stattgefunden zu haben, da die experimentellen Molekulargewichte in einem solchen Fall das Doppelte der berechneten betragen müssten. Viel mehr scheint dieses Ergebnis durch die bereits aufgeführte Übertragungsreaktion auf eine andere Hauptkette ausgelöst zu werden:

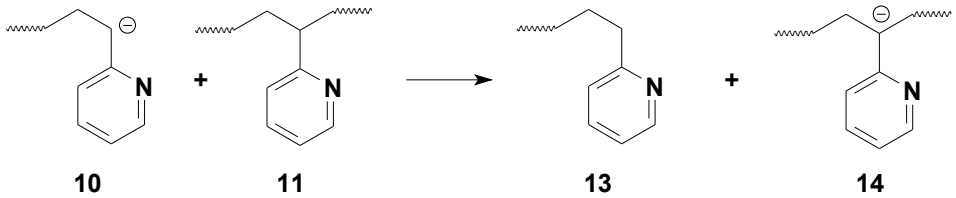


Abbildung 72: Abstraktion eines Protons aus der Hauptkette von Poly(2-vinylpyridin) durch ein lebendes Kettenende

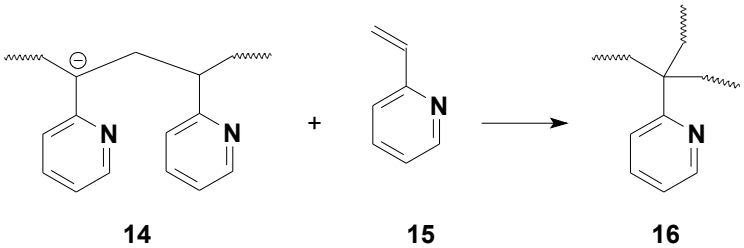


Abbildung 73: Verzweigung von Poly(2-vinylpyridin) durch ein tertiäres Carbanion

Eine solche Form der Verzweigung würde sich direkt auf die Polydispersität auswirken. Da davon auszugehen ist, dass nicht alle Polymerketten in gleicher Zahl Verzweigungsstellen aufweisen, müsste sich demnach eine breitere Verteilung ergeben. Tatsächlich ist die Polydispersität des Blockcopolymers mit D=1,16 nur wenig größer als die des Precursors mit 1,13. Dabei ist zu berücksichtigen, dass während des Kettenwachstums die Differenz des Molekulargewichts der kürzesten zur längsten Kette konstant bleibt, was auf die spontane Initiierung der Polymerisation und das lineare Wachstum der lebenden Kettenenden in Abhängigkeit von der Zeit zurückzuführen ist. Dann sollte die Polydispersität im Idealfall mit zunehmendem Umsatz sinken. Da sie in diesem Fall aber größer wird, deutet dies auf ein nicht-ideales Verhalten hin. Wie sich bei den Untersuchungen zur Kinetik der Polymerisation von 2-Vinylpyridin gezeigt hat, verläuft die Initiierung der Polymerisation bei 20 °C spontan, so dass die breitere Verteilung kein Ergebnis eines langsamen Starts sein kann. Insofern scheint die etwas breitere Verteilung des Blockcopolymers also durchaus auf eine Nebenreaktion, wie sie oben gezeigt wurde, zurückzuführen sein.

Als Ergebnis bleibt festzuhalten, dass, auch wenn eine Blockeffektivität von 61 % durchaus gering ist, mit diesem Experiment prinzipiell gezeigt werden konnte, dass eine Blockcopolymerisation mit 2-Vinylpyridin als Comonomer bei Raumtemperatur möglich ist. Zwar ist in der Literatur die Homopolymerisation von 2-Vinylpridin bei Temperaturen bis zu 25 °C mit Lithium-Gegenion bereits bekannt[89], allerdings wurde für die sequentielle Blockcopolymerisation von Polyisopren-*b*-Poly(2-vinylpyridin) bei der Addition des zweiten Blocksegments bisher lediglich eine Reaktions-

temperatur von maximal 8 °C erreicht[90]. In diesem Zusammenhang konnte durch den Einsatz des Initiator/Retarder-Systems bereits ein Fortschritt für die Synthese von Blockcopolymeren mit Poly (2-vinylpyridin)-Segmenten erreicht werden, indem die Polymerisation des Poly(2-vinylpyridin)-Segments hier bei deutlich höheren Temperaturen durchgeführt wurde.

Obwohl dieser Syntheseweg erfolgreich war, bleibt zu klären, ob für die Blockcopolymerisation das End-Capping mit DPE wirklich zwingend notwendig ist. Aus diesem Grund sollte versucht werden, ein Polystyrol-*b*-Poly(2-vinylpyridin)-Blockcopolymer herzustellen, bei dem auf den End-Capping-Schritt vor der Zugabe des 2-Vinylpyridins verzichtet wurde. Um die Initiatoreffektivität zu erhöhen, wurde darüber hinaus die Polymerisation von 0,031 Mol Styrol (3,2 g) bei 92 °C anstelle von bisher 80 °C durchgeführt, da dann die Reaktivität der Magnesiumorganyle gegenüber einer Reaktionstemperatur von 80 °C deutlich erhöht ist. Mit der Initiatorkonzentration von $2{,}1 \times 10^{-4}$ Mol zu Beginn der Reaktion ergab sich ein theoretisch zu erwartendes Molekulargewicht von 15.200 g/Mol für das Polystyrol-Blocksegment.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Blockeffizienz zu beobachten, wurde bei dieser Synthese die Reaktionstemperatur für die Polymerisation des Poly(2-vinylpyridin)-Segments auf 62 °C gesenkt. Nach der Zugabe von 0,04 Mol 2-Vinylpyridin (4,2 g, $M_{n,theo}$=19.500 g/Mol) wurde die Reaktionslösung sofort tiefrot, ohne dabei inhomogen oder viskoser zu werden. Die Reaktion wurde 1 min nach 2-Vinylpyridin-Zusatz durch Zugabe von entgastem Methanol abgebrochen. So sollten Einflüsse durch Nebenreaktionen möglichst gering gehalten werden. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das resultierende Produkt mit Benzol aufgenommen. Nach Filtration wurde es gefriergetrocknet, bevor Messungen mit der GPC durchgeführt wurden.

Tabelle 17: Reaktionsparameter und Eduktkonzentrationen bei Reaktionsbeginn der sequentiellen Blockcopolymerisation von Styrol bei 92 °C und 2-Vinylpyridin bei 62 °C in Toluol

Styrol / Mol	***2-Vinylpyridin / Mol***	***Initiator / 10^{-4} Mol***	***$M_{n,PS,theo}$ / g/Mol***	***$M_{n,VP,theo}$ / g/Mol***	***T_{PS} / °C***	***t /min***	***$T_{2\text{-}VP}$ / °C***	***t /min***
0,031	0,04	2,1	15.200	19.500	92	200	62	1

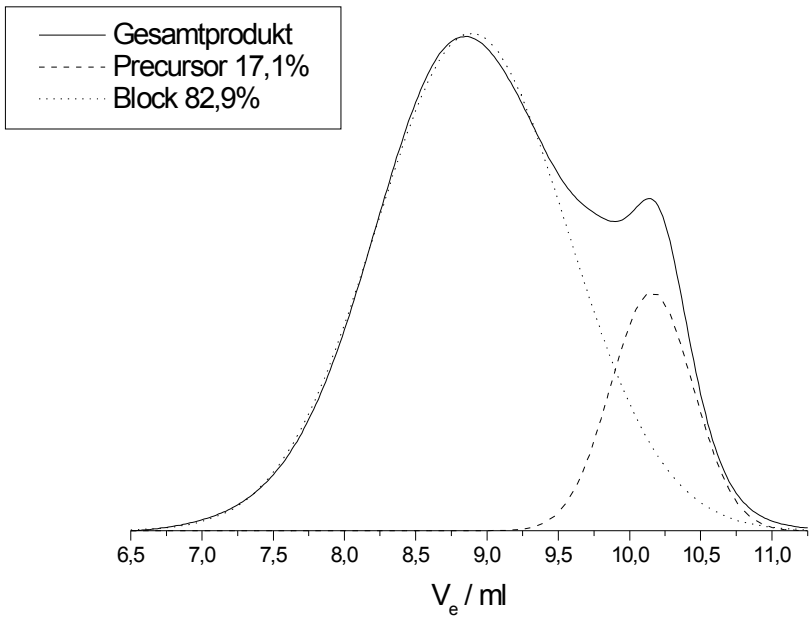


Abbildung 74: Sequentielle Blockcopolymerisation von Styrol bei 92 °C und 2-Vinylpyridin bei 62 °C in Toluol: Aus der GPC erhaltene Elugramme und die durch numerische Trennung erhaltenen Einzelverteilungen von Precursor und Blockcopolymer mit Angabe der Gesamtproduktanteile

In Abbildung 74 ist bei einem Elutionsvolumen von etwa 10,25 ml das Peakmaximum des Precursors und bei etwa 9 ml das Peakmaximum des Blockcopolymers zu erkennen. Aufgrund der bimodalen Verteilungskurve sind somit die mittleren Molekulargewichte der Produktbestandteile sowie deren Verhältnis zueinander nicht direkt zugänglich. Deshalb wurde wiederum auf Basis des aus der GPC erhaltenen Elugramms eine Separation der Peaks vorgenommen. Auf diesem Weg können, wie bereits bei der Diskussion der Ergebnisse des zuletzt vorgestellten Experiments erläutert wurde, die folgenden Größen bestimmt werden:

- mittlere Molekulargewichte von Precursor und Blockcopolymer
- Polydispersität beider Produktbestandteile
- Initiator- und Blockeffektivität

Mithilfe der Kalibrationskurve von Polystyrol konnte für den Precursor (V_e=10,25 ml in Abbildung 74) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 16.800 g/Mol ermittelt werden. Mit dem theoretisch erwarteten Wert von 15.000 g/Mol für die Molmassen des ersten Blocksegments ergibt sich daraus eine Initiatoreffektivität von 89 %. Wie geplant konnte demnach durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur die Initiatoreffektivität um über 30 % erhöht werden. Die Polydispersität des Precursors beträgt lediglich D=1,15, obwohl das retardierende Initiatorsystem zum Einsatz kam, bei dem die

einzelnen reaktiven Spezies unterschiedlich schnell wachsen. Aus dem Anteil des Precursors am Gesamtprodukt von 17 % lässt sich – wie schon beim zuvor geschilderten Experiment – eine Blockeffizienz von 61 % errechnen. Da dieser Wert nun auch ohne End-Capping erreicht werden konnte, ist das ein vielversprechendes Ergebnis, das den Syntheseweg deutlich vereinfacht. Die experimentell erhaltene Molmasse des zweiten Blocksegments ist mit 50.200 g/Mol immer noch um knapp 40 % größer als die anhand der Blockeffizienz berechnete. Dies deutet weiterhin auf einen beträchtlichen Anteil von Abbruch- oder Übertragungsreaktionen bereits während des Wachstums hin. Beide Aspekte liefern als logische Folge auch eine Erklärung für die relativ breite Molekulargewichtsverteilung des Blockcopolymers. Insbesondere die drastische Verkürzung der Reaktionszeit scheint das Auftreten von Nebenreaktionen zu beeinflussen, da in diesem Experiment der Unterschied zwischen dem theoretisch erwarteten und dem experimentell erzielten Molekulargewicht deutlich geringer ist als bei dem zuvor geschilderten Fall. Die im Zusammenhang mit diesem Experiment ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 18 wiedergegeben.

Tabelle 18: Sequentielle Blockcopolymerisation von Styrol bei 92 °C und 2-Vinylpyridin bei 62 °C in Toluol: Ergebnisse aus der Separation der Peaks im Elugramm

$M_{n,exp,Precusor}$ / g/Mol	D Precursor	I_{eff}	%-Anteil Precursor	B_{eff}	$M_{n,theo,eff,Block}$ / g/Mol	$M_{n,exp,Block}$ / g/Mol	D Block
16.800	1,15	0,89	17,1	0,61	52.700	67.000	1,33

Als besonderer Fortschritt dieser Ergebnisse ist anzusehen, dass mit der retardierten anionischen Polymerisation sogar bei erhöhten Reaktionstemperaturen bis 62 °C die sequentielle Synthese von Polystyrol-*b*-Poly(2-vinylpyridin)-Blockcopolymeren möglich ist. Bei der Durchführung dieser Synthese kann zudem auf den Zwischenschritt eines End-Cappings verzichtet werden, ohne dass dadurch die Blockeffizienz verringert würde. Dies bedeutet eine drastische Vereinfachung des Synthesewegs, zumal in einem solchen Fall auch kein Hinweis auf einen größeren Anteil von Nebenreaktionen gefunden werden konnte. Bezogen auf die bisher in der Literatur bekannten Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren mit Segmenten von Poly(2-vinylpyridin) ist die hier zum Einsatz gekommene, hohe Reaktionstemperatur insbesondere bei der Synthese von Polystyrol-*b*-Poly(2-vinylpyridin) – zumal ohne End-Capping des sehr reaktiven Polstyrylanions – wohl unerreicht. Außerdem bleiben – im Rückschluss auf die Farbe der Reaktionslösung nach Polymerisation des 2-Vinylpyridins – die Kettenenden lebend. Dies sollte die Addition eines weiteren Blocksegments prinzipiell ermöglichen. Ein mögliches drittes Blocksegment wäre Methylmethacrylat (MMA), dessen pk_a-Wert bezogen auf Ethylacetat zwischen 30 und 32 liegt[4].

Um die Möglichkeit der Addition eines Poly(methylmethacrylat)-Segments zu verifizieren, wurden zu 100 ml Toluol und 2,1x10^{-4} Mol Initiator 5x10^{-3} Mol Styrol (0,52 g) gegeben. Dadurch ergab sich ein Monomer/Initiator-Verhältnis, das zu einem Molekulargewicht des Polystyrol-Blocksegments von 2.500 g/Mol führen sollte. Diese Reaktionslösung wurde 143 min lang bei 90 ° C polymerisiert und war während der gesamten Polymerisation des Styrols gelb. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde eine Probe entnommen. Anschließend wurden 0,01 Mol 2-Vinylpyridin (1,05 g) zugegeben, um für dieses Segment eine Molmasse von 5.000 g/Mol zu erzielen. Während der Reaktionszeit von 12 min nahm die Lösung eine tiefrote Farbe an. Nach weiterem Abkühlen auf -78 °C wurde wiederum eine Probe entnommen, bevor 0,03 Mol Methylmethacrylat (3 g) zugegeben wurden, um ein Molekulargewicht von 16.000 g/Mol zu erreichen. Dieses polymerisierte 320 min lang, wobei die Farbe der Reaktionslösung ein blasses Gelb aufwies. Nach Abbruch der Reaktion mit entgastem Methanol wurden den Proben und dem Endprodukt das Lösungsmittel entzogen und die Rückstände mit Benzol aufgenommen. Nach Filtration erfolgte die Gefriertrocknung. Anschließend wurden alle Proben mit der GPC vermessen. Die Parameter dieses Experiments sind in Tabelle 19 zusammengestellt.

Tabelle 19: Versuchparameter und Eduktkonzentrationen bei Reaktionsbeginn bzw. Zugabe zur Reaktionslösung der sequentiellen Blockcopolymerisation von Styrol, 2-Vinylpyridin und Methylmethacrylat in Toluol

Styrol / Mol	***2-VP / Mol***	***MMA / Mol***	***Initiator / 10^{-4} Mol***	***$M_{n,S}$ / g/Mol***	***$M_{n,2\text{-}VP}$ / g/Mol***	***$M_{n,MMA}$ / g/Mol***	***T_S / °C***	***t / min***	***$T_{2\text{-}VP}$ / °C***	***t / min***	***T_{MMA} / °C***	***t / min***
0,005	0,01	0,03	2,1	2.500	5.000	16.000	90	143	25	12	-78	320

Die Überlagerung der Elugramme aus den GPC-Messungen in Abbildung 75 zeigt die Probe des Polystyrol-Precursors als schwarzes Signal. Das in grün dargestellte Elugramm des Polystyrol-*b*-Poly(2-vinylpyridin)-Diblockcopolymers zeichnet sich durch einen deutlich kleineren Peak des Polystyrol-Precursors im Vergleich zu dem des gebildeten Blockcopolymers aus. Das in rot abgebildete Elugramm des Endprodukts zeigt, ausgehend vom Peak des Diblockcopolymers, eine multimodale Verteilung, deren letzter Peak (V_e=5 ml) sich aus dem Erreichen des Ausschlussvolumens der Säulen ergibt.

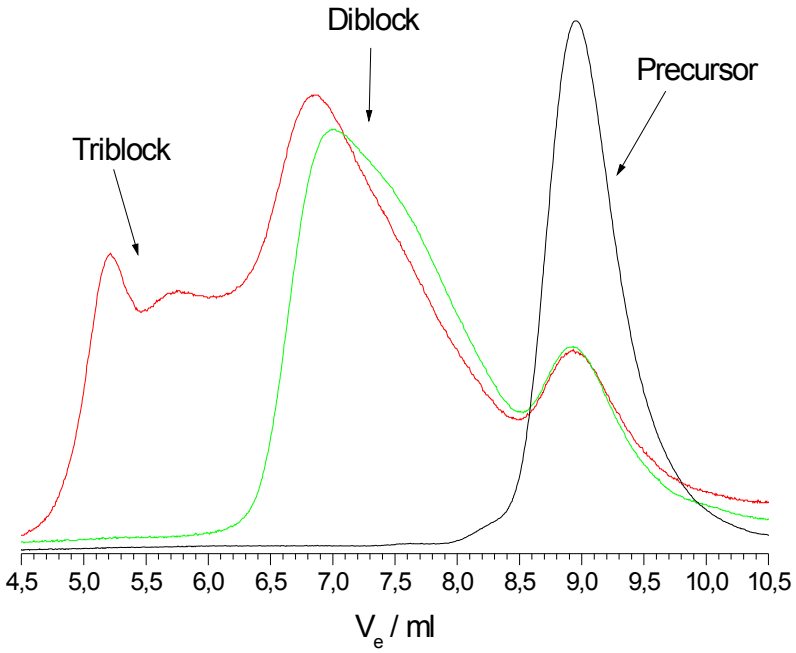


Abbildung 75: Sequentielle Blockcopolymerisation von Styrol bei 90 °C, 2-Vinylypridin bei 25 °C und Methylmethacrylat bei -78 °C in Toluol: Überlagerung der GPC-Elugramme

Das Elugramm des Gesamtprodukts in Abbildung 75 beweist die Existenz des Terpolymers, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Synthese eines Triblockcopolymers dieser Zusammensetzung mit diesem Initiatorsystem prinzipiell möglich ist. Für die Herstellung definierter Blockcopolymere ist es lediglich erforderlich, die Reaktionsbedingungen zu optimieren. Die deutliche Verkleinerung des Peaks des Polystyrolprecursors im Vergleich zu dem des Diblockcopolymers deutet außerdem auf eine große Blockeffizienz hin. Allerdings scheint das lebende Ende des Poly(2-vinylpyridin)-Blocks das Methylmethacrylat nicht ideal anzulagern. Dies zeigt sich insbesondere anhand des multimodalen Bereichs, der im Elugramm gefunden werden konnte. Da ein ähnlicher Effekt bereits beim ersten Versuch einer Blockcopolymerisation von Styrol und 2-Vinylpyridin gefunden wurde, scheint sich dies durch die geringe Reaktionstemperatur zu erklären, da diese eine starke Verringerung der Reaktivität des Anions mit Magnesium als Gegenion zur Folge hat.

In diesem Abschnitt der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Synthese von Polystyrol-*b*-Poly(2-vinylpyridin)-Blockcopolymeren mit dem retardierenden Initiatorsystem bei erhöhten Reaktionstemperaturen bis 62 °C möglich ist, was bezüglich der Reaktionstemperatur eine deutliche Verbesserung gegenüber den aus der Literatur bekannten maximalen Reaktionstemperaturen ist (8 ºC). Dabei wurde zudem festgestellt, dass eine erfolgreiche Blockcopolymeri-

sation kein End-Capping des Polystyrylanions erfordert. Auch der durch das überflüssige End-Capping entfallene Reaktionsschritt ist eine deutliche Vereinfachung des sonst in der Literatur geläufigen Synthesewegs, der dieses End-Capping zumeist beinhaltet. Dabei ist außerdem positiv zu erwähnen, dass die Bildung von unlöslichem – weil vernetztem – Material nicht mehr zu beobachten ist, wenn die Reaktion spätestens zwei bis drei Minuten nach Zugabe des Vinylpyridins abgebrochen oder durch Zugabe eines anderen Monomers fortgeführt wird. Anhand der durchgeführten Reaktionen bei tieferen Temperaturen konnte zudem beobachtet werden, dass bei der Initiierung der Blockcopolymerisation mit dem retardierenden Initiatorsystem die Reaktivität der Carbanionen bei Temperaturen unter -20 °C ausgesprochen gering ist. Dies war allerdings auch zu erwarten, da das stärker assoziierte und weniger reaktive Magnesiumkation bei tieferen Reaktionstemperaturen noch enger an das Carbanion der wachsenden Kette gebunden ist. Dies hat wahrscheinlich dazu geführt, dass unter diesen Bedingungen in erster Linie die Lithiumorganyle das zu beobachtende, geringe Kettenwachstum bestimmt haben.

8.3 2-Vinylpyridin als Kopplungsreagenz

Bei der zu Beginn des vorangegangenen Abschnitts beschriebenen Massepolymerisation von 2-Vinylpyridin war ein stark vernetztes Produkt erhalten worden. Daraus wurde der Schluss gezogen, dass dieses Monomer – bei kontrolliertem Einsatz der Vernetzungsreaktion – auch in situ zur Herstellung verzweigter Strukturen wie Stern- oder Kammpolymeren geeignet sein sollte. Bereits Fetters et al.[91] hatten diesen Ansatz bei ihrem Versuch, Polystyrol-*b*-Polybutadien-*b*-Polyvinylpyridin-Triblockcopolymere unter Verwendung von Butyllithium als Initiator herzustellen, gewählt. Sie verwendeten dabei sowohl 2- als auch 4-Vinylpyridin. Bei ihren Experimenten zur Kopplung von Polybutadienylanionen mit 2-Vinylpyridin in Toluol berichteten sie von Kopplungsprodukten mit bis zu 15 Armen, wobei dort für die Kopplungsreaktion selbst Reaktionstemperaturen zwischen 25 und 60 °C sowie Verhältnisse der Konzentrationen von lebenden Ketten ($[I]_0$) zu 2-Vinylpyridin([2-VP]) von $[I]_0$:[2-VP]=1:1 bis $[I]_0$:[2-VP]=1:8 zum Einsatz kamen. Allerdings vertraten die Autoren die Ansicht, dass über das Verhältnis der Konzentration von lebender Spezies zu 2-Vinylpyridin keine Aussage über die resultierende Zahl an Armen möglich sei, so dass dieser Syntheseweg keine definierten sternförmige Polymere liefern würde. Zudem lag die maximale Zahl der Arme somit deutlich unter den Werten, die mit Divinylbenzol als Kopplungsreagenz erreichbar sind.

In der vorliegenden Arbeit spielte die maximal erreichbare Armzahl nur eine untergeordnete Rolle. Vielmehr sollte überprüft werden, inwiefern der Einsatz des retardierenden Initiatorsystems (Li:Mg=1:4) in Verbindung mit zu koppelnden Polystyrylanionen eine genauere Überprüfung des Ablaufs der Kopplungsreaktionen ermöglicht. Es wird davon ausgegangen, dass die bereits weiter oben vorgestellte Reaktion (vgl. Abbildung 61 auf Seite 103) ausgenutzt werden kann, bei der ein lebendes Kettenende an den Aromaten angelagert wird. Diese Reaktion kann auch – wie in Abbildung 76 gezeigt – vom reaktiveren Polystyrylanion **1** mit einem in eine Hauptkette eingebauten Pyridin-Ring **11** eingegangen werden.

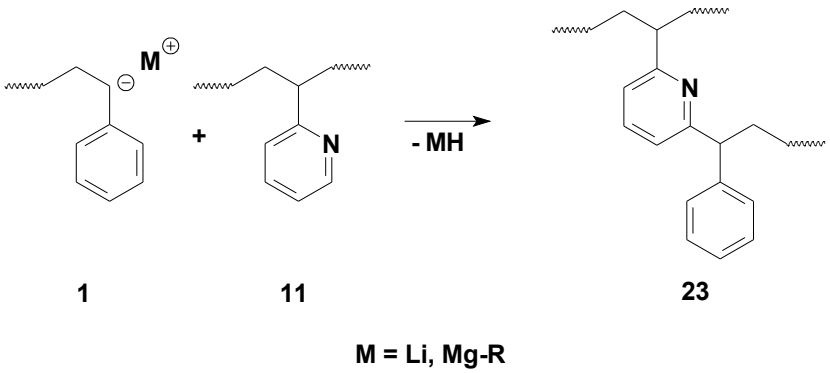


*Abbildung 76: Anlagerung eines Polystyrylanions an den Aromaten einer Einheit von Poly(2-vinylpyridin) zu einem dreiarmigen Sternpolymer **23***

Der Grundgedanke bei der hier beschriebenen Reaktion wäre die Addition eines Vinylpyridin-Moleküls an das Polystyrylanion und die Substitution eines weiteren Polystyrylanions am Aza-Ring des Vinylpyridins (vgl. Abbildung 76). Ein Ansatz zur Herstellung von Poly(2-vinylpyridin)-*graft*-Polystyrol-Kämmen wurde bereits von Watanabe und Mitarbeitern[92] untersucht. Sie konnten bei der Anlagerung von Polystyryllithium an Poly(2-vinylpyridin) in Form einer sogenannten grafting-onto-Reaktion zwar nicht an alle Pyridin-Ringe addieren, erreichten aber – ohne exakte Zahlenwerte zu nennen – eine hohe „Graft-Dichte“. In jedem Fall verblieben Polystyolketten im Produkt, da das Polystyryllithium im Überschuss eingesetzt werden musste.

Bei dem in dieser Arbeit vorgestellten Ansatz soll das Polystyrylanion **1** (vgl. Abbildung 77) nicht an ein bereits fertiges Poly(2-vinylpyridin) addiert werden. Stattdessen soll das 2-Vinylpyridin **15**, als Monomer in der Art eines Vernetzers zugegeben, zunächst mit der Doppelbindung an ein Polystyrylanion zu **24** anlagern. Anschließend soll sich ein weiteres Polystyrylanion an den Pyridin-Ring addieren. Daraus resultiert mit **25** ein Kopplungsprodukt, das bei der Zugabe von 2-Vinylpyridin im Verhältnis [PS*]:[2-VP]= 2:1 das Hauptprodukt sein sollte. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Addition der Vinylgruppe an das Carbanion gegenüber der Substitutionsreaktion

am Aza-Ring bevorzugt ist, da dies auch bei der Herstellung der Polystyrol-*b*-Poly(2-vinylpyridin)-Blockcopolymere so beobachtet wurde.

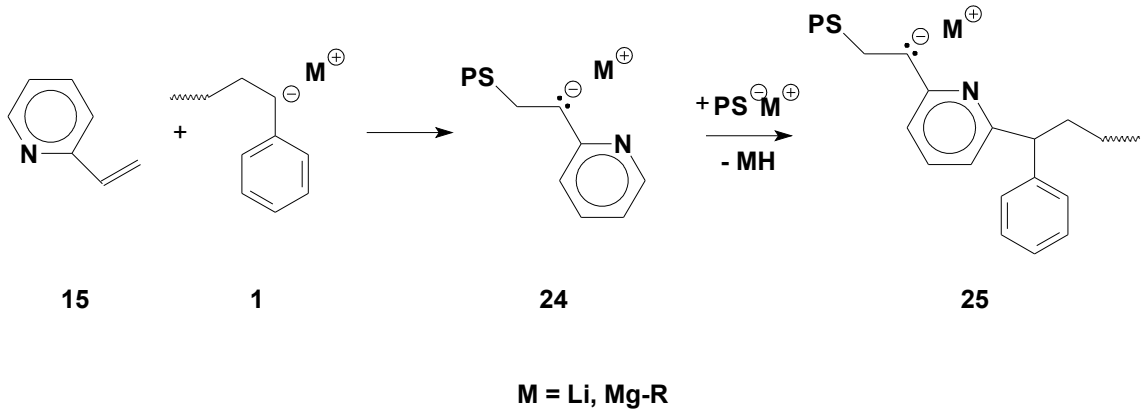


Abbildung 77: Anlagerung zweier Polystyrylanionen an 2-Vinylpyridin im Sinne einer Kopplungsreaktion, wobei das resultierende Carbanion theoretisch weiteres 2-Vinylpyridin anlagern kann

Das resultierende aktive Ende von **25** sollte noch immer in der Lage sein, entweder andere 2-Vinylpyridin-Moleküle anzulagern, oder sich selbst unter Abspaltung eines Metallhydrids an einem anderen Aza-Ring anzulagern. Verringert man das Verhältnis der Konzentration von Initiator – was bezüglich der anionischen Polymerisation gleichbedeutend ist mit der Konzentration lebender Kettenenden – zu 2-Vinylpyridin auf [PS*]:[2-VP]=3:2, wären sternförmige Polymere mit drei Armen als Hauptprodukt zu erwarten:

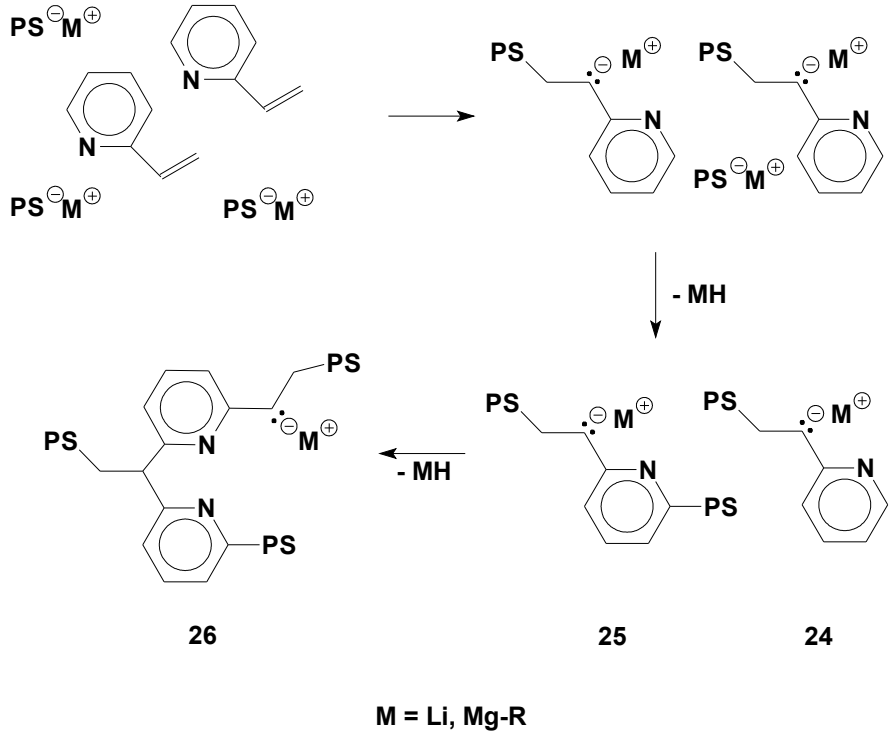


*Abbildung 78: Kopplungsreaktion von drei Polystyrylanionen mit zwei Molekülen 2-Vinylpyridin zu einem dreiarmigen sternförmigen Polymer **26** über die Zwischenstufe des Kopplungsprodukts **25***

Durch die Wahl, 2-Vinylpyridin im Unterschuss einzusetzen, unterscheidet sich die hier zum Einsatz kommende Vorgehensweise von der in der Literatur bekannten. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass dort der Schwerpunkt auf einer maximal möglichen Armzahl lag. Bei den hier vorgestellten Untersuchungen stand dagegen im Vordergrund, wie der Ablauf der Kopplungsreaktion ist und welche weiteren der bereits bekannten Nebenreaktionen eventuell ebenfalls eine Rolle spielen. Auf diesen Ergebnissen aufbauend ließe sich dann auch eine auf maximale Armzahlen zielende Syntheseroute entwickeln. Zunächst muss demnach anhand von grundlegenden Synthesen die Frage geklärt werden, ob die angenommene Verzweigungsreaktion auch wie oben dargelegt abläuft.

Die in den Abbildungen 77 und 78 skizzierten Überlegungen lassen sich mit der Durchführung zweier Experimente überprüfen. Der erste Versuch klärt, ob bei Zugabe von 2-Vinylpyridin im Verhältnis [PS*]:[2-VP]=2:1 das Kopplungsprodukt **25** Hauptprodukt ist. Das zweite Experiment sollte nach Zugabe von 2-Vinylpyridin im Verhältnis [PS*]:[2-VP]=3:2 das sternförmige Polymer **26** als Hauptprodukt liefern. Zur Untersuchung dieser beiden Reaktionswege wurden bei beiden Experimenten zu Reaktionsbeginn 0,02 Mol Styrol und $2{,}1 \times 10^{-4}$ Mol Initiator in 100 ml Toluol zur Reaktion gebracht. Die Polymerisation wurde bei 90 °C durchgeführt. Aus dem Monomer/Initiator-Verhältnis ergab sich ein theoretisch erreichbares Molekulargewicht von 9.900 g/Mol für die

Polystyrol-Arme. Während dieser Zeit war die Reaktionslösung blass gelb. Nach der Entnahme einer Probe erfolgte bei gleicher Reaktionstemperatur (90 °C) die Zugabe des 2-Vinylpyridins, wobei bei dem einen Experiment das Verhältnis [PS*]:[2-VP]=2:1 (1,05x10^{-4} Mol) und bei dem anderen [PS*] : [2-VP]=3:2 (1,4x10^{-4} Mol) gewählt wurde. Nach Zugabe des 2-Vinylpyridins färbte sich die Reaktionslösung in beiden Fällen sofort tiefrot, blieb allerdings homogen und klar. Bei beiden Experimenten wurden im Anschluss an die Zugabe des 2-Vinylpyridins zu unterschiedlichen Reaktionszeiten Proben entnommen, um eine Möglichkeit zur Verfolgung der Reaktion wahr zu nehmen. Bei beiden Versuchen erfolgte der Reaktionsabbruch durch die Zugabe von entgastem Methanol. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurden Proben und Produkte mit Benzol aufgenommen, filtriert und anschließend gefriergetrocknet. Im Anschluss erfolgten Messungen mittels GPC.

Tabelle 20: Reaktionsparameter der Experimente zur Kopplung von Polystyrylanionen mit 2-Vinylpyridin

$[I]_0$:[2-VP]	2-VP / 10^{-4} Mol	Styrol / Mol	$[I]_0$ / 10^{-4}Mol	$T_{Kopplung}$ / °C	$M_{n,theo.,Precursor}$ / g/Mol
2:1	1,05	0,2	2,1	90	9.900
3:2	1,4	0,2	2,1	90	9.900

Da sich die für die jeweiligen Experimente aus der GPC erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen der zu unterschiedlichen Reaktionszeiten entnommenen Proben nicht voneinander unterschieden, ist davon auszugehen, dass die Reaktion bereits bei der Entnahme der ersten Probe abgeschlossen war. Zudem war festzustellen, dass bei beiden Versuchen der Precursor als Hauptprodukt resultierte. Dies sieht man an der stellvertretend für die anderen GPC-Messergebnisse in Abbildung 79 gezeigten Molekulargewichtsverteilungskurve des Produkts, bei dem die Zugabe von 2-Vinylpyridin im Verhältnis [PS*]:[2-VP]=3:2 erfolgte. Zudem ist zu erkennen, dass das Kopplungsprodukt zweier Polystyrolketten mit einem Molekulargewicht am Peakmaximum von etwa 20.000 g/Mol größere Anteile am Gesamtprodukt ausmacht als das dreiarmige mit einer Molmasse von etwa 30.000 g/Mol am Peakmaximum. Aufgrund des deutlich zu erkennenden „Tailings“ in den hochmolekularen Bereich liegt es nahe, höhere Kopplungsprodukte zu vermuten, die aber von der GPC offenbar nicht aufgetrennt werden konnten.

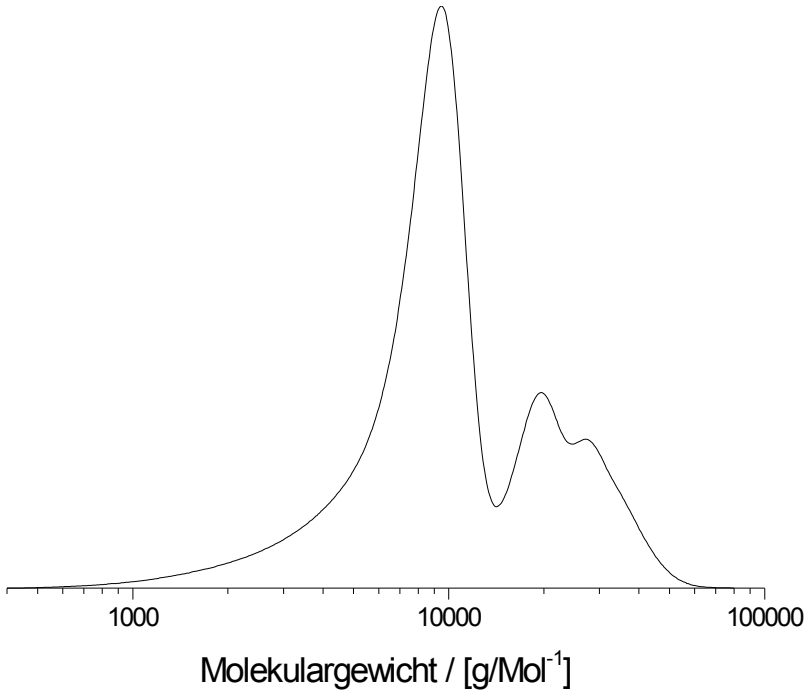


Abbildung 79: Molekulargewichtsverteilungskurve der Kopplung von Polystyrylanionen mit 2-Vinylpyridin im Verhältnis [PS$^-$]:[2-VP]=3:2 bei 90 °C in Toluol

Um zum einen die Existenz weiterer Kopplungsprodukte zu bestätigen und zum anderen die Anteile der einzelnen Produkte am Gesamtprodukt zu bestimmen, bietet sich die Verwendung der Gradienten-HPLC an. Mit dieser Methode lassen sich die in der Probe enthaltenen Produkte unterschiedlicher Armzahl voneinander trennen (vgl. Abbildung 80). Dadurch kann die Fläche unter den einzelnen Peaks bestimmt und auf diesem Weg Rückschlüsse auf die Anteile der jeweiligen Spezies in der Probe gezogen werden. Um die Flächen zu bestimmen, wird das Elugramm auf numerischem Weg in seine Einzelverteilungen getrennt. Abbildung 80 zeigt das Ergebnis am Beispiel des Experiments, bei dem 2-Vinylpyridin im Verhältnis [PS*]:[2-VP]=2:1 zugegeben wurde.

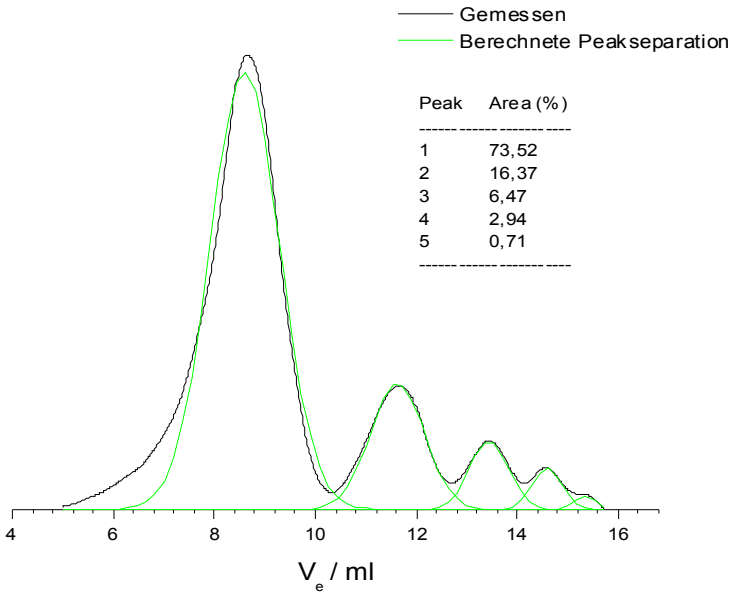


Abbildung 80: Elugramm der Trennung nach Armzahl mittels Gradienten-HPLC der Kopplung von Polystyrylanionen mit 2-Vinylpyridin im Verhältnis [PS⁻]:[2-VP]=2:1 bei 90 °C in Toluol und Ergebnis der numerischen Trennung des Elugramms in die Peaks der Einzelprodukte

Neben dem Precursor (Peak 1 in Abbildung 80) als Hauptprodukt mit einem Anteil von etwa 73,5 % können als Ergebnis der Zugabe von 2-Vinylpyridin im Verhältnis [PS*]:[2-VP]=2:1 Kopplungsprodukte mit bis zu fünf Armen festgestellt werden (2 Arme: 16,4 %, 3 Arme: 6,5 %, 4 Arme: 2,9 %, 5 Arme: 0,7 %). Im Fall der Zugabe von 2-Vinylpyridin im Verhältnis [PS*]:[2-VP] =3:2 werden auf gleichem Weg bei einem Precursoranteil von 83,4 % Kopplungsprodukte mit bis zu vier Armen festgestellt (2 Arme: 12,3 %, 3 Arme: 3,5 %, 4 Arme: 0,9 %). Die genauen Befunde sind in Tabelle 21 zusammengestellt.

Tabelle 21: Ergebnis der Trennung nach Armzahlen der Experimente zur Kopplung von Polystyrylanionen mit 2-Vinylpyridin

[PS*]:[2-VP]	***Precursor Anteil %***	***2 Arme Anteil %***	***3 Arme Anteil %***	***4 Arme Anteil %***	***5 Arme Anteil %***
2:1	73,5	16,4	6,5	2,9	0,7
3:2	83,4	12,3	3,5	0,9	-

Prinzipiell ist die Methode der Kopplung von Polystyrylanionen mit 2-Vinylpyridin unter Einsatz des retardierenden Initiatorsystems offensichtlich geeignet, um gezielt verzweigte Polymere herzustellen. Allerdings ist der Anteil terminierten Precursors (Peak 1 in Abbildung 80) mit 73,5 % noch sehr sehr hoch. Zudem vergrößert sich der Precursoranteil noch, wenn, wie im Fall der Zugabe

von 2-Vinylpyridin im Verhältnis [PS*]:[2-VP]=3:2 zu beobachten, mehr Vinylpyridin zugegen wird. Dies deutet darauf hin, dass es also mindestens eine Konkurrenzreaktion geben muss, die zu berücksichtigen ist und die von der Menge des eingesetzten 2-Vinylpyridins abhängig zu sein scheint. Eine weitere mögliche Reaktion ist in Abbildung 81 dargestellt. Danach wäre die Abstraktion eines Protons, das zu einem in eine Polymerkette eingebauten Vinylpyridin **11** gehört, durch ein Polystyrylanion **1** möglich, was zu abgebrochenen Polystyrolketten **4** führt. Diese Reaktion ist vorstellbar, da sie auch Poly(2-vinylpyridinyl)-Anionen gelänge, wie dies eingangs des Kapitels als eine der bereits in der Literatur bekannten Nebenreaktionen vorgestellt wurde[87].

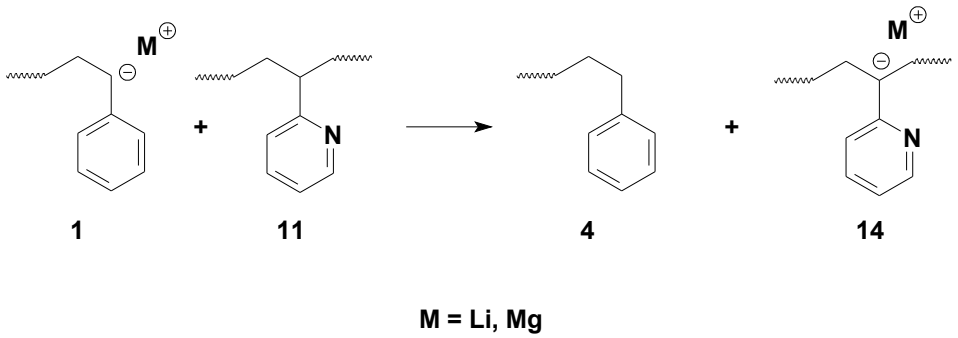


Abbildung 81: Mögliche Übertragung der anionischen Ladung von einem Polystyrylanion auf Poly(2-vinylpyridin) durch Abspaltung eines Protons

Die entstehenden Anionen **14** könnten zwar weiter 2-Vinylpyridin anlagern. Allerdings ist dafür die Menge des vorhandenen Monomers zu gering, was auch bedeutet, dass diese Reaktion nicht zu einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung führen würde. Als Konkurrenzreaktion zur nukleophilen Substitution am Aza-Ring wäre sie bei den während der Reaktion herrschenden hohen Temperaturen denkbar.

Eine weitere mögliche Nebenreaktion ergibt sich durch eine aus der gewollten Kopplungsreaktion von Polystyrylanion **1** mit **24** resultierenden reaktiven Position beim Kopplungsprodukt **25** (vgl. Abbildung 82). Am Kohlenstoffatom, das den Pyridin- mit dem Phenylring verbindet, entsteht durch die Kopplungsreaktion ein azides Proton (in Abbildung 82 rot abgebildet an **25**), welches wiederum von einem weiteren Polystyrylanion abgefangen werden kann. Auch so wird eine Polystyrolkette abgebrochen, was zu einer Vergrößerung des Precursoranteils beiträgt. Da diese Reaktion analog zu der in Abbildung 81 beschriebenen verläuft, ist es sehr wahrscheinlich, dass sie ebenfalls auftritt und sich das Produkt **27** ähnlich wie **14** (vgl. Abbildungen 81 und 82) verhält.

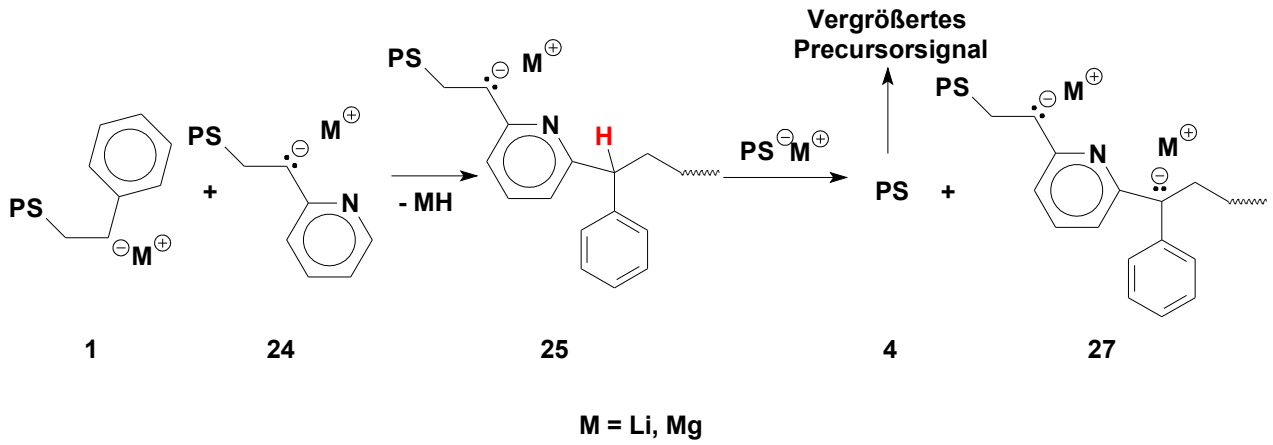


Abbildung 82: Vermutete Übertragung der anionischen Ladung von einem Polystyrylanion auf ein Kopplungsprodukt durch Protonenabspaltung

Das resultierende Anion **27** könnte also mit großer Wahrscheinlichkeit weiteres Monomer anlagern, das aber nicht zur Verfügung steht. Dagegen ist davon auszugehen, dass es nicht am Aza-Ring eines Vinylpyridins angreift, da durch die beiden benachbarten Aromaten eine gute Stabilisierung des Carbanions gewährleistet ist. Entscheidend bei dieser Reaktion ist, dass eine lebende Kette abgebrochen wird.

Sollte allerdings entgegen der bisherigen Annahme der Angriff des Polystyrylanions am Pyridin-Ring eines 2-Vinylpyridins (Vgl. Abbildung 83 mit Produkt **28**) gegenüber der Anlagerung an der Vinylgruppe aufgrund der hohen Reaktionstemperatur – quasi in der Art eines End-Cappings – bevorzugt sein, würde der Einfluss dieser Nebenreaktion deutlich größer werden. Im Anschluss an die Substitution an den Pyridin-Ringen aller 2-Vinylpyridin-Moleküle erfolgt dann entweder die Abspaltung eines Protons von **28** analog zu **25** (vgl. Abbildung 82) durch die verbliebenen Polystyrylanionen **1** oder die Anlagerung von 2-Vinylpyridin-Molekülen an der Vinylgruppe. Dabei wird für jedes durch Protonenabstraktion abgebrochene Polystyrylanion ein bereits substituiertes 2-Vinylpyridin **28** nicht an eine aktive Spezies (z.B. **1**) addiert. Auf diese Weise werden sowohl die Polystyrolkette mit „End-Capping“ als auch die abgebrochene Polystyrolkette zur verbleibenden Precursormenge beitragen. So wäre es auch zu erwarten, dass mit größer werdender Menge zugegebenem 2-Vinylpyridins der Precursorpeak größer würde.

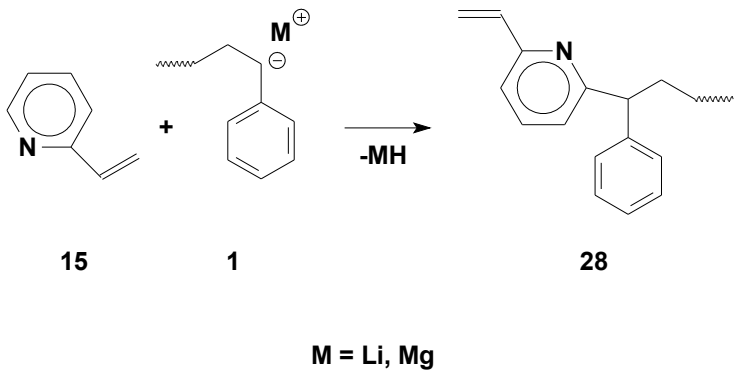


Abbildung 83: Ablauf der Kopplungsreaktion von Polystyrylanion und 2-Vinylpyridin, wenn die Anlagerung am Aza-Aromaten gegenüber der Addition an die Vinylgruppe bevorzugt ist

Hinweise für die Existenz eines Ablaufs der Reaktion gemäß Abbildung 81 lassen sich dann erhärten, wenn bei Zugabe von 2-Vinylpyridin im Verhältnis $[I]_0$:[2-VP]=1:1 nahezu ausschließlich Precursor im Produkt gefunden würde. Es dürfte nur sehr wenig Kopplungsprodukt mit zwei Armen entstehen, da – dieser Überlegung folgend – nahezu alle Polystyrylanionen direkt mit dem Aza-Ring des 2-Vinylpyridins reagieren sollten.

Zum Beleg dieser Annahme wurden 0,02 Mol Styrol bei 90 °C zu 100 ml Toluol und $2{,}1 \times 10^{-4}$ Mol Initiator gegeben und polymerisiert. Das Monomer/Initiator-Verhältnis ließ so ein Molekulargewicht von 9.900 g/Mol erwarten. Wie auch bei den zuvor beschriebenen Experimenten war die Reaktionslösung im Laufe der Polymerisation gelb. Anschließend wurden bei gleicher Temperatur $2{,}1 \times 10^{-4}$ Mol 2-Vinylpyridin im Verhältnis $[PS^*]_0$:[2-VP]=1:1 zugegeben. Die Zugabe des 2-Vinylpyridins führte zu einem tiefroten Farbumschlag der Lösung. Die Reaktion wurde nach 5 min durch Zugabe von entgastem Methanol beendet. Die Aufarbeitung erfolgte in Form von Lösungsmittelentzug, Aufnahme des Produkts in Benzol, Filtration und anschließender Gefriertrocknung, wie bereits beschrieben. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22: Reaktionsparameter für die Kopplung von Polystyrylanionen mit 2-Vinylpyridin im Verhältnis [PS] : [2-VP]=1:1*

[PS*]:[2-VP]	***2-VP / 10^{-4} Mol***	***Styrol / Mol***	***$[I]_0$ / 10^{-4}Mol***	***$T_{Kopplung}$ / °C***	***$M_{n,theo.,Precursor}$ / g/Mol***
1:1	2,1	0,02	2,1	90	9.900

In Abbildung 84 ist die mittels GPC ermittelte Molekulargewichtsverteilungskurve der Produkte der Kopplungsreaktion von Polystyrylanionen mit 2-Vinylpyridin im Verhältnis [PS*]:[2-VP]=1:1 zu sehen. Das zahlenmittlere Molekulargewicht des Precursors liegt bei etwa 15.000 g/Mol. Neben

dem Peak des Precursors ist noch der des Produkts der Kopplung zweier Polystyrylanionen (ca. 30.000 g/Mol) und – sehr klein – der des dreiarmigen Sternpolymers (ca. 50.000 g/Mol) zu sehen.

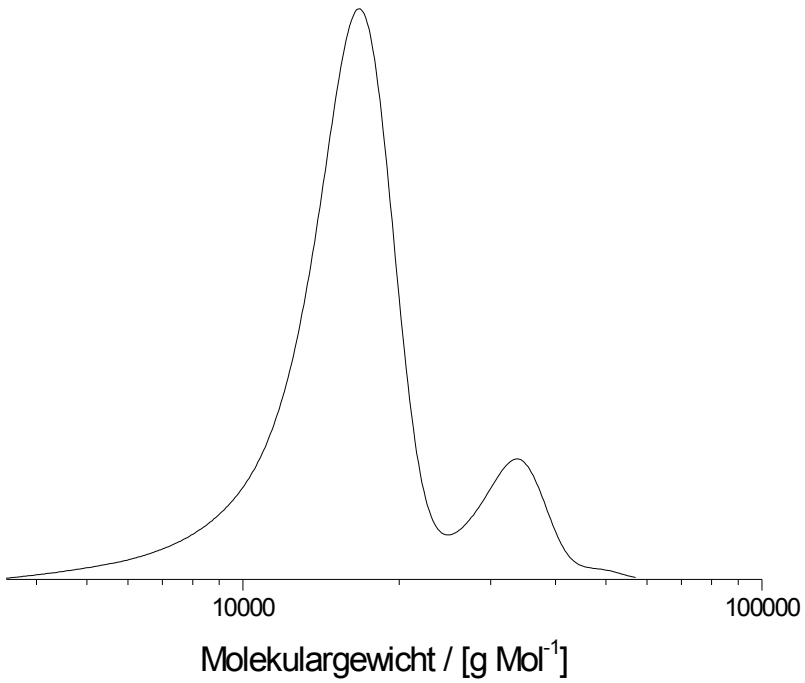


Abbildung 84: Molekulargewichtsverteilungskurve der Kopplung von Polystyrylanionen mit 2-Vinylpyridin im Verhältnis [PS$^-$]:[2-VP]=1:1 bei 90 °C in Toluol

Wie auf der Basis der Diskussion der verschiedenen möglichen Reaktionswege des Systems bereits vermutet, sind nun etwa 90 % Precursor zurückgeblieben. Insofern ist davon auszugehen, dass bei der Durchführung der Kopplung bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C zum einen der Angriff der Polystyrylanionen bevorzugt in ortho-Position zum Stickstoffatom im Pyridin-Ring des 2-Vinylpyridins erfolgt. Zum anderen werden verbliebene Anionen zudem durch die Protonenabspaltung im Verlauf der in den Abbildungen 81 und 82 beschriebenen Reaktionen deaktiviert. Allerdings muss auch eine gewisse Menge 2-Vinylpyridinyl-Anionen zurückbleiben, da die Reaktionslösung ihre tiefrote Farbe nach Zugabe des 2-Vinylpyridins nicht mit der Zeit verloren hat.

Um die verbleibende Precursormenge von vornherein reduzieren zu können, müsste das Gleichgewicht der in Abbildung 83 beschriebenen Reaktionen zugunsten der Anlagerung des Polystyrylanions an der Vinylbindung des 2-Vinylpyridins verschoben werden, wie es auch bei Blockcopolymerisation gewünscht war. Zudem muss die Abspaltung von Protonen eingeschränkt oder – wenn möglich – unterbunden werden. Wird davon ausgegangen, dass das 2-Vinylpyridinylanion durch seine im Vergleich zum Polystyrylanion geringere Reaktivität nicht in gleichem Maße dazu

neigt, einerseits Protonen nach den in Abbildung 81 und 82 beschriebenen Reaktionen zu abstrahieren und andererseits nicht die Substitution am Aza-Ring gegenüber der Addition an der Vinylgruppe zu bevorzugen (vgl. Abbildung 83), müsste vor der Kopplungsreaktion zunächst eine Addition der Polystyrylanionen an der Vinylgruppe durchgeführt werden. Die maximal erzielbare Armzahl sollte dies nicht wesentlich beeinflussen, da auch das Vinylpyridinylanion noch reaktiv genug ist, die Substitutionsreaktion am Aza-Ring einzugehen[87].

Für die Bevorzugung der Addition der Polystyrylanionen an die Vinylgruppe des 2-Vinylpyridins können die aus den Untersuchungen zur Synthese von Blockcopolymeren gewonnenen Erkenntnisse genutzt werden. Dort hatte sich ergeben, dass die Addition der Vinylgruppe von 2-Vinylpyridin an Polystyrylanionen bei 20 °C gute Ergebnisse liefert, weshalb dies die Reaktionstemperatur der Wahl für die Additionsreaktion ist. Zudem ist zu erwarten, dass die verringerte Temperatur ebenfalls zu einer Verringerung der Protonenabspaltung (vgl. Abbildungen 81 und 82) führt. Um allerdings für die Kopplungsreaktion eine möglichst günstige Reaktionstemperatur zu ermitteln, sollte diese im Anschluss an die Additionsreaktion wieder erhöht werden. Um die Auswirkungen des geänderten Vorgehens insbesondere im Vergleich zum vorherigen Experiment besser beurteilen zu können, wird das 2-Vinylpyridin wiederum im Verhältnis [PS*]:[2-VP]=1:1 zugegeben.

Die Herstellung der lebenden Polystyrolketten erfolgte wiederum bei 90 °C in 100 ml Toluol. Auch hier wurde das Monomer/Initiator-Verhältnis so gewählt, dass die Polystyrolketten theoretisch ein Molekulargewicht von 9.900 g/Mol erreichen sollten. Während der Polymerisation von Styrol war die Reaktionslösung, wie schon in den vorausgegangenen Experimenten, gelb. Vor der Zugabe des 2-Vinylpyridins im Verhältnis [PS*]:[2-VP]=1:1 wurde die Reaktionstemperatur auf 20 °C gesenkt und direkte nach Zugabe des 2-Vinylpyridins bis auf 90 °C erhöht. Dabei wurden der tiefroten, klaren Reaktionslösung in etwa fünfminütigen Abständen und damit bei unterschiedlichen Temperaturen Proben entnommen. Nachdem die Reaktionstemperatur 15 min bei 90 °C gehalten worden war, wurde die Reaktion durch Zugabe von entgastem Methanol abgebrochen. Die Aufarbeitung von Proben und Produkt erfolgte durch den Entzug des Lösungsmittels, Aufnahme des Rückstands in Benzol, Filtration und anschließender Gefriertrocknung. Danach wurden Messungen mit GPC beziehungsweise Gradienten-HPLC durchgeführt. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Tabelle 23: Reaktionsparameter für die Kopplung von Polystyrylanionen mit 2-Vinylpyridin im Verhältnis [PS]: [2-VP] = 1:1 bei 20 °C und anschließender Erwärmung auf 90 °C*

[PS*]:[2-VP]	2-VP / 10^{-4} Mol	Styrol / Mol	$[I]_0$ / 10^{-4}Mol/l	$T_{Addition}$ / °C	$T_{Kopplung}$ / °C	$M_{n,theo.,Precursor}$ / g/Mol
1:1	2,1	0,02	2,1	20	20-90	9.900

Die mit Messungen der GPC ermittelten Molekulargewichtsverteilungskurven aller entnommenen Proben sind in Abbildung 85 in einer Grafik zusammengestellt. Dort ist die Abnahme des Precursorpeaks, der ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 10.400 g/Mol hat, während des Reaktionsverlaufs deutlich zu erkennen.

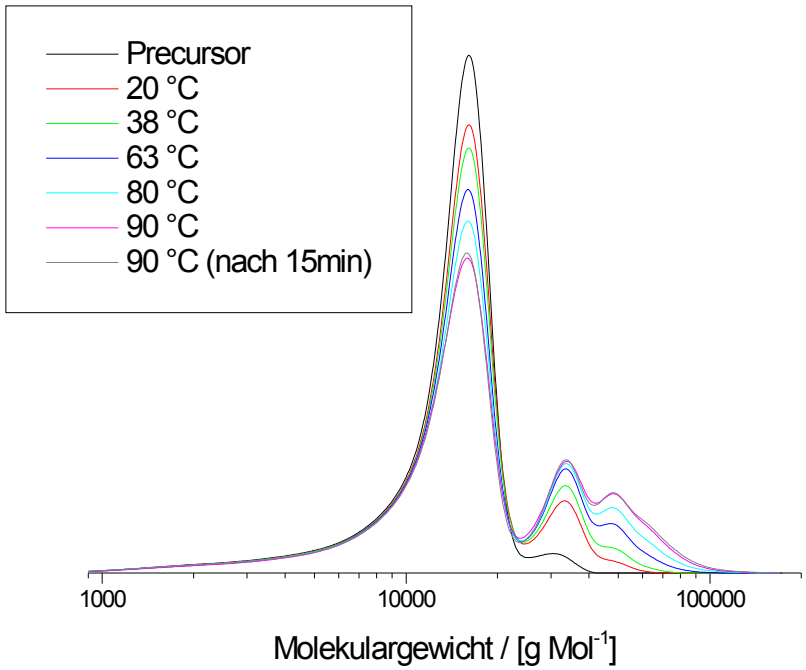


Abbildung 85: Kopplung von Polystyrylanionen mit 2-Vinylpyridin im Verhältnis $[I]_0$:[2-VP] = 1:1 bei 20 °C und anschließender Erwärmung auf 90 °C: Molekulargewichtsverteilungskurven der bei unterschiedlichen Temperaturen entnommenen Proben

Aus Abbildung 85 wird deutlich, dass sich bei diesem Experiment die Molekulargewichtsverteilung beständig über eine Versuchsdauer von 25 min und in einem Temperaturbereich von 20-90 °C änderte. Damit unterscheidet sich der Reaktionsverlauf deutlich von den bei 90 °C vorgenommenen Kopplungsversuchen. Dort war die Reaktion schon kurze Zeit nach Zugabe des 2-Vinylpyridins beendet, da keine Änderungen im GPC-Elugramm mehr zu beobachten waren. In Abbildung 85 fällt dagegen auf, dass bei 20 °C und nach einer Reaktionszeit von etwa 2 min das Signal der Kopplung zweier Polystyrolketten bereits stark ausgeprägt ist (vgl. Abbildung 85, rote Kurve). Dies lässt nachträglich Rückschlüsse auf die nach Zugabe des 2-Vinylpyridins gestiegene Polydispersität

bei der weiter oben beschriebenen Herstellung von Blockcopolymeren mit DPE-End-Capping zu (vgl. Tabelle 15 auf Seite 115). Dort wurde die Polymerisation des Poly(2-vinylpyridin)-Blocksegments ebenfalls bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die größten Veränderungen in der Molekulargewichtsverteilungskurve sind in einem Temperaturbereich zwischen 38 °C und 63 °C zu beobachten. Bis zur Entnahme dieser Proben sind 8 min beziehungsweise 13 min vergangen. Anschließend sind Änderungen im Elugramm nur noch bei den höheren Armzahlen zu finden, während der Anteil der Dimeren aus zwei Polystyrolarmen nicht mehr größer wird. Auch die Abnahme der Precursormenge verlangsamt sich. Das kann seine Ursache sowohl in der Tatsache haben, dass die Reaktion beendet war, als auch darin, dass mit steigender Temperatur auch die in den Abbildungen 81 und 82 beschriebenen Konkurrenzreaktionen wieder deutlich an Einfluss gewinnen.

Auch das Endprodukt dieses Experiments wird mittels Gradienten-HPLC nach Armzahl getrennt, um die enthaltenen Mengen der unterschiedlichen sternförmigen Polymeren besser separieren und bestimmen zu können. Dabei konnten, wie in Abbildung 86 zu sehen, Polymere mit bis zu sechs aneinander gekoppelten Armen gefunden werden.

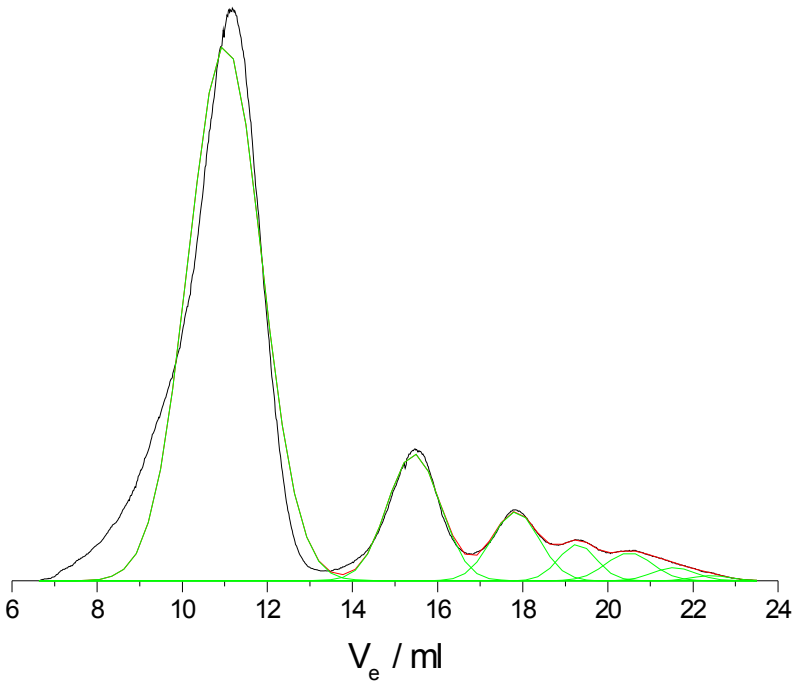


Abbildung 86: Kopplung von Polystyrylanionen mit 2-Vinylpyridin im Verhältnis [PS]:[2-VP] = 1:1 bei 20 °C und anschließender Erwärmung auf 90 °C: Elugramm der Trennung nach Armzahlen mittels Gradienten-HPLC*
(— : gemessenes Signal
— : numerisch getrennte Peaks
— : Summe der berechneten Peaks)

Eine Kopplung von sieben Polystyrolketten konnte per numerischer Separation des aus der Gradienten-HPLC erhaltenen Elugramms bestimmt werden, auch wenn der Anteil der Spezies mit sieben Armen sehr gering ist. Trotzdem hat erst die Annahme ihrer Existenz bei der Separation der Signale sinnvolle Ergebnisse geliefert.

Auch wenn der Precursoranteil mit 74,5 % höher ist als zum Beispiel im Fall der Kopplung im Verhältnis [PS*]:[2-VP]=2:1, so sind doch Polymere mit wesentlich mehr Armen nachweisbar als in den anderen vorgestellten Kopplungsexperimenten. Der hier benutzte Syntheseweg zeigt also, auf welche Weise der Einfluss ungewünschter Nebenreaktionen verringert oder diese sogar unterbunden werden können. Um Polymere mit möglichst vielen Armen synthetisieren zu können, lässt sich festhalten, dass diese Reaktion nicht bei der gleichen Temperatur wie die Polymerisation von Styrol stattfinden sollte, wie aus dem direkten Vergleich der beiden Experimente mit einem Verhältnis [PS*]:[2-VP]=1:1 anhand der Abbildungen 84 und 85 klar wird, da sich diese nur in der Reaktionstemperatur unterscheiden. Die Anteile der hier erreichten Armzahlen sind in Tabelle 24 aufgeführt.

Tabelle 24: Anteile der Spezies mit verschiedenen Armzahlen im Endprodukt der Kopplungsreaktion von Polystyrylanionen mit 2-Vinylpyridin im Verhältnis [PS]:[2-VP]=1:1 bei 20 °C und anschließender Erwärmung auf 90 °C*

Anzahl Arme	***Anteil %***
1	74,54
2	12,74
3	6,25
4	2,6
5	2,47
6	1,05
7	0,35

Anhand der hier vorgestellten Untersuchungen zum Verlauf der Kopplungsreaktionen von Polystyrylanionen und 2-Vinylpyridin unter Verwendung des retardierenden Initiatorsystems lässt sich sagen, dass beim Versuch einer gezielten Synthese von sternförmigen Polymeren durch geeignete Wahl des Reaktionstemperaturbereichs unerwünschte Nebenreaktionen vermieden werden können. Bei den hier verwendeten Bedingungen bedeutet das eine Zugabe des 2-Vinylpyridins zu einer Lösung von Polystyrylanionen bei maximal 20 °C und anschließende Erwärmung des Reaktionsmediums auf 40-80 °C. Insbesondere die bei Zugabe des 2-Vinylpyridins herrschende Reaktionstemperatur scheint für die in der Literatur maximal erzielten Armzahlen ursächlich zu sein. Diese Temperatur muss bei Verwendung von Lithiumorganylen signifikant niedriger gewählt werden, als dies bei Einsatz eines at-Komplexes aus Lithium- und Magnesiumorganylen notwendig ist, da die Carbanionen mit Lithiumkation weitaus stärker zu Protonenabstraktionen (vgl. Abbildungen 81und 82) neigen.

8.4 Resümee

Die retardierte anionische Polymerisation, so wie sie bis heute etabliert ist, eignet sich aufgrund der konkurrierenden Nebenreaktionen nicht für die Massepolymerisation von 2-Vinylpyridin bei Raumtemperatur oder darüber. Dies gilt unter den genannten Bedingungen sowohl für die Homopolymerisation wie auch für die Blockcopolymerisation mit Styrol. Damit muss auch die Eignung für eine kontinuierliche Massepolymerisation ausgeschlossen werden, da die Reaktion bei einer Temperatur, die oberhalb der Glastemperatur von etwa 80 °C liegt, nicht ohne den starken Einfluss von Nebenreaktionen möglich ist. Allerdings erlaubt gerade die Konkurrenzreaktion, die für Vernetzungen des Produkts verantwortlich ist, die gezielte Synthese von verzweigten Architekturen.

Diese Nebenreaktionen können aber sehr wohl – wie die in diesem Kapitel vorgestellten kinetischen Untersuchungen zeigen – unterdrückt werden. So konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass eine lebende Polymerisation von 2-Vinylpyridin mit dem retardierenden Initiatorsystem bei -23 ºC möglich ist. Bei dieser, für eine anionische Polymerisation dieses Monomers, hohen Temperatur ist der at-Komplex aus *s*-Butyllithium und *n,n*-Dibutylmagnesium ein nachweislich besseres Initiatorsystem als eine seiner Einzelkomponenten. Es zeigte sich zwar, dass die Temperatur von -23 °C für eine Blockcopolymerisation mit Styrol zu niedrig ist, weil in einem solchen Fall die Initiierung des zweiten Monomers sehr langsam ist, aber die Synthese von Polystyrol-*b*-Poly(2-vinylpyridin) konnte dennoch bei deutlich höherer Temperatur (62 °C) realisiert werden. Es bleibt bei der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Reaktionsführung allerdings zu berücksichtigen, dass bereits bei 20 °C Kopplungsreaktionen stattfinden. Diese sorgen für den Abbruch lebender Kettenenden und erschweren somit das Erreichen einer guten Blockeffizienz. Zudem wird auf diesem Weg eine verbreiterte Molekulargewichtsverteilung erhalten.

Diese Kopplungsreaktionen wurden im dritten Teil dieses Kapitels untersucht und erfolgreich ausgenutzt, um gezielt verzweigte Strukturen zu synthetisieren. Dabei gelang es aufgrund der grundlegenderen Untersuchung der ablaufenden Reaktionen, die von Fetters et al.[91] vorgestellte Vorgehensweise für Kopplungsexperimente von lebenden Polystyrolketten mit 2-Vinylpyridin zu sternförmigen Polymeren deutlich zu verbessern. Dies wurde in erster Linie durch die Reduzierung möglicher Nebenreaktionen erreicht, die dann auf die Kopplungsreaktion keinen nennenswerten Einfluss mehr hatten. Die Möglichkeit, diese Nebenreaktionen zu erkennen und zu belegen, ergab sich hauptsächlich durch den Einsatz des retardierenden Initiatorsystems anstelle von s-Butyllithium. Teil der verbesserten Syntheseroute ist zudem, die Reaktionstemperatur nach Zugabe des

Kopplungsreagenzes 2-Vinylpyridin zu erhöhen. Diese Vorgehensweise ermöglicht zunächst eine Addition der Vinylgruppe von 2-Vinylpyridin an die aktive Spezies, bevor die Kopplungsreaktion einsetzt. Da so bereits bei einem Verhältnis [PS*]:[2-VP]=1:1 Polymere mit bis zu sieben Armen erreicht werden konnten, sollten bei einer Zugabe von 2-Vinylpyridin in einem größeren Verhältnis zur Zahl lebender Polymerketten deutlich größere Armzahlen erreichbar sein. Eventuell sind so auch mehr als 15 Arme zu erzielen, was eine weitere Verbesserung gegenüber der von Fetters[91] berichteten Ergebnisse wäre. Dies ginge allerdings über den Rahmen dieser Arbeit hinaus.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Potenzial der retardierten anionischen Polymerisation untersucht. Dies erfolgte sowohl hinsichtlich der kontinuierlichen Massepolymerisation von Styrol als auch mit Bezug auf die Anwendbarkeit dieses Initiatorsystems auf die Polymerisation polarer Monomere – im vorliegenden Fall 2-Vinylpyridin.

Zur Realisierung einer kontinuierlichen retardierten anionischen Massepolymerisation von Styrol wurde ein Kreislaufreaktor konstruiert, mit dem erfolgreich Polystyrol synthetisiert werden konnte. Wichtiger Bestandteil der Anlage war die Entwicklung eines Systems zur Eduktzufuhr, das insbesondere die Initiatorlösung sowohl exakt als auch konstant zufördern konnte. Außerdem musste der Bereich der Eduktförderung, durch den die Initiatorlösung fließt, gegenüber den Metallorganylen möglichst inert sein.

Neben einer stabilen Eduktzufuhr war die Untersuchung der Problematik eines sicheren und kontrollierten Anfahrens des Reaktors zentraler Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Dieser Umstand zeigte gerade während der Anlaufphase des Kreislaufreaktors, dass beim Start mit der Massepolymerisation im Rohr ortsabhängig stark unterschiedliche Umsätze erreicht werden. Diese können im weiteren Verlauf zu rheologischen Unverträglichkeiten führen, wie sie bei einigen Versuchen im Kreislaufreaktor auch nachgewiesen wurden. Um diese rheologischen Unverträglichkeiten zu verringern beziehungsweise zu unterdrücken, wurde ein Reaktoraufbau realisiert, der – durch den Einsatz der Zahnradpumpe als aktivem Mischer – die Durchmischung von niederviskosen Edukten und hochviskosem Produkt erleichtern sollte.

Mit dieser Anlage war der prinzipielle Nachweis möglich, dass auch Polymere mit massenmittleren Molekulargewichten von bis zu 33.700 g/Mol durch entsprechende Reduzierung des Initiatorflusses hergestellt werden können. Dabei spielten die beobachteten Nebenreaktionen, die „Isomerisierungsreaktion“ und die modifizierte Autoinitiierung, nur eine untergeordnete Rolle.

Vor dem Hintergrund, dass nach dem Verlassen des Kreislaufreaktors nur ein Monomerumsatz von 80 % geplant war, allerdings stets ein vollständiger Umsatz erreicht wurde, ist zu betonen, dass bei zukünftigen Untersuchungen insbesondere eine Erhöhung der Monomerzufuhr neben einer Verringerung des Umsatzes – und der Verweilzeit – in direkter Konsequenz auch zu höheren Molmassen führen würde. Als weitere Folge dieses Vorgehens sollte aufgrund der sinkenden

Konzentration lebender Kettenenden auch der ohnehin geringe Einfluss der gefundenen Nebenreaktionen weiter zurückgedrängt werden.

Da die Funktion des Kreislaufreaktors erfolgreich gezeigt werden konnte, wäre der planmäßige Ausbau der Miniplant-Anlage durch Anfügen der Rohrreaktoren ein nächster Schritt. Bei diesem weiteren Ausbau der Miniplant-Anlage sollten insbesondere zwei Aspekte untersucht werden, die die Effektivität und Vielseitigkeit der gesamten Anlage erhöhen würden. Dies betrifft zum einen die Beeinflussung der Reaktionskinetik durch Übertragungsreaktionen und zum anderen die Möglichkeit, die Darstellung von Copolymeren während dieses Syntheseprozesses zu realisieren. Gelingt es beispielsweise neben der gefundenen modifizierten Autoinitiierungsreaktion weitere Übertragungsreaktionen nachzuweisen, was bei den hohen Reaktionstemperaturen durchaus vorstellbar ist, wäre dies ein enormer Vorteil, der für den Einsatz dieses Prozesses sprechen würde. Auf diese Weise könnten dann zur Herstellung der gleichen Menge Polystyrol weniger Metallorganyle eingesetzt werden. Es ist lediglich zu berücksichtigen, dass diese Übertragungsreaktionen insgesamt zu niedrigeren Molmassen führen würden. Aus diesem Grund sollte der Schwerpunkt bei den Untersuchungen zur Darstellung von Copolymeren unter Nutzung dieser Anlage nicht auf der sequentiellen Blockcopolymerisation liegen, sondern vielmehr auf der Möglichkeit, Polystyrylanionen an andere Hauptketten als Seitenkette zu addieren. Bei einem solchen Vorgehen wäre eine Option zum Beispiel die Zugabe von Polybutylacrylat zur Reaktionsschmelze. Dies bietet die Möglichkeit zur Anlagerung der aktiven Spezies an die Carbonylgruppe des Acrylats. Der besondere Vorteil des Polybutylacrylats wäre seine tiefe Glastemperatur, die auf diesem Weg den Zugang zu einem thermoplastischen Elastomer ermöglichen sollte. Es würde demnach ein Kammpolymer mit Polybutylacrylat-Hauptkette (Backbone) und Seitenketten aus Polystyrol resultieren.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen zur Anwendbarkeit des retardierenden Initiatorsystems auf die anionische Polymerisation von 2-Vinylpyridin umfassten auch die Synthese von Polystyrol-*b*-Poly(2-vinylpyridin)-Blockcopolymeren und sternförmigen Polymeren mit Polystyrolarmen und einem Poly(2-vinylpyridin)-Kern nach der Arm-first-Methode. Auch wenn zunächst festgestellt werden musste, dass 2-Vinylpyridin mit diesem Initiatorsystem schon bei Raumtemperatur aufgrund von Nebenreaktionen nicht in Masse polymerisiert werden kann und sich aus diesem Grund nicht als Co-Monomer für die kontinuierliche Massepolymerisation von Styrol eignet, so wurden auf dem Gebiet der retardierten anionischen Polymerisation von 2-Vinylpyridin dennoch sehr ermutigende Resultate erzielt. Es wurde festgestellt, dass das retardierende Initiatorsystem bereits bei -23 °C eine ideal lebende Polymerisation von 2-Vinylpyridin in Toluol erlaubt. Dies ist gegenüber der klassischen anionischen Polymerisation,

die bei -78 °C durchgeführt wird, ein grundlegender und deutlicher Schritt hin zu milderen Reaktionsbedingungen. Bei der Blockcopolymerisation mit Styrol konnten – aufgrund der geringeren Reaktivität des Polystyrylanions – sogar Reaktionstemperaturen bis 62 °C erreicht werden. Allerdings bleibt bei diesen Reaktionsbedingungen zu berücksichtigen, dass bereits bei einer Temperatur von 20 °C Kopplungsreaktionen auftreten, die zum Abbruch lebender Polymerketten führen und somit das Ziel einer guten Blockeffizienz erschweren. Gerade die dort eher störende Kopplungsreaktion konnte im Rahmen dieser Arbeit gezielt ausgenutzt werden, um sternförmige Polymere zu synthetisieren. Da auch Fetters et al.[91] bereits die Bildung solcher Polymere bei der Zugabe von 2-Vinylpyridin zu lebenden Polymerketten feststellen konnten, bildeten deren Beobachtungen die Grundlage für die Untersuchung der Einflüsse auf die Kopplungsreaktion. Dabei konnte gezeigt werden, dass in diesem Fall weitere Nebenreaktionen zum Abbruch von lebenden Armpolymeren und damit zu geringen Kopplungseffizienzen führen. Ein Lösungsansatz zu dieser Problematik konnte in erster Linie durch eine der eigentlichen Kopplungsreaktion vorgelagerten Addition von 2-Vinylpyridin und damit einhergehend durch die Anpassung der Reaktionsbedingungen für Additions- und Kopplungsreaktion gefunden werden. Auf diese Weise konnten bereits bei äquimolarem Verhältnis des lebenden Armpolymers und dem zugegebenen 2-Vinylpyridin ([PS*]:[2-VP]=1:1) sternförmige Polymere mit bis zu sieben Armen erhalten werden.

Weitere Untersuchungen zu den idealen Reaktionsbedingen für die Kopplungsreaktion, insbesondere der Temperatur bei Zugabe des 2-Vinylpyridins und der anschließende Gradient der Reaktionstemperatur sollten selbst ohne weitere Vergrößerung des Verhältnisses von 2-Vinylpyridin zur aktiven Spezies zu deutlich höheren Kopplungsgraden führen. Des Weiteren sollte überprüft werden, ob die im Kern des Sternpolymers vorhandenen Anionen in der Lage sind, andere Monomere zu addieren. Auf diese Weise könnte sogar Zugang zu Miktoarm-Sternpolymeren erhalten werden. Prinzipiell könnte die erreichbare Armzahl durch den Einsatz von 4-Vinylpyridin als Kopplungsreagenz verdoppelt werden, da durch dieses Monomer theoretisch die Möglichkeit gegeben wäre, an jeden Aza-Ring zwei aktive Polymerketten zu koppeln.

Aufgrund der Ergebnisse bei den Kopplungsreaktionen wäre zu untersuchen, inwiefern die hergestellten Blockcopolymere ebenfalls Verzweigungen enthalten. Aus den Messergebnissen ließe sich ein Verzweigungsgrad ermitteln, der über die Zahl der abgebrochenen Ketten Auskunft geben kann und auf diese Weise dazu beitragen könnte, die Größe des verbliebenen Precursors aufzuklären. Um die Polymerisation von 2-Vinylpyridin bei noch höheren Temperaturen durchführen zu können, wäre die Wirkung von Spartein als σ-Ligand zu untersuchen, die bei der anionischen Poly-

merisation von Methylmethacrylat in THF eine Reaktionstemperatur von bis zu 20 °C ermöglicht hat[93]. In einem unpolaren Medium sollte es möglich sein, auf diesem Weg eine deutlich höhere Reaktionstemperatur für die anionische Polymerisation von 2-Vinylpyridin zu erreichen.

Des Weiteren sollten die Blockcopolymere unter Einsatz eines Tensiometers charakterisiert werden. Durch Informationen zur Mizellbildung könnte es möglich sein, sie in der Emulsionspolymerisation als ein Additiv einzusetzen, das sowohl die Bildung von Mizellen unterstützt, als auch die durch Initiatorzerfall entstehende Säure puffert. Auf diese Weise könnten diese Stoffe zwei Aufgaben erfüllen, für die bei der Durchführung einer Emulsionspolymerisation sonst die Zugabe zweier verschiedener Additive notwendig wäre.

10 Experimentelle Methoden

10.1 Vorbemerkungen

Bei der Druchführung von kontinuierlichen und/oder Massepolymerisationen wurden – von *o*-Xylol abgesehen – alle dort verwendeten Reagenzien keiner weiteren Aufarbeitung unterzogen. Die übrigen in dieser Arbeit vorgestellten Experimente – kinetische Untersuchungen, Blockcopolymere und verzweigte Polymere – wurden unter Verwendung einer Glovebox (Mbraun, Unilab-System) mit Stickstoff als Inertgasatmosphäre vorbereitet. Zudem war auch ein Kühlschrank Bestandteil der Glovebox, der dauerhaft eine Temperatur von -15 °C aufwies und indem die reinen Edukte bis zur Vorbereitung von Reaktionen zumeist über Nacht gelagert wurden.

10.2 Reagenzien

Lösungsmittel

o-Xylol (97 %, Fluka) wurde für die kontinuierliche Massepolymerisation zur Verwendung in der Initiatorlösung über Kalziumhydrid getrocknet, entgast und bei Bedarf abdestilliert. Bei Verwendung als Lösungsmittel und zum Spülen der Anlage wurde es ohne weitere Reinigung verwendet. Toluol (HPLC-Grad, Fluka) wurde in einer Umlaufdestille über Natrium und Benzophenon getrocknet und in einen Vorratskolben an der Hochvakuumlinie gefüllt. Nach dem Entgasen wurde es dort bis zu seiner Verwendung über mit Benzophenon versetzter Natrium/Kalium-Legierung aufbewahrt. Bei Bedarf wurde es aus dem Vorratskolben frisch abdestilliert.

Monomere und Auxiliare

Styrol (99%, Aldrich bzw. BASF) wurde für die kontinuierliche Massepolymerisation ohne weitere Reinigung verwendet. Für die Herstellung von Blockcopolymeren wurde es über Kalziumhydrid getrocknet und entgast. Es wurde bei eigenem Dampfdruck im Monomerkolben im Kühlschrank gelagert und bei Bedarf frisch abdestilliert. 2-Vinylpyridin (97 %, Aldrich) und Methylmethacrylat (99 %, Aldrich) wurden über Kalziumhydrid getrocknet, entgast und anschließend im Kühlschrank gelagert. Bei Bedarf wurden sie frisch abdestilliert. 1,1-Diphenylethylen (DPE, 97 % Aldrich) wurde bis zur Rotfärbung mit *s*-BuLi versetzt und im Hochvakuum abdestilliert. Bis zu seiner Verwendung wurde es im Kühlschrank der Glovebox gelagert.

Initiator, Retarder

s-Butyllithium (*s*-BuLi, Aldrich) wurde als 1,3M Lösung in Hexan ohne weitere Reinigung verwendet. *n,n*-Dibutylmagnesium (DBM, Aldrich) wurde als 1M Lösung in Cyclohexan wie geliefert eingesetzt.

Interner Standard

Als interner Standard für die GC-Messungen wurde Dodecan (99%, Aldrich) verwendet. Es wurde mit *n*-Butyllithium und DPE bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt, gerührt und abdestilliert. Bis zu seiner Verwendung wurde es in der Glovebox gelagert.

Abbruchmittel

Zum Abbruch der Polymerisationen wurde in allen Fällen entgastes Methanol verwendet. Dazu wurde das Methanol an der Hochvakuumlinie nach vorherigem Einfrieren mit flüssigem Stickstoff evakuiert. Anschließend ließ man es unter eigenem Dampfdruck auftauen. Nach wiederholter Durchführung der Prozedur konnte das Methanol eingesetzt werden.

Inertgas

Stickstoff (5.0, Messer-Griesheim) wurde über ein Feinregelventil mit maximal 0,8 mbar Überdruck durch eine Oxisorb-Patrone (Messer-Griesheim) geleitet. Für die Hochvakuumlinie wurde es in einem zweiten Reinigungsschritt durch eine Lösung von 1,1'-Diphenylhexyllithium in Toluol geleitet, das gleichzeitig als Indikator diente. Das 1,1'-Diphenylhexyllithium entsteht durch Zugabe von DPE zum Toluol und anschließender Titration der Lösung mit *n*-BuLi bis zur Rotfärbung

10.3 Kontinuierliche Polymerisation von Styrol im Kreislaufreaktor

10.3.1 Herstellung der Initiatorlösung

Zur Präparation der Initiatorlösung wurden die Edukte *s*-Butyllithium, *n,n*-Dibutylmagnesium und nach oben beschriebener Methode gereinigtes *o*-Xylol zusammen mit einer Schott Duran-Laborglasflasche in die Glovebox eingeschleust. Anschließend wurden die Substanzen in der jeweilig benötigten und in Tabelle 25 beschriebenen Zusammensetzung in die Laborflasche gegeben.

Tabelle 25: Zusammensetzung der Initiatorlösung bei verschieden großen Retarderzusätzen

Substanz	***Li:Mg = 1:4***		***Li:Mg = 1:2***	
	Volumen / ml	***Konzentration / Mol/l***	***Volumen / ml***	***Konzentration / Mol/l***
o-Xylol	250	-	260	-
DBM	69	0,21	88	0,23
s-BuLi	13	0,05	40	0,13

Nach dem Ausschleusen aus der Glovebox wurde an die mit Initiatorlösung gefüllte Laborflasche Inertgas mit einem maximalen Überdruck von 0,05 bar angeschlossen. Dies diente zum einen dem Druckausgleich bei Entnahme von Initiator im Laufe eines Experiments und zum anderen zum Ausschluss von Verschmutzungen zum Beispiel durch Diffusion. Bei den in der vorliegenden Arbeit im Zusammenhang mit den kontinuierlichen Experimenten angegebenen theoretisch zu erwartenden Molekulargewichten ist zu berücksichtigen, dass davon ausgegangen wurde, dass jedes Magnesiumorganyl nur eine lebende Polymerkette initiiert.

10.3.2 Durchführung der kontinuierlichen Polymerisation

Der Anlagenaufbau erfolgte wie in den Kapiteln 6 und 7 beschrieben. Mit Reaktionsbeginn hatte der Kreislaufreaktor die Reaktionstemperatur, die in der Regel zwischen 70 °C und 120 °C betrug, erreicht. Das Monomer wurde aus der Flasche, in der es geliefert wurde, durch einen Lösungsmittelfilter in die erste HPLC-Pumpe gesaugt und von dort dem Reaktionsprozess zugeführt. Auf die gleiche Weise wurde die Initiatorlösung durch einen Lösungsmittelfilter in die zweite HPLC-Pumpe gesaugt. Monomer beziehungsweise Monomerlösung liefen in einem T-Stück mit der Initiatorlösung zusammen und wurden dann dem Reaktor zugeführt. Die Probenentnahme erfolgte am Austrag des Reaktors (vgl. Abbildung 87). Die in den entnommenen Proben enthaltene reaktive Spezies wurde mit Methanol abgebrochen und gleichzeitig in THF aufgenommen. Zur gravimetrischen Bestimmung von Umsatz beziehungsweise Feststoffgehalt wurden die Probengefäße entsprechend ein- und ausgewogen. Nach dem Entzug der Lösungsmittel wurden die Molekulargewichtsverteilung der Proben mittels GPC bestimmt. Wurde der Umsatz nicht gravimetrisch, sondern mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, erfolgte zudem eine Probenentnahme direkt in die Lösungsmittel *deutero*-Chloroform beziehungsweise *deutero*-Methylenchlorid, worin auch die NMR-Messung durchgeführt wurde. Die folgende Abbildung zeigt den Aufbau von Anlage 5:

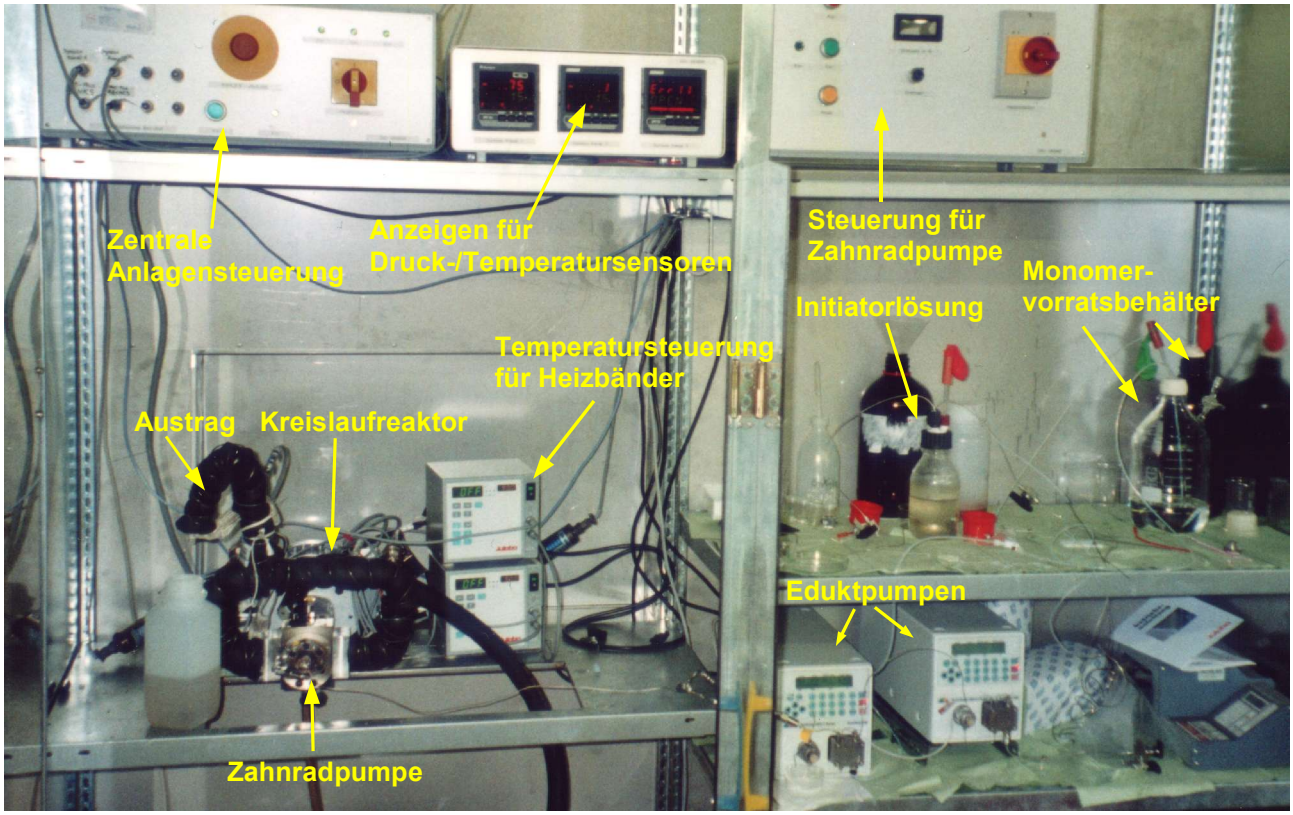


Abbildung 87: Aufbau von Anlage 5 zur kontinuierlichen retardierten anionischen Massepolymerisation von Styrol mit Beschreibung aller Einzelkomponenten.

Im idealen Kreislaufreaktor gilt für die Verweilzeit τ[94]:

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}_0} \qquad \text{Gleichung 21}$$

Dabei steht V_R für das Volumen des Reaktors und $\dot{V}_0$ für den Volumenstrom der Edukte in den Reaktor. Gleichung 21 wurde zur Berechnung der theoretischen Verweilzeit der jeweiligen Reaktoraufbauten und Versuche herangezogen, um eine Aussage über die zu erwartende Reaktionszeit der Probe zu erhalten, wenn diese am Auslass des Reaktors entnommen wurden.

10.4 Vorgehensweise bei kinetischen Untersuchungen sowie der Synthese von Blockcopolymeren und verzweigten Polymeren

Diskontinuierliche Experimente erfolgten, wenn nicht anders beschrieben, an einer aus Glas bestehenden Hochvakuumlinie, wie sie in Abbildung 88 zu sehen ist. An sie wurden das Vakuum einer Öldrehschieberpumpe und Inertgas angeschlossen. Während das Vakuum zur Vermeidung von Verschmutzung des Pumpenöls über eine Kühlfalle erzeugt wurde, wurde Inertgas in einer Gaswaschflasche wie oben beschrieben gereinigt. Die Vakuumlinie selbst ist vollständig aus Glas aufgebaut und besteht aus einem Lösungsmittelvorratsbehälter und drei Arbeitsplätzen, die über Teflonhähne der Firma Schott mit Inertgas oder Vakuum versorgt werden können (vgl. Abbildung 88). Geräte und Apparaturen können wahlweise über Glasnormschliffe (NS19/24) oder -kugelschliffe an die Arbeitsplätze angeschlossen werden.

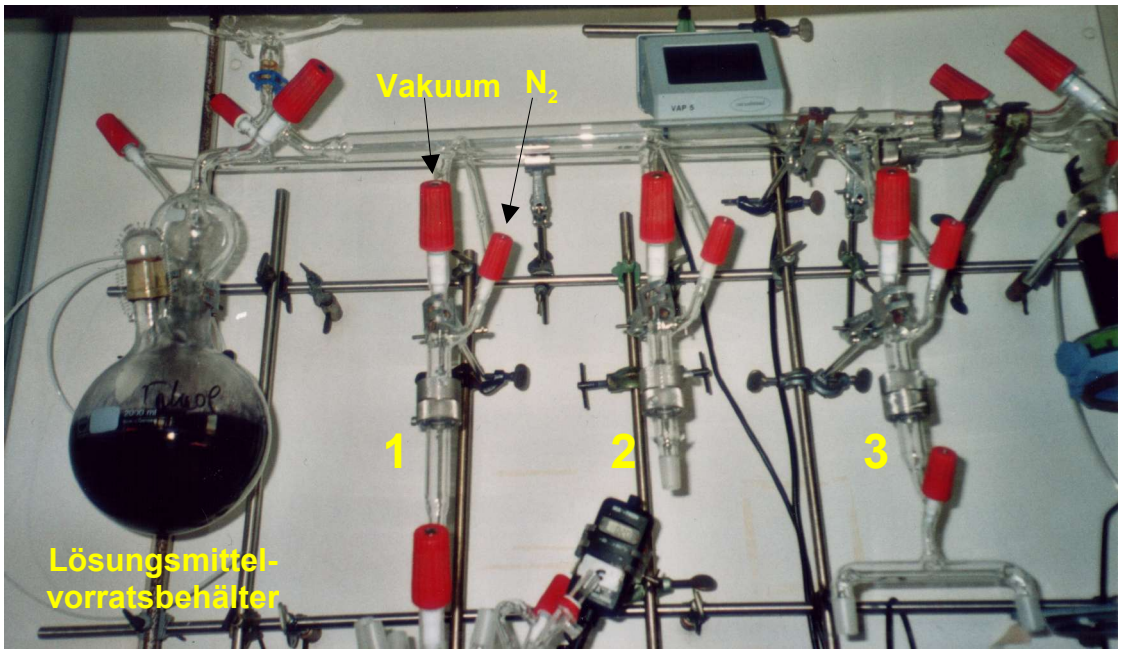


Abbildung 88: Hochvakuumlinie zur Durchführung von Batchreaktionen bestehend aus einem Lösungsmittelvorratsbehälter, sowie drei Arbeitsplätzen mit Inertgas- und Hochvakuumanschluss. An Arbeitsplatz 1 ist der in Abbildung 89 separat beschriebene Batchreaktor angeschlossen. An Arbeitsplatz 2 ist ein Adapter mit einem NS 19/24-Normglasschliff und an Arbeitsplatz 3 eine Destillationsbrücke zum Umkondensieren von Monomeren oder Auxiliaren befestigt

10.4.1 Herstellung von Blockcopolymeren und Poly(2-vinylpyridin)

Zur Vorbereitung der Synthesen zur Herstellung von Blockcopolymeren und Poly(2-Vinylpyridin) wurden Lösungsmittel und Monomere abkondensiert und in die Glovebox eingeschleust. Dort

wurden die benötigten Mengen Monomer abgewogen und bei kinetischen Messungen mit der GC Dodecan als interner Standard zugesetzt, sowie eine Nullprobe entnommen. Außerdem wurde die Initiatorlösung bestehend aus Li:Mg=1:4 (molar/molar) angesetzt und die benötigte Menge dem Lösungsmittel (Toluol) zugesetzt. Für die Reaktionen wurde ein Planschliffreaktor mit Probenentnahmevorrichtung (vgl. Abbildung 89) verwendet, um entweder kinetische Untersuchungen durchführen zu können oder bei der Herstellung von Blockcopolymeren eine Probe des Precursors zu erhalten. Dazu wurde der Reaktor im Vakuum ausgeheizt und mit Stickstoff belüftet. Bei schwachem Vakuum wurde dann zunächst das mit Initiatorlösung versetzte Toluol vorgelegt und im Ölbad auf die vorgesehene Reaktionstemperatur von 80 °C bis 90 °C aufgeheizt. Anschließend wurde Styrol zur Polymerisation des ersten Blocks zugefügt. Bei der Herstellung von Poly(2-vinylpyridin) entfiel dieser Schritt. Nach eventuellem Abkühlen der Lösung auf bis zu -23 °C wurde 2-Vinylpyridin zugegeben und zur Synthese von Terpolymeren nach weiterem Abkühlen auf -78 °C schließlich Methylmethacrylat aufpolymerisiert. Zur Kühlung der Monomere während der mehrstündigen Reaktionen wurden für die Monomerampullen Ummantelungen aus Polyethylen entwickelt, die mit Trockeneis befüllt werden konnten, um so eine thermische Polymerisation der Monomere zu verhindern. Die aktiven Spezies in entnommenen Proben sowie die Gesamtreaktion wurden durch Zugabe von entgastem Methanol deaktiviert. Zur Aufarbeitung wurden den Proben und dem Reaktionsprodukt das Lösungsmittel entzogen – ausgenommen Proben für die Gaschromatographie, die erst nach Durchführung der Umsatzbestimmung auf gleiche Weise behandelt wurden. Anschließend wurden die Substanzen mit Benzol aufgenommen und die enthaltenen Metallsalze durch Filtration der Lösung entfernt. Die Produkte wurden danach eingefroren, um schlussendlich an einer Trockenlinie im Vakuum einer Öldrehschieberpumpe gefriergetrocknet zu werden. Die so gereinigten Produkte wurden dann mittels GPC gemessen.

10.4.2 Kopplungsexperimente

Zur Vorbereitung wurden frisch destilliertes Monomer und Lösungsmittel in die Glovebox eingeschleust. Dem Lösungsmittel wurde Initiatorlösung (Li:Mg=1:4 molar/molar) zugesetzt, während das Styrol in eine Ampulle eingewogen wurde. Mit dem 2-Vinylpyridin wurde eine Masslösung in Toluol angesetzt, da die eingesetzten geringen Mengen des Monomers aufgrund der durch Bewegung verursachten Druckschwankungen in der Glovebox nicht hinreichend genau hätten abgewogen werden konnten. Auch bei diesen Reaktionen kam zur Durchführung der Synthese der in Abbildung 89 gezeigte Reaktor zum Einsatz. Die Polymerisation von Styrol wurde wie oben

beschrieben durchgeführt, indem zunächst Lösungsmittel und Initiator auf die Reaktionstemperatur von 90 °C erhitzt wurden, bevor das Styrol zugegeben wurde. Anschließend wurde eine Probe des Precursors entnommen und die in der Probe enthaltenen lebenden Kettenenden mit entgastem Methanol deaktiviert. Nachdem die für die Kopplungsreaktion geplante Temperatur eingestellt worden war, wurde dem Reaktionsmedium das 2-Vinylpyridin zugegeben. Nach der jeweils beschriebenen Zeit wurde die Reaktion durch die Zugabe von entgastem Methanol abgebrochen. Zur Aufarbeitung wurde zunächst das Lösungsmittel entzogen. Im Anschluss wurden die Substanzen mit Benzol aufgenommen und filtriert, um Metallsalze zu entfernen. Danach erfolgte die Gefriertrocknung.

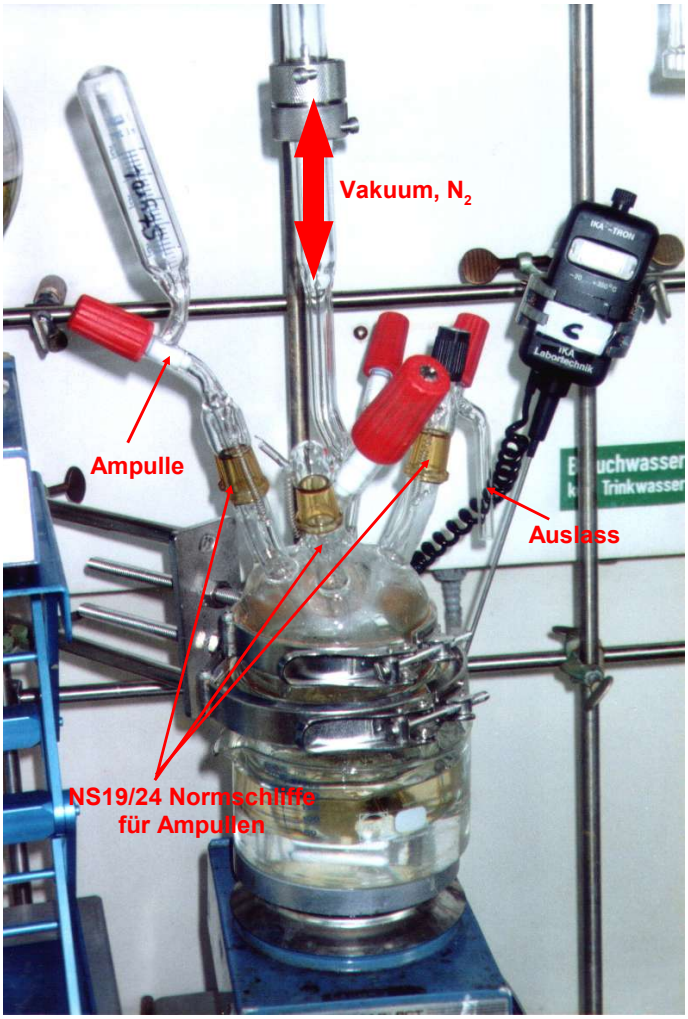


Abbildung 89: Batchreaktor zur Durchführung von Reaktionen an der Hochvakuumlinie unter Reinst-Bedingungen. An die im Reaktordeckel angebrachten NS19/24-Normschliffe werden Ampullen mit Edukt bzw. Lösungsmittel angeschlossen. Am Auslass können Proben für kinetische Messungen entnommen werden.

11 Literaturverweise

[1] H. Staudinger; *Chem. Ber.,* **53**, 1073 (1920)

[2] K. Ziegler, K. Bähr; *Chem. Ber.,* **61**, 253 (1927)

[3] M. Szwarc; *Nature,* **178**, 1168 (1956)

[4] H. Hsieh, R. Quirk; Anionic Polymerization. Principles and practical application, Dekker (1996)

[5] R. Young, R. Quirk, L. Fetters; *Adv. Pol. Sci.,* **56**, 1 (1984)

[6] C. Elschenbroich, A. Salzer; Organometallchemie, Teubner (1993)

[7] S. Winstein, E. Clippinger, A. Fainberg, G. Robinson; *J. Am. Chem. Soc,* **76**, 2597 (1954)

[8] S. Bywater, D. Worsfold; *J. Organometal. Chem.,* **33**, 273 (1971)

[9] G. Graham, S. Richtsmeier, D. Dixon; *J. Am. Chem. Soc,* **102**, 5759 (1980)

[10] L. Fetters, M. Morton, R. Pett, J. Meier; *Macromol.,* **3**, 327 (1970)

[11] W. Kern, J. Anderson, H. Adams, T. Bouton, T. Bethea; *J. Appl. Pol. Sci.,* **16**, 3123 (1972)

[12] M. Eremina, E. Erenburg, V. Zgonnik, E. Melenskaya, E. Levengagen, R. Pal'chik; *Vysokomol. Soedin.,* **A-27**, 1308 (1985)

[13] G. Hélary, V. Tskhovrebashvili, M. Fontanille; *Eur. Polym. J.,* **20**, 157 (1984)

[14] M. Fontanille, G. Hélary, M. Szwarc; *Macromol.,* **21**, 1532 (1988)

[15] I. Alexander, S. Bywater; *J. Polym. Sci.,* **A-1(6)**, 3407 (1968)

[16] H. Hsieh; *J. Polym. Sci.,* **A-1(8)**, 533 (1970)

[17] T. Narita, T. Tsuruta; *J. Organometal. Chem.,* **30**, 289 (1971)

[18] D. Kunkel, A. H. E. Müller, M. Janata, L. Lochmann; *Macromol. Symp.,* **60**, 315 (1992)

[19] S. Varshney, J. Hautekeer, R. Fayt, R. Jérôme, P. Teyssié; *Macromol.,* **23**, 2618 (1990)

[20] G. Ndebeka, P. Caubere, S. Raynal, S. Lecolier; *Polymer,* **22**, 347 (1981)

[21] T. Narita, Y. Kunitake, T. Tsuruta; *Makromol. Chem.,* **176**, 3371 (1975)

[22] B. De Groof, M. van Beylen, M. Szwarc; *Macromol.,* **8**, 396 (1975)

[23] B. De Groof, W. Mortier, M. van Beylen, M. Szwarc; *Macromol.,* **10**, 598 (1977)

[24] A. Arest-Yakubovich, B. Nakhmanovich, R. Basova; *J. Macromol. Sci. Chem.,* **A9**, 575 (1975)

[25] T. Greiser, D. Thoennes, E. Weiss; *Chem. Ber.,* **114**, 209 (1981)

[26] D. Thoennes, E. Weiss; *Chem. Ber.,* **111**, 3726 (1978)

[27] L. Seitz, T. Brown; *J. Am. Chem. Soc,* **88**, 4140 (1966)

[28] B. Schubert, E. Weiss; *Chem. Ber.,* **117**, 366 (1984)

[29] P. Jappens-Loosen, M. van Beylen, P. Huyskens; *Makromol. Chem.,* **194**, 2949 (1993)

[30] M. Liu, C. Kamienski, M. Morton, L. Fetters; *J. Macromol. Sci. Chem.,* **23**, 1387 (1986)

[31] H. Hsieh, I. Wang; *Macromol.,* **19**, 299 (1986)

[32] P. Desbois, M. Fontanille, A. Deffieux, V. Warzelhan, S. Lätsch, C. Schade; *Macromol. Chem. Phys.,* **200**, 621 (1999)

[33] A. Deffieux, P. Desbois, M. Fontanille, V. Warzelhan, S. Lätsch, C. Schade; *Ionic polymerizations and related processes,* , 223 (1999)

[34] K. Ebara; WO97/33923

[35] Erläuterungen zur Produktionsanlage für Polystyrol, Exkursion BASF (2003)

[36] G. Karles, W. Christiansen, J. Ekerdt, I. Trachtenberg, J. Barlow; *Ind. Eng. Chem Res.,* **30**, 646 (1991)

[37] G. Karles, J. Ekerdt, I. Trachtenberg, J. Barlow; *Ind. Eng. Chem Res.,* **28**, 1456 (1989)

[38] W. Michaeli, A. Grefenstein; *Adv. Polym. Tech.,* **14**, 263 (1995)

[39] D. Priddy; *Adv. Pol. Sci.,* **111**, 78 (1994)

[40] G. Frontini, G. Elicabe, G. Meira; *J. Appl. Pol. Sci.,* **33**, 2165 (1987)

[41] D. Priddy, M. Pirc; *J. Appl. Pol. Sci.,* **37**, 393 (1989)

[42] D. Priddy, M. Pirc; U.S. Pat. 4,572,819 (1986)

[43] D.-M. Kim, E. B. Naumann; *Ind. Eng. Chem Res.,* **36**, 1088 (1997)

[44] D.-M. Kim, E. B. Naumann; *Ind. Eng. Chem Res.,* **38**, 1856 (1999)

[45] M. Lechner, K. Gehrke, E. Nordmeier; Makromolekulare Chemie, 2. Auflage, Birkhäuser Verlag (1996)

[46] N. Hadjichristidis, S. Pispas; Blockcpolymers. Synthetic Strategies, Physical Properties, And Applications, Interscience (2003)

[47] D. French; *J. Polym. Sci.,* **32**, 395 (1958)

[48] I. Schmolka; *Cosmetics and Toiletries,* **97**, 61 (1982)

[49] T. Tadros; Surfactants in Agrochemicals, Surfactant Science Series 54, Dekker (1994)

[50] G. Lee, T. Tadros; *Colloids Surfaces,* **5**, 105 (1982)

[51] G. Lee, T. Tadros; *Colloids Surfaces,* **5**, 117 (1982)

[52] G. Lee, T. Tadros; *Colloids Surfaces,* **5**, 129 (1982)

[53] F. Staiss, R. Böhm, R. Kupfer; *Fossil Fuels, Derivatives, And Related Products,* **6**, 334 (1991)

[54] I. Schmolka; Nonionic Surfactants, Surfactant Science Series 1, Ed. M. Schick, Dekker (166)

[55] T. Blease, J. Evans, L. Hughes, P. Loll; Defoaming, Surfactant Science Series 45, Ed. P. Garrett, Dekker (1993)

[56] E. Schwarz; Silicone Technology, Vol. 14, Ed. P. Bruins, Interscience (1970)

[57] I. Schmolka, P. Tarcha; Polymers for Controlled Drug Delivery, CRC Press (1991)

[58] P. Alexandridis, B. Lindmann; Amphiphilic Block Copolymers, Self Assembly and Applications (2000)

[59] S. Plentz Meneghetti, P. Lutz, D. Rein; Star And Hyperbranched Polymers, Dekker (1999)

[60] H. Zieger, D. Mathisen; *J. Am. Chem. Soc,* **101**, 2207 (1979)

[61] M. Morton, T. Helminiak, S. Gadkary, F. Bueche; *J. Polym. Sci.,* **57**, 471 (1962)

[62] T. Masuda, Y. Ohta, S. Onogi; *Macromol.,* **4**, 763 (1971)

[63] L. Fetters, M. Morton; *Macromol.,* **7**, 552 (1974)

[64] J. Roovers, S. Bywater; *Macromol.,* **5**, 384 (1972)

[65] J. Roovers, L. Zhou, P. Toporowski, M. van der Swan, H. Iatru, N. Hadjichristidis; *Macromol.,* **26**, 4324 (1993)

[66] L. Zhou, J. Roovers; *Macromol.,* **26**, 963 (1993)

[67] R. Young, L. Fetters; *Macromol.,* **11**, 899 (1978)

[68] B. Bauer, L. Fetters; *Rubber Chem. Technol.,* **51**, 406 (1978)

[69] D. Worsfold; *Macromol.,* **3**, 514 (1970)

[70] J. Mays, N. Hadjichristidis, L. Fetters; *Polymer,* **29**, 680 (1988)

[71] C. Tsitsilianis, P. Lutz, S. Graff, J. Lamps, P. Rempp; *Macromol.,* **24**, 5897 (1991)

[72] H. Eschwey, M. Hallensleber, W. Burchard; *Makromol. Chem.,* **173**, 235 (1973)

[73] P. Desbois, M. Fontanille, A. Deffieux, V. Warzelhan, C. Schade; *Macromol. Symp.,* **157**, 151 (2000)

[74] J. Moore; *J. Polym. Sci.,* **A-2**, 835 (1964)

[75] T. Provder, H. Barth, M. Urban; Chromatographic Characterization of Polymers, ACS (1995)

[76] J. Dawkins; Comprehensive Polymer Science, Vol. 1, Pergamon, Oxford (1988)

[77] W. Radke; Pers. Mitteilung

[78] Acros Organics, Feinchemikalien Katalog (2004/05)

[79] P. Desbois; Contrôle de la réactivité en polymérisation anionique du styrène: Application à la polymérisation en masse à haute température, Dissertation (1998)

[80] G. Spach, M. Levy, M. Szwarc; *J. Chem. Soc.,* , 355 (1962)

[81] F. Schué, R. Aznar, J. Sledz, P. Nicol; *Macromol. Symp.,* **67**, 213 (1993)

[82] J. Demeter; Pers. Mitteilung

[83] M. Möller, R. Lenz; *Makromol. Chem.,* **190**, 1153 (1989)

[84] V. Abetz, H. Hückstädt, A. Göpfert; *Macromol. Chem. Phys.,* **201**, 296 (2000)

[85] M. F. Schulz, A. Khandpur, F. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, D. Hajduk; *Macromol.,* **29**, 2857 (1996)

[86] A. Soum, M. Fontanille; *Makromol. Chem.,* **181**, 799 (1980)

[87] F. Schmitz, H. Hilgers, B. Gemmel; *Makromol. Chem.,* **191**, 1033 (1990)

[88] T. Hofe; PSS, Pers. Mitteilung

[89] P. Hubert, A. Soum, M. Fontanille; *Langmuir,* **196**, 1023 (1995)

[90] R. Quirk, S. Corona-Galvan; *Macromol.,* **34**, 1192 (2001)

[91] A. Luxton, A. Quig, M. Delvaux, L. Fetters; *Polymer,* **19**, 1320 (1978)

[92] H. Watanabe, T. Amemiya, T. Shimura, T. Kotaka; *Macromol.,* **27**, 2336 (1994)

[93] F. Lavaud, M. Fontanille, Y. Gnanou; *Polymer,* **43**, 7195 (2002)

[94] Baerns, Hofmann, Renken; Chemische Reaktionstechnik, 3. Auflage, VCH, 313 (1999)