

Zusammenfassung

Bei Verwendung monofunktioneller Initiatoren, wie z.B. Benzoylperoxid, als Initiator der freie radikalische Polymerisationen führt eine Steigerung des Polymerisationsgrades durch Erhöhung der Initiatorkonzentration meist zu geringeren molekularen Massen der gebildeten Polymeren. Um dieses Problem zu umgehen, wurde der Gebrauch von multifunktionellen Initiatoren vorgeschlagen.

Ziel dieser Arbeit war es Polymerperoxide zu synthetisieren, deren Ketten aus einer Vielzahl von Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungen bestehen. Diese Polymerperoxide sollten schließlich als Initiatoren der radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat eingesetzt, wobei der Einfluss der Erhöhung der Initiatoranfangskonzentration auf der Umsatz, die Polymerisationsgeschwindigkeit und die mittleren Molmassen-Entwicklung untersucht wird. Als Polymerperoxide wurden Polystyrolperoxid und Poly- α -methylstyrolperoxid ausgewählt, die durch oxidativ Polymerisation von Vinylmonomeren mit molekularen Sauerstoff zu linearen Polymerperoxid zugänglich sind. In allen Fällen wurde dabei die Bildung der regelmäßigen Kettenstruktur des Copolymers bevorzugt.

Polystyrolperoxid wurde durch radikalische Copolymerisation von Styrol und molekularen Sauerstoff bei einem Sauerstoffdruck von 1 atm unter Verwendung von AIBN als Starter bei 50°C hergestellt. Die gemessenen chemischen Verschiebungen mittels $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ deuten auf das Vorhanden sein von ausschließlich alternierenden Styrol-Peroxid-Einheiten hin.

Die Hydrierung von Polystyrolperoxid *PSP* mit Litiumaluminiumhydrid und durch die gaschromatographische Bestimmung des Gehalts an 1-Phenylethandiol konnte gezeigt werden, dass Polystyrolperoxid eine regelmäßige alternierende Kettenstruktur aus Styrol und Sauerstoff besteht, dessen Zusammensetzung 1 zu 1 ist. Die Ergebnisse der Bestimmung des Sauerstoffanteils mittels der Elementaranalyse, der Aktivsauerstoff durch die iodometrische Titration deuten auf ein alternierende Kettenstruktur hin.

Untersuchungen zur Initiierungswirkung des Polystyrolperoxids zeigten, dass Polystyrolperoxid die Polymerisation von Styrol bei 80 und 90°C initiiert, es kommt Erwartungsgemäß zur homolytischen Spaltung der O-O-Bindungen des Polystyrolperoxids, die die Polymerisation von Styrol auslösen. Es wird ein aktives Polystyrol mit hohen Molekulargewicht und breiter Molmassenverteilung erhalten. Die Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums zeigt, dass

O-Obindungen in der Polystyrolkette vorliegen. Das aktive Polystyrol PSP-PS-PSP ist um ca. 4 mol % mit Peroxidgruppen angereichert. Dies lässt sich durch Hydrierung des aktiven Polystyrol PSP-PS-PSP mittels Lithiumaluminiumhydrid und Vergleich der gemessenen mittleren Molmassen und Molmassenverteilungen mit der des aktiven Polystyrols als Endgruppen zuordnen.

Da das aktive Polystyrol Peroxidendgruppen enthält, wurde es als Makroinitiator der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat eingesetzt. Somit lässt sich ein Copolymer von Typ PS-b-PMMA erhalten.

Das zweite Ziel dieser Arbeit stellt der Einfluss der Initiatoranfangskonzentration auf der Umsatz und der Verlauf der mittleren Molmassen dar. Dazu wird die radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat mit variierenden Konzentrationen an Polystyrolperoxid als Initiator untersucht.

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zum Einfluss der Initiatoranfangskonzentration von Polystyrolperoxid auf den Umsatz und den Verlauf der mittleren Molmassen der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat bestätigen, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit von Methylmethacrylat, wie zu erwarten ist, von der Initiatoranfangskonzentration abhängig ist. Es besteht ein proportionaler linearer Zusammenhang des Umsatzes mit der Polymerisationszeit. Zu Beginn der Polymerisation wurden höhere Zahlmittel und Massenmittel erzielt, sie liegen nahe zusammen. Im Verlauf der Polymerisationszeit setzt sich die Zunahme der Zahlmittel und Massenmittel mit dem Umsatzanstieg fort. Eine Erhöhung der Initiatoranfangskonzentration bewirkt einem schnelles Erreichen höher Umsätze und somit verkürzen sich die Polymerisationszeiten. Dabei werden die mittleren Molmassen über den ganzen Umsatzbereich erhalten.

Um den Einfluss der chemische Konstitution des Polymerperoxid auf die Initiierungswirkung zu bestimmen, wurde die Polymerisation von Methylmethacrylat mit dem Initiator Poly- α -methylstyrolperoxid durchgeführt, und der Einfluss der Initiatoranfangskonzentration mit dem Initiator Poly- α -methylstyrolperoxid mit dem Initiator Polystyrolperoxid auf den Verlauf des Umsatzes und die mittleren Molmassen verglichen.

Unter gleichen Reaktionsbedingungen von Temperatur und Initiatoranfangskonzentration zeigt sich, dass die Verwendung von Poly- α -methylstyrolperoxid als Initiator anstelle von Polystyrolperoxid zur höheren Umsätze führt und somit ist Poly- α -Methylstyrolperoxid ein effizienterer Initiator. Im Gegenzug werden die erhaltenen mittleren Molmassen geringfügig

verringert.

Die β -Substitution trägt zur Instabilität des Poly- α -methylstyrolperoxids bei. Somit steigt die Radikalkonzentration, was zu Umsatzanstieg führt. Die Verringerung der mittleren Molmassen bei einem Umsatzanstieg mit dem Initiator Poly- α -methylstyrolperoxid anstelle von Polystyrolperoxid lässt sich auf einen schnellen Zerfall der wachsenden Ketten-Brüche mit noch intakten Peroxidgruppen zurückführen.

Anschließend wurde die Kettenlänge und die Effektivität der Kettenübertragung unter Verwendung von Poly- α -methylstyrolperoxid als Initiator der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat durch erstellen von Mayo-Auftragung ermittelt.

Die Übertragung zum Monomer war $C_M = 12,6 \cdot 10^{-5}$.