

10 Styrol-Homopolymerisation

Die Homopolymerisation von Styrol in Substanz ist bereits über einen weiten Bereich von Druck und Temperatur untersucht. So wurde von Buback und Kuchta der Geschwindigkeitskoeffizient der Wachstumsreaktion, k_p , durch PLP-SEC Experimente bei Temperaturen von 30-90 °C und bei Drücken bis zu 2800 bar bestimmt [1]. Von denselben Autoren existieren Daten für den Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_t und dessen Umsatzabhängigkeit im gleichen Druck- und Temperaturbereich [2]. Von der IUPAC Working Party „Modeling of polymerisation kinetics and processes“ wird außerdem ein Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit von k_p bei 1 bar angegeben, der sich aus PLP-Daten ergibt und in guter Übereinstimmung mit k_p -Werten aus ESR (Electron Spin Resonance)-, SIP (Spatially Intermittent Polymerization)- und Emulsionspolymerisationsexperimenten ist [3].

Auch Lösungspolymerisationen von Styrol sind ausführlich untersucht worden. So geben O'Driscoll et al. [4] k_p -Daten aus Experimenten in Benzylalkohol an. Zammit et al. [5] sowie Olaj und Schnöll-Bitai [6] haben k_p -Werte in mehreren verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Allerdings liegt nur eine Untersuchung zu Polymerisationen von Styrol in CO₂ als Lösungsmittel vor. Van Herk et al. [7] geben drei k_p -Werte für Styrol-Polymerisationen in CO₂ an, es wurde jedoch keine systematische Variation von Druck und Temperatur durchgeführt. Publikationen zu k_t -Werten von Styrol in CO₂ existieren bislang nicht.

In diesem Kapitel werden Untersuchungen zur Druck- und Temperaturabhängigkeit der Wachstumsreaktion von Styrol in CO₂ vorgestellt. Zusätzlich wird der Einfluß der Molmasse auf k_p über eine Variation der Laserpulsfolgerate untersucht. Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten von Styrol in CO₂ wurden ebenfalls in Abhängigkeit von Druck und Temperatur bestimmt. Einige der Ergebnissen zum Einfluß des CO₂-Gehalts auf k_t sind bereits veröffentlicht [8]. Die in diesem Abschnitt vorgestellten k_p - und k_t -Werte für die Homopolymerisation von Styrol in CO₂ wurden in Zusammenarbeit mit C. Isemer gemessen.

Schließlich sollen k_t -Daten gezeigt werden, die aus SP-PLP-Experimenten mit Styrol in Substanz stammen. Es handelt sich dabei um Messungen mit zeitaufgelöster Umsatzbestimmung, näheres zum experimentellen Aufbau und zur Durchführung der Experimente findet sich in den Abschnitten 3.9 und 4.3.7. Wie bereits erwähnt, existieren k_t -Werte in Substanz in einem weiten Druck- und Temperaturbereich [2]. Sie stammen sowohl aus photochemisch als auch aus chemisch initiierten Polymerisationen. Im Rahmen dieser Experimente von Buback und Kuchta [2] wurde eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse für k_t aus photochemi-

scher und chemischer Initiierung gefunden, es wurde jedoch weder eine Variation der Initiatorkonzentration noch der Laserenergie durchgeführt. Allerdings konnten S. Beuermann [9] für MMA und C. Kurz [10] für die Monomere MA und DA einen deutlich ausgeprägten Einfluß der Initiatorkonzentration c_i und der Laserenergie auf den Parameter k_t/k_p bzw. auf k_t finden. Um festzustellen, ob ein ähnlicher Effekt auf die Terminierungsgeschwindigkeit auch bei Styrol zu beobachten ist, wurden zeitaufgelöste (SP-PLP) Messungen von Styrol in Substanz durchgeführt. Sie dienen unter anderem dazu, geeignete Bedingungen zu finden, unter denen Styrol mit der SP-PLP-Technik zu untersuchen ist. Bei diesen in Zusammenarbeit mit C. Kowolik durchgeführten Experimenten wurden Druck, Temperatur und Initiatorkonzentration (bzw. Startradikalkonzentration) variiert. Außerdem wurden einige Polymerisationen unter Zugabe unterschiedlicher Mengen eines Molmassenreglers durchgeführt.

10.1 Geschwindigkeitskoeffizient der Wachstumsreaktion

Der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient k_p wird über die PLP-SEC-Methode erhalten. Sie hat sich zur Methode der Wahl für die Bestimmung von k_p entwickelt und wird von der IUPAC Working Party „Modeling of polymerisation kinetics and processes“ empfohlen [3,11]. Der große Vorteil dieser Methode, bei der das über pulslaserinduzierte Polymerisation erhaltene Polymer einer anschließenden SEC-Analyse unterzogen wird, ist die direkte Bestimmung des individuellen kinetischen Parameters k_p aus der Molmassenverteilung. Die theoretischen Grundlagen sind in Abschnitt 3.2.2 dargelegt.

Für Styrol [1,3,12] und mehrere Methacrylate [13,14,15,16,17] liefert die PLP-SEC-Methode sehr gute Ergebnisse, weil bei diesen Substanzen, die einen vergleichsweise niedrigen k_p -Wert aufweisen, die Form der Molmassenverteilung durch die durch den gepulsten Laser bewirkte periodische Änderung der Radikalkonzentration kontrolliert wird und nicht durch z.B. Transfer- oder Terminierungsreaktionen. Auch für viele Acrylate, deren hohes k_p in Kombination mit hoher Transfer- und Terminierungswahrscheinlichkeit zunächst zu Schwierigkeiten beim Erzielen auswertbarer Molmassenverteilungen führte, konnten inzwischen bei niedrigen Temperaturen und hohen Laserpulsfolgeraten verlässliche k_p -Werte erhalten werden [18,19,20,21]. Mit CO_2 als Lösungsmittel konnten für BA sogar Molmassenverteilungen gemessen werden, die bis zu drei eindeutige Wendepunkte aufwiesen [22] und somit den Konsistenzkriterien zur k_p -Bestimmung mit der PLP-SEC-Methode [3] genügen. Im Gegensatz zu BA, das einen relativ hohen Übertragungsgeschwindigkeitskoeffizienten zum Monomeren

aufweist [23], ist CO_2 eine Substanz mit geringer Transferaktivität. Wendepunkte höherer Ordnung werden daher nicht durch Transferreaktionen unterdrückt, wenn man in zunehmendem Maß BA bzw. ein anderes Monomer durch CO_2 ersetzt. Die Gegenwart von CO_2 sollte daher die Bestimmung von k_p -Werten auch unter Bedingungen ermöglichen, wo dies ohne CO_2 nicht gelingt.

10.1.1 Ergebnisse zur Temperaturabhängigkeit von k_p

Die Temperaturabhängigkeit von k_p für Styrol in CO_2 wurde bei 300 bar und im Temperaturbereich von 40 bis 100 °C untersucht. Der CO_2 -Gehalt lag für alle Experimente zwischen 36.1 und 46.6 Gew.%. In Abbildung 10.1 ist eine Molmassenverteilung (MWD) gezeigt, wie sie für eine Polymerisation bei 300 bar, 60 °C und einen CO_2 -Gehalt von 42.5 Gew.% erhalten wurde.

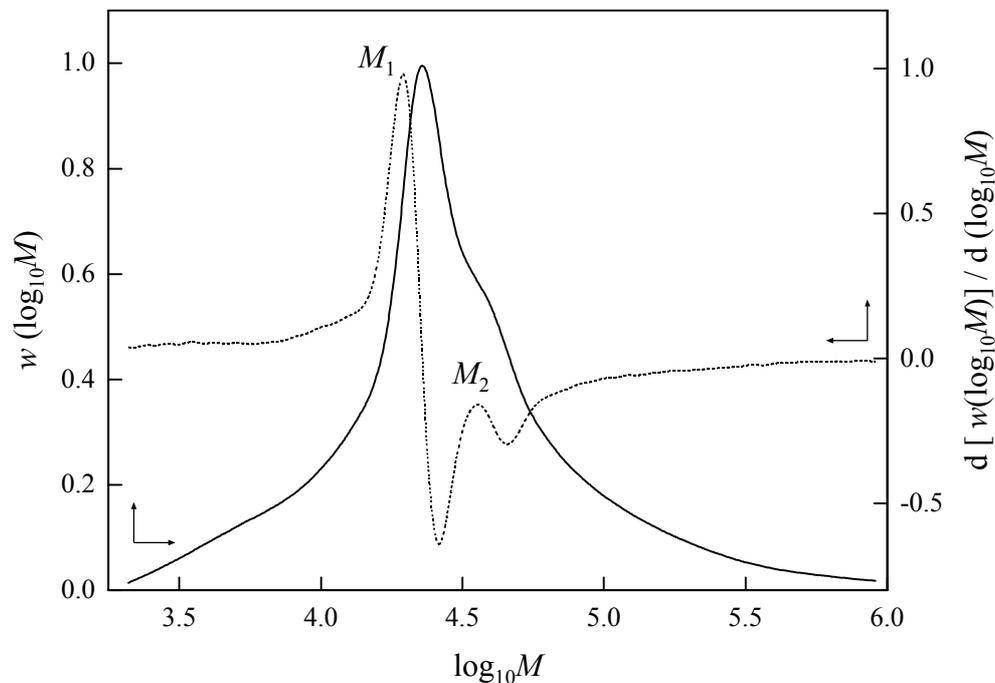


Abb. 10.1: Molmassenverteilung (durchgezogene Linie) und zugehörige erste Ableitung (gepunktete Linie) von Polystyrol aus einer Polymerisation in CO_2 bei 60 °C, 300 bar, 42.5 Gew.% CO_2 und einer Anfangsmonomerkonzentration von $4.79 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

In der Abbildung ist als gepunktete Linie die zugehörige erste Ableitung der MWD dargestellt, deren Maxima zur Bestimmung der Wendepunkte der MWD bei der kinetischen Kettenlänge $L_i = M_i / M_{\text{Styrol}}$ ($i = 1, 2, \dots$) verwendet werden. Dabei ist M_i die Molmasse am Wendepunkt und M_{Styrol} die Monomermolmasse. Die kinetische Kettenlänge L_i bzw. die Molmasse

M_1 am Wendepunkt der MWD werden zur k_p -Bestimmung nach Gleichung 3.19 benötigt. Die abgebildete Molmassenverteilung weist einen scharfen Peak bei $\log M = 4.4$ und eine ausgeprägte Schulter um $\log M = 4.6$ auf. In der Ableitung ergeben sich demgemäß zwei gut aufgelöste Maxima bei $\log M_1 = 4.29$ und $\log M_2 = 4.55$, die den ersten und zweiten Wendepunkt in der MWD repräsentieren. Dabei gilt $M_2 = 1.8 \cdot M_1$, d.h. die Molmasse M_2 am zweiten Wendepunkt der MWD ist etwa doppelt so groß wie M_1 . Das Auftreten von zweiten oder höheren Maxima bei dem doppelten bzw. ganzzahligen Vielfachen der Molmasse M_1 dient als Konsistenzkriterium für die Eignung der Molmassenverteilung zur k_p -Bestimmung [3].

Die Reaktionsbedingungen wie Temperatur Θ in °C, Anfangsmonomerkonzentration c_M^0 , CO_2 -Gehalt und Laserpulsfolgerate ν sind neben den Molmassen am ersten und zweiten Wendepunkt (M_1 und M_2) und den resultierenden k_p -Werten in Tabelle 10.1 zusammengestellt.

$\Theta / ^\circ\text{C}$	$c_M^0 / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Gew.% CO_2	ν / Hz	$M_1 / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_2 / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$k_p / 10^2\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
40	5.49	37.3	10	10 400	19 300	1.81
40	5.35	38.9	10	9 800	18 000	1.76
60	4.82	42.1	10	19 000	35 500	3.79
60	4.79	42.5	10	19 500	35 600	3.90
60	4.77	42.7	10	19 100	36 200	3.85
60	4.44	46.6	10	18 200	33 000	3.93
70	5.20	36.1	10	23 900	47 400	4.41
80	4.63	41.2	10	34 500	69 200	7.15
80	4.54	42.3	10	32 000	65 400	6.77
100	5.08	32.5	10	57 100	-	-
100	4.70	36.9	10	53 700	-	-

Tab. 10.1: Meßbedingungen und Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit der k_p -Werte von Styrol-Homopolymerisationen in CO_2 bei 300 bar: Temperatur Θ , Anfangsmonomerkonzentration c_M^0 , Laserpulsfolgerate ν , Molmassen M_1 und M_2 an den Wendepunkten sowie aus M_1 resultierende k_p -Werte

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmten k_p -Werte wurden aus dem Wendepunkt M_1 auf der niedermolekularen Seite der MWD berechnet. Für Experimente bei 100 °C wurde kein k_p -Wert angegeben, da in den zugehörigen Molmassenverteilungen kein zweiter Wendepunkt abgelesen werden konnte.

In Abbildung 10.2 sind die aus Polymerisationen in CO₂ erhaltenen Ergebnisse als Arrhenius-Auftragung dargestellt. Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf der Temperaturabhängigkeit von k_p in Substanz an, die der Literatur entnommen wurde [1]. Zusätzlich ist für die in CO₂ bestimmten Werte ein Konfidenzellipsoid (joint confidence interval, JCI) der Aktivierungsparameter abgebildet, das mit dem Programm CONTOUR [24] berechnet wurde. Dabei wurde von einem konstanten relativen Fehler der k_p -Werte ausgegangen, der durch das Programm abgeschätzt wird.

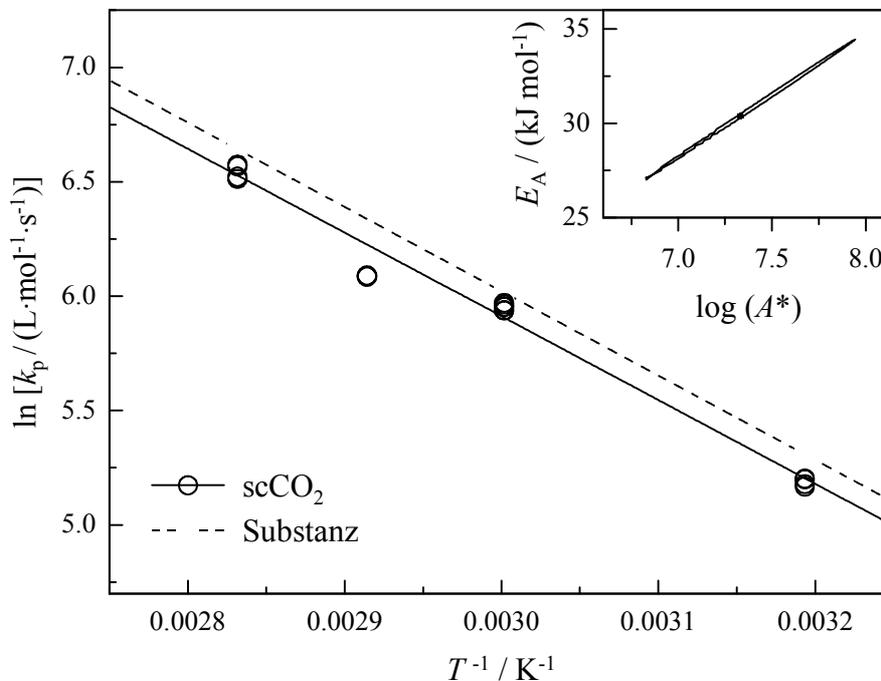


Abb. 10.2: Arrhenius-Auftragung von k_p für Styrol-Homopolymerisationen bei 300 bar, 10 Hz und (41 ± 5) Gew.% CO₂ im Temperaturbereich von 40 bis 80 °C (offene Kreise); gestrichelte Linie: Werte aus Substanzpolymerisationen [1]; kleines Bild: JCI der Aktivierungsparameter in CO₂

Die Daten lassen sich sehr gut durch die folgende Gleichung beschreiben:

$$\ln [k_p / (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})] = (16.89 \pm 0.73) - (3661 \pm 250) \cdot (T^{-1} / \text{K}^{-1}) \quad (10.1)$$

$$(41 \text{ Gew. \% CO}_2, 300 \text{ bar}, 40 \leq \Theta \leq 80 \text{ °C})$$

Gemäß $\partial (\ln k_p) / \partial T^{-1} = -E_A / R$ ergibt sich daraus eine Aktivierungsenergie von $E_A(k_p, \text{scCO}_2) = (30.4 \pm 2.1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sie stimmt mit der für Substanz-Polymerisationen bei 250 bar angegebenen Aktivierungsenergie von $E_A(k_p, \text{Substanz}) = (30.7 \pm 2.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [1] überein. Die in Substanz bestimmten k_p -Werte liegen etwa 10 % über den in CO_2 erhaltenen Wachstums-koeffizienten. Allerdings wird für k_p -Daten, die über die PLP-SEC-Methode bestimmt wurden, eine Unsicherheit von ca. 10 % angenommen [3,25], die vor allem aus Ungenauigkeiten bei der SEC-Analyse resultiert. In Anbetracht dessen kann der Unterschied der in CO_2 und in Substanz erhaltenen k_p -Werte nicht als signifikant angesehen werden, zumal die SEC-Analysen im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit einem anderen SEC-Gerät durchgeführt wurden als in der Literatur [1]. Auf die Vergleichbarkeit der mit unterschiedlichen SEC-Chromatographen bestimmten k_p -Werte wird im folgenden Abschnitt noch näher eingegangen.

10.1.2 Ergebnisse der Druckabhängigkeit von k_p

Wachstumskoeffizienten von Styrol in CO₂ in Abhängigkeit vom Druck wurden bei 80 °C und im Druckbereich von 300 bis 1500 bar gemessen. Der CO₂-Gehalt lag für alle Experimente zwischen 39.9 und 43.9 Gew.%. Die experimentellen Bedingungen wie Druck p , Anfangsmonomerkonzentration c_M^0 , CO₂-Gehalt und Laserpulsfolgerate ν sowie die erhaltenen Molmassen an den Wendepunkten M_1 und M_2 sind in Tabelle 10.2 zusammengestellt. In der letzten Spalte sind die mit diesen Daten berechneten k_p -Werte aufgeführt.

p / bar	$c_M^0 / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Gew.% CO ₂	ν / Hz	$M_1 / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_2 / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$k_p / 10^2\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
300	4.63	41.2	10	34 500	69 200	7.15
300	4.54	42.3	10	32 000	65 400	6.77
500	5.09	39.9	10	38 400	73 000	7.23
1000	5.20	43.4	10	50 400	93 600	9.30
1500	5.18	43.8	10	62 300	119 000	11.6
1500	5.52	43.9	10	59 000	109 000	10.3
300	8.33	0	10	57 500	111 000	6.63
500	8.45	0	10	61 300	128 000	6.97
1000	8.74	0	10	79 400	162 000	8.73
1500	9.01	0	10	97 700	210 000	10.4

Tab. 10.2: Meßbedingungen und Ergebnisse für die Druckabhängigkeit der k_p -Werte von Styrol-Homopolymerisationen in CO₂ bei 80 °C: Druck p , Anfangsmonomerkonzentration c_M^0 , Laserpulsfolgerate ν , Molmassen M_1 und M_2 and den Wendepunkten und aus M_1 resultierende k_p -Werte; unterer Teil: Daten aus Substanzpolymerisationen

Die Druckabhängigkeit von k_p ist in Abbildung 10.3 gezeigt. Die ausgefüllten Kreise stammen aus den Messungen mit ca. 42 Gew.% CO₂, und die durchgezogene Linie stellt eine lineare Anpassung dieser Datenpunkte dar. Die gepunktete Linie gibt den Verlauf der von Buback und Kuchta erhaltenen Substanz- k_p -Daten bei den entsprechenden Bedingungen wieder [1].

Ebenfalls eingetragen sind alle verfügbaren Daten von van Herk et al. [7] (Dreiecke), die mit der in der vorliegenden Arbeit berechneten Aktivierungsenergie auf 80 °C umgerechnet wurden.

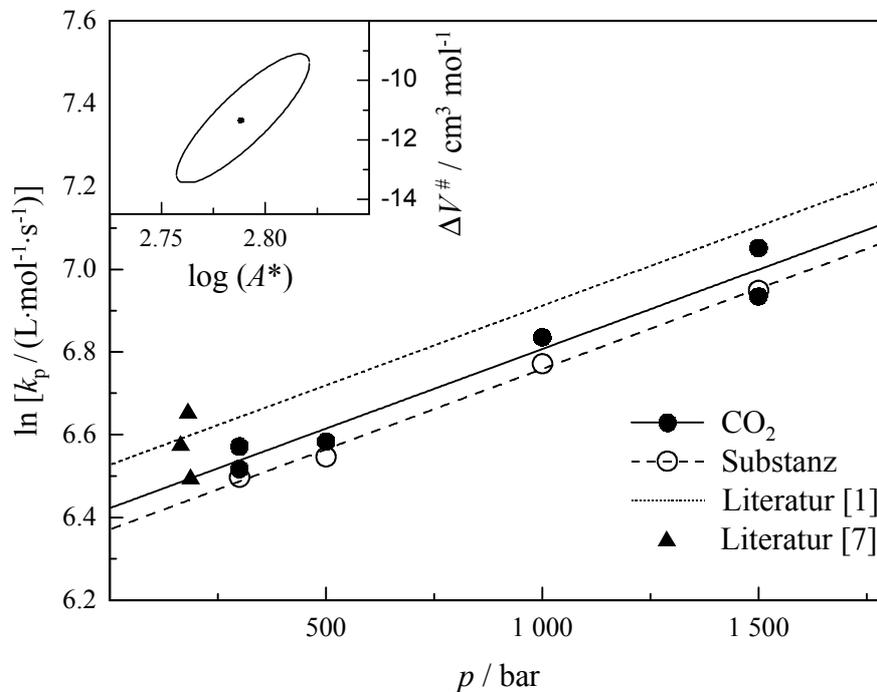


Abb. 10.3: Druckabhängigkeit des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p für Styrol-Homopolymerisationen bei 80 °C und 10 Hz in 39.9-43.9 Gew.% CO_2 (geschlossene Kreise); offene Kreise und gestrichelte Linie: k_p in Substanz (diese Arbeit); gepunktete Linie: k_p in Substanz (Buback und Kuchta [1]); Dreiecke: Daten von van Herk et al. [7]; kleines Bild: JCI der Aktivierungsparameter in CO_2

Während die Steigungen der Geraden identisch sind, liegen die in CO_2 erhaltenen k_p -Werte wie bei der Temperaturabhängigkeit um ca. 10 % unter den Werten von Buback und Kuchta in Substanz [1]. Da eine Ungenauigkeit in PLP-SEC- k_p -Daten von etwa 10 % angenommen werden muß [25] und die Reproduzierbarkeit von k_p nicht unerheblich von dem betreffenden SEC-Chromatographen abhängt, wurden zum besseren Vergleich der Datensätze zusätzlich einige PLP-SEC-Experimente in Substanz durchgeführt. Die erhaltenen Polymere wurden mit derselben SEC-Apparatur analysiert wie diejenigen aus Polymerisationen in CO_2 . Damit sollte ausgeschlossen werden, daß die hier auftretenden geringen Abweichungen der in CO_2 und in Substanz erhaltenen k_p -Daten lediglich auf der Verwendung unterschiedlicher SEC-Geräte

beruhen. Die in diesen Experimenten bestimmten Substanz- k_p -Werte sind ebenfalls in Tabelle 10.2 enthalten und in Abbildung 10.3 als offene Kreise dargestellt. Sie sind innerhalb der Streuung nicht von den in CO_2 erhaltenen Daten zu unterscheiden, so daß man davon ausgehen kann, daß die Gegenwart von CO_2 im Reaktionssystem bei Styrol-Homopolymerisationen keinen signifikanten Einfluß auf die Kinetik der Wachstumsreaktion hat. Die ebenfalls in Abbildung 10.3 enthaltenen k_p -Werte von van Herk et al. [7] bestätigen dies. Die Druckabhängigkeit von k_p in CO_2 gehorcht der folgenden Gleichung:

$$\ln [k_p / (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})] = (6.42 \pm 0.04) + (3.84 \pm 0.39) \cdot 10^{-4} (p / \text{bar}) \quad (10.2)$$

(42 Gew. % CO_2 , 80 °C, $300 \leq p \leq 1500$ bar)

Mit $\partial (\ln k_p) / \partial p = -\Delta V^\ddagger / (R \cdot T)$ berechnet man daraus ein Aktivierungsvolumen für k_p von $\Delta V^\ddagger(k_p, \text{scCO}_2) = -(11.3 \pm 1.1) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem entsprechenden Wert in Substanz von $\Delta V^\ddagger(k_p, \text{Substanz}) = -(11.4 \pm 1.8) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ und mit dem von Buback und Kuchta angegebenen Aktivierungsvolumen ($\Delta V^\ddagger(k_p, \text{Substanz}) = -(11.3 \pm 1.0) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ überein.

Die Extrapolation der Daten in CO_2 mittels Gleichung 10.2 auf 1 bar ergibt einen k_p -Wert von $614 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, der nur um 7 % von k_p in Substanz abweicht, welches aus einem von der IUPAC Working Party „Modeling of kinetics and processes of polymerisation“ angegebenen Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit von k_p [3] berechnet wurde. Es ergibt sich also innerhalb der experimentellen Unsicherheit eine sehr gute Übereinstimmung mit Literaturdaten.

10.1.3 Einfluß der Molmasse auf k_p

Zusätzlich zur Druck- und Temperaturvariation wurde k_p als Funktion der Polymermolmasse bestimmt. Eine Variation der Molmasse erfolgt über die Verwendung unterschiedlicher Laserpulsfolgeraten ν . Die Polymerisationen wurden bei 40 und 80 °C und bei verschiedenen Drücken durchgeführt. Die Meßbedingungen sowie die Ergebnisse der betreffenden Experimente sind in Tabelle 10.3 zusammengestellt (ebenfalls aufgeführt sind die für Polymerisationen bei 40 und 80 °C sowie einer Laserpulsrepetitionsrate von 10 Hz erhaltenen Daten, die aus Experimenten zur Druck- und Temperaturabhängigkeit von k_p in CO_2 stammen (siehe Tabellen 10.1 und 10.2)).

$\Theta / ^\circ\text{C}$	p / bar	$c_M^0 / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Gew.% CO_2	ν / Hz	$M_1 / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_2 / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$k_p / 10^2\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
40	300	4.99	43.1	2	44 400	78 800	1.71
40	300	4.62	47.3	5	20 900	42 900	2.16
40	300	5.49	37.3	10	10 400	19 300	1.81
40	300	5.35	38.9	10	9 800	18 000	1.76
80	300	4.64	41.0	5	67 800	136 000	7.01
80	300	4.63	41.2	10	34 500	69 200	7.15
80	300	4.54	42.3	10	32 000	65 400	6.77
80	300	4.75	39.7	20	18 100	34 400	7.31
80	300	4.68	40.6	20	17 200	31 300	7.07
80	500	5.09	39.9	10	38 400	73 000	7.23
80	500	4.85	42.8	20	21 700	38 400	8.60
80	1000	5.20	43.4	10	50 400	93 600	9.30
80	1000	5.32	42.1	20	28 500	54 400	10.3
80	1500	5.18	43.8	10	62 300	119 000	11.6
80	1500	5.52	43.9	10	59 000	109 000	10.3
80	1500	5.45	44.6	30	26 600	48 400	14.1
80	1500	5.31	46.2	30	24 600	45 200	13.4

Tab. 10.3: Einfluß der Laserpulsfolgerate und damit der Polymermolmasse auf k_p für Styrol-Homopolymerisationen in CO_2 bei verschiedenen Temperaturen und Drücken; Θ ist die Temperatur in $^\circ\text{C}$, p der Druck, c_M^0 die Anfangsmonomerkonzentration, ν die Laserpulsfolgerate, M_i ($i = 1, 2$) die Molmasse am Wendepunkt der MWD und k_p der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient.

Anhand der bei 300 bar und 40 bzw. 80 $^\circ\text{C}$ erhaltenen Daten kann kein Einfluß der Polymermolmasse auf k_p festgestellt werden. Die Ergebnisse bei den höheren Drücken (500-1500 bar) deuten allerdings einen Anstieg von k_p mit der Laserpulsfolgerate und damit auch mit der Polymermolmasse an. Dieser Anstieg ist bei 500 und 1000 bar nicht stark ausgeprägt (10-15 %) und liegt noch im Rahmen der experimentellen Ungenauigkeit. Lediglich bei dem höchsten verwendeten Druck von 1500 bar kann man einen Anstieg von k_p um ca. 20 % beobachten, wenn die Laserpulsfolgerate von 10 auf 30 Hz erhöht wird.

10.1.4 Diskussion

Einige neuere Publikationen [22,26] haben gezeigt, daß CO_2 einen signifikanten Einfluß auf die Kinetik der Wachstumsreaktion radikalischer Polymerisationen haben kann. So wurden für die Polymerisation von BA und MMA in CO_2 k_p -Werte erhalten, die um bis zu 40 % kleiner sind als die entsprechenden Werte aus Substanzpolymerisationen. Die niedrigere Wachstumsgeschwindigkeit in Gegenwart von CO_2 wird vor allem der schlechten Lösungsmittelqualität des CO_2 zugeschrieben. Eine Zugabe von CO_2 kann eine reduzierte lokale Monomerkonzentration innerhalb des Polymerknäuels im Bereich des wachsenden radikalischen Kettenendes bewirken, da das Makroradikal im schlechten Lösungsmittel CO_2 stärker zusammengeknäult ist. Für Polymerisationen von Styrol in CO_2 wurde daher sogar ein noch größerer Einfluß auf k_p erwartet, da PS schlechter in CO_2 löslich ist als PBA und PMMA.

Im Gegensatz zu den beschriebenen Erwartungen konnte kein Einfluß von CO_2 auf den Wachstumskoeffizienten von Styrol festgestellt werden. Die k_p -Daten für die Temperatur- und Druckabhängigkeit in CO_2 sind innerhalb der experimentellen Unsicherheit nicht von denen aus Substanzpolymerisationen zu unterscheiden (siehe Kapitel 10.1.1 und 10.1.2). Allerdings stimmen diese Beobachtungen mit Ergebnissen von van Herk et al. [7] überein, die für Polymerisationen von Styrol und MMA in CO_2 bei 65 °C und 165-181 bar ebenfalls keinen CO_2 -Einfluß auf k_p feststellen konnten. Diese Experimente wurden ebenso wie diejenigen der vorliegenden Arbeit bei einer relativ hohen Temperatur und unter Bedingungen durchgeführt, die zu vergleichsweise niedrigen Molmassen führten. Beides bewirkt eine Verbesserung der Polymerlöslichkeit in CO_2 , was die gegenüber den Substanzpolymerisationen unveränderten Wachstumsgeschwindigkeit erklären kann.

Einfluß der Polymermolmasse

Um den Einfluß der Polymermolmasse auf die Wachstumsgeschwindigkeit zu untersuchen, wurden Styrolpolymerisationen in CO_2 unter Verwendung unterschiedlicher Laserpulsfolgeraten ν durchgeführt. Die Variation der Laserpulsfolgerate unterliegt allerdings einigen Beschränkungen. So darf ν nicht zu klein sein, weil dann zuviel hochmolekulares, meist schlecht lösliches Material entsteht. Außerdem muß gewährleistet sein, daß eine strukturierte MWD erhalten wird, aus der verlässliche k_p -Werte berechnet werden können. Wie aus Tabelle 10.3 hervorgeht, hat die Laserpulsfolgerate bei 40 und 80 °C und dem niedrigsten Druck von 300 bar keinen signifikanten Einfluß auf k_p . Bei 80 °C und Drücken von 500 bis 1500 bar wird die Tendenz zu einem Anstieg von k_p mit der Laserpulsfolgerate sichtbar, dieser Trend

ist allerdings nur für 1500 bar deutlich ausgeprägt. Eine Erhöhung von k_p bei steigender Laserpulsfolgerate konnte auch schon für PLP-SEC-Experimente verschiedener Methacrylate [27] und in geringerem Ausmaß auch für Styrolpolymerisationen [28] in Substanz festgestellt werden. Einen Einfluß von ν auf k_p in Substanz und in Gegenwart von CO_2 findet man auch für die Copolymerisationen von Styrol und BA (siehe Kapitel 11) sowie von Styrol und MMA bzw. BMA [29]. Es ist allerdings nicht geklärt, warum dieser Effekt bei Polymerisationen in CO_2 verstärkt auftritt und für die Styrol-Homopolymerisation in CO_2 gerade bei hohen Drücken relativ ausgeprägt ist.

Aktivierungsparameter

Neben den Absolutwerten der Wachstumskoeffizienten sind auch die Aktivierungsparameter von k_p für Styrol-Homopolymerisationen in CO_2 und in Substanz identisch (siehe Abschnitte 10.1.1 und 10.1.2). Diese Beobachtung ist in sehr guter Übereinstimmung mit Ergebnissen aus BA-Homopolymerisationen in CO_2 , wo die Aktivierungsparameter der Wachstumsreaktion innerhalb der experimentellen Genauigkeit ebenfalls nicht von den entsprechenden Werten der Substanzpolymerisation zu unterscheiden sind [22]. Im Zusammenhang mit BA-Polymerisationen in CO_2 wurde vorgeschlagen, k_p über einen möglichst weiten Temperaturbereich zu messen, um eventuelle Beiträge zur Aktivierungsenergie E_A zu bestimmen, die durch Änderungen der Lösungsmittelqualität des CO_2 zustandekommen können [22]. Allerdings ist aufgrund einer beginnenden thermischen Untergrundreaktion des Styrols oberhalb von $100\text{ }^\circ\text{C}$ und der nicht erfüllten Konsistenzkriterien für die MWDs bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ auch für Styrolpolymerisationen nur ein relativ kleiner Temperaturbereich für die k_p -Bestimmung zugänglich. In diesem Bereich von 40 bis $80\text{ }^\circ\text{C}$ kann keine Änderung der Aktivierungsenergie aufgrund von Änderungen in der Lösungsmittelgüte durch das CO_2 festgestellt werden.

Struktur des Monomeren, Polymersegment-Wechselwirkungen

Bei einem Vergleich des CO_2 -Einflusses auf k_p von BA und MMA sowie auf Styrol- k_p -Werte sollte auch die unterschiedliche Struktur der Monomere und die Größenordnung der kinetischen Koeffizienten beachtet werden. Styrol ist in der Lage, stark resonanzstabilisierte Radikale zu bilden [30], was sich verglichen mit BA und MMA in einem relativ kleinen k_p ausdrückt. Styrol-Makroradikale wachsen daher sehr langsam, und die Zeit zwischen zwei Wachstumsschritten ist viel länger als bei (Meth)Acrylatpolymerisationen. In dieser Zeit kann sich das Kettenende des PS-Radikals durch ein größeres Volumen bewegen, ehe es zur Anlagerung eines Monomermoleküls kommt. Änderungen in der lokalen Monomerkonzentration,

die vermutlich beim BA und MMA für eine reduzierte Wachstumsgeschwindigkeit verantwortlich sind, könnten kompensiert werden, so daß k_p von Styrol unbeeinflusst bleibt. Allerdings wird bei MMA-Polymerisationen auch dann ein Einfluß des CO_2 auf k_p gefunden, wenn die k_p -Werte in der Größenordnung der Styrol-Werte liegen [26], was diese Argumentation wieder in Frage stellt.

In Bezug auf die lokale Monomerkonzentration im Bereich der Polymerknäuel können auch Wechselwirkungen der Polymersegmente untereinander eine wichtige Rolle spielen. Diese treten wegen der funktionellen Gruppen bei Poly(meth)acrylaten in stärkerem Maß auf als beim Polystyrol. Wenn das Monomer wie im Falle einer Lösungspolymerisation durch CO_2 ersetzt wird, werden Polymersegment/Polymersegment-Wechselwirkungen gegenüber den Polymersegment/Lösungsmittel-Wechselwirkungen begünstigt. Dadurch kann es im Falle der (Meth)Acrylate im Polymerknäuel zu einer Verarmung an Monomer kommen, weil hier die Wechselwirkungen der Polymersegmente untereinander über die polaren Reste der Monomereinheiten im Polymer an Bedeutung gewinnen. Beim Polystyrol treten keine so starken Wechselwirkungen der einzelnen Polymersegmente auf, so daß diese möglicherweise auch bei Zugabe von CO_2 nicht wesentlich beeinflusst werden.

Es kann also für Styrol keine Änderung der Wachstumskinetik aufgrund der Anwesenheit von CO_2 im System festgestellt werden, was aber aufgrund der obigen Argumentation nicht im Widerspruch zu dem signifikanten Einfluß auf k_p in BA- und MMA-Polymerisationen stehen muß.

Vergleich mit Untersuchungen in anderen Lösungsmitteln

Mangels weiterer Daten in CO_2 werden die beobachteten Effekte im folgenden mit Untersuchungen der Wachstumskinetik in anderen Lösungsmitteln verglichen. Der Lösungsmiteleinfluß auf k_p wurde bereits in einer Reihe von konventionellen Lösungsmitteln über die PLP-SEC-Methode untersucht. Für Styrol in den polaren Lösungsmitteln Methanol und Ethanol wurde, wie im Falle des Styrols in CO_2 in der vorliegenden Arbeit, kein Einfluß des Lösungsmittels auf k_p gefunden [31]. Man kann daher davon ausgehen, daß eine im Vergleich zum Monomeren unterschiedliche Polarität des Lösungsmittels keine wichtige Rolle in Bezug auf die Wachstumsgeschwindigkeit spielt. O'Driscoll et al. [4] berichten von einem Anstieg von k_p mit der Lösungsmittelkonzentration für Styrol- und MMA-Polymerisationen in Benzylalkohol. Dieser Anstieg beträgt im Falle des Styrols bis zu 44 % gegenüber dem Substanzwert. Er wird über die Bildung eines Komplexes zwischen dem radikalischen Kettenende mit

den Lösungsmittelmolekülen erklärt, welcher für verschiedene Monomer/Lösungsmittel-Systeme unterschiedlich stark ausgeprägt sein kann. Es existieren in der Literatur verschiedene Modellvorstellungen zur Art dieser Komplexierung [4,32,33,34], die von C. Schmalz in ihrer Dissertation [35] genauer beschrieben werden und auf die hier nicht näher eingegangen wird. Zammit et al. [5] haben k_p -Werte unter anderem von Styrol in acht Lösungsmitteln (N-Methylpyrrolidinon, Diethylphthalat, Brombenzol, Dimethylsulfoxid, Chlorbenzol, Benzotrinitril, Diethylmalonat und Benzylalkohol) bestimmt. Sie konnten für N-Methylpyrrolidinon und Diethylphthalat eine leichte Abnahme von k_p um bis zu 10 %, für Brombenzol, Dimethylsulfoxid, Chlorbenzol und Benzotrinitril eine deutlichere Abnahme um 15 bis 20 % feststellen. Für Experimente in Diethylmalonat und Benzylalkohol dagegen wurde ein Anstieg von k_p um bis zu 60 % gefunden. Da sich bei Zammit et al. [5] neben den Absolutwerten von k_p (über den Stoßfaktor) auch die Aktivierungsenergien mit dem Lösungsmittelgehalt ändern, ist das Ausmaß der Lösungsmittelabhängigkeit von k_p zusätzlich von der Temperatur abhängig. Die Autoren gehen daher zur Erklärung der gefundenen Effekte ebenfalls von einer Komplexbildung zwischen Radikal und Lösungsmittel sowie zwischen Monomer und Lösungsmittel aus. Kürzlich veröffentlichte Ergebnisse zum Lösungsmittelinfluß auf das Kettenwachstum von Styrol und MMA von Olaj et al. [6] zeigen, daß nur ein sehr geringer Effekt auf k_p von Styrol zu beobachten ist, der nur gelegentlich signifikant außerhalb der experimentellen Unsicherheit liegt. Die Autoren finden z.B. für Acetonitril, Dimethylformamid und Dichlorethan eine Verringerung des k_p -Wertes von Styrol um 10-12 %, für Cyclohexan einen Anstieg um 20 % und für alle übrigen Lösungsmittel (Toluol, Anisol, Methylisobutyrat, Brombenzol, Benzol und Mesitylen) einen k_p -Wert, der etwa dem Substanz-Wert entspricht. Die Ergebnisse zeigen, daß der Lösungsmittelleffekt nicht auf Basis von Radikal-Lösungsmittel-Komplexen, die auf Elektronendonator-Akzeptor (EDA)-Wechselwirkungen [32] beruhen, erklärt werden kann. Polymerisationen im Lösungsmittel Benzylalkohol, für das Zammit et al. [5] einen sehr großen Einfluß des CO_2 finden konnten, wurden von Olaj et al. [6] nicht studiert.

Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Polymerisationen von Styrol in CO_2 wurde kein Effekt auf k_p gefunden, und es wurde auch keine Änderung der Aktivierungsenergien und Aktivierungsvolumina gegenüber den Substanz-Daten beobachtet. Es ist daher unwahrscheinlich, daß Komplexe zwischen Radikalen, dem Monomeren und CO_2 aufgrund von EDA-Wechselwirkungen für die Wachstumskinetik dieses Systems in dem betrachteten Temperatur- und Druckbereich eine wichtige Rolle spielen. Insgesamt wird deutlich, daß die Lösungsmittelinflüsse auf k_p von Styrol im Vergleich zu anderen Monomeren wie BA und

MMA in der Regel eher klein sind. Ausnahmen stellen lediglich die Polymerisationen von Styrol in Benzylalkohol und Diethylmalonat [5] sowie in Cyclohexan [6] dar. In den übrigen Lösungsmitteln wird tendenziell eine leichte Erniedrigung oder keine Beeinflussung von k_p gefunden.

10.2 Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierungsreaktion

Zur Bestimmung des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_t von Styrol in CO_2 wurden chemisch initiierte Polymerisationen bis zu möglichst hohen Umsätzen in homogener Phase durchgeführt. Messungen zum Phasengleichgewicht vom System PS/Styrol/ CO_2 im Rahmen der vorliegenden Arbeit haben ergeben, daß eine homogene Mischung auch noch bei niedrigeren Drücken bis zu Monomerumsätzen von ca. 20-30 % vorliegen sollte (siehe Kapitel 7.1.1). Dazu ist allerdings der Einsatz eines Übertragungsreagenz erforderlich, das die Polymermolmassen begrenzt und so Reaktionen bis zu höheren Umsätzen erlaubt, da sich PS niedriger Molmassen besser in dem Reaktionsgemisch löst. Als Übertragungsreagenz wurde CBr_4 verwendet, welches über eine hohe Transferkonstante verfügt [36]. Die Initiierung erfolgte über den thermischen Zerfall von AIBN. Monomerkonzentration und -umsatz während der Experimente wurden über NIR-Spektren in Abhängigkeit von der Reaktionszeit erhalten. Näheres zur Auswertung der Spektren findet sich in Kapitel 6.1. Eine Analyse der Umsatz-Zeit-Daten auf der Basis der idealen Polymerisationskinetik gemäß Gleichung 3.18 liefert bei Kenntnis der Initiatorzerfallskonstante k_d und der Initiatoreffektivität f_{AIBN} den gekoppelten Parameter $k_p \cdot k_t^{-0.5}$. Eine individuelle Bestimmung von k_p mittels PLP-SEC-Experimenten ermöglicht schließlich die Bestimmung von k_t . Die theoretischen Grundlagen sind in den Kapiteln 3.1 und 3.2 dargelegt.

Im folgenden soll zunächst auf die primären Meßergebnisse wie die Umsatzdaten in Abhängigkeit von Druck und CO_2 -Gehalt sowie den Verlauf der Umsatz-Zeit-Profile (Abschnitt 10.2.1) eingegangen werden. Es folgt ein kurzer Abschnitt über die kinetische Auswertung und die Umsatzabhängigkeit von k_t (10.2.2), woran sich die Behandlung der Temperatur- und Druckabhängigkeit des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten (Abschnitte 10.2.3 und 10.2.4) und die Diskussion (10.2.5) anschließt.

10.2.1 Primäre Meßergebnisse

Chemisch initiierte Polymerisationen von Styrol in CO_2 bei Variation der Temperatur wurden bei 300 bar und einem CO_2 -Gehalt von ca. 41 Gew.% durchgeführt. In Tabelle 10.4 sind die Reaktionsbedingungen wie Temperatur Θ in $^\circ\text{C}$, Anfangsmonomerkonzentration c_M^0 , CO_2 -Gehalt, AIBN-Konzentration bei Reaktionsbeginn c_{AIBN}^0 und maximal erreichbarer Umsatz in homogener Phase U_{max} aufgeführt. Die Reglerkonzentration (CBr_4) betrug für alle Experimente 1 mol% bezogen auf das Monomer. Die Molmassen lagen im Bereich von 6 000 bis 10 000. Der Übersichtlichkeit halber sind die einzelnen Experimente fortlaufend nummeriert.

Exp.	$\Theta /$ $^{\circ}\text{C}$	$c_M^0 /$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Gew.% CO_2	$c_{\text{AIBN}}^0 /$ $10^{-2}\cdot\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$U_{\text{max}} /$ %
1	60	5.06	39.4	3.85	14.7
2	70	4.91	39.5	3.67	20.3
3	80	4.64	41.1	3.57	16.7
4	80	4.31	45.0	3.28	18.4
5	90	4.48	41.3	3.53	16.5
6	90	4.34	42.9	3.52	18.0
7	100	4.67	37.2	3.57	17.8
8	100	4.53	38.9	3.50	14.7
9	100	4.52	38.9	3.41	19.4

Tab. 10.4: Reaktionsbedingungen für chemisch initiierte Styrolpolymerisationen bei 300 bar, einem CO_2 -Gehalt von (41 ± 4) Gew.% und verschiedenen Temperaturen; angegeben sind die Temperatur Θ , die Anfangsmonomerkonzentration c_M^0 , der CO_2 -Gehalt, die Anfangs-AIBN-Konzentration c_{AIBN}^0 und der maximal in homogener Phase erreichbare Umsatz U_{max}

Die Daten zeigen, daß Styrol-Homopolymerisationen bei CO_2 -Gehalten von 37.2 bis 45.0 % in homogener bis zu Monomerumsätzen von 15 bis 20 % möglich sind. Der Regler CBr_4 erlaubt die Begrenzung der Molmassen auf unter 10 000. Polymere niedrigerer Molmassen sind besser in CO_2 löslich als hochmolekulares Material [37]. Hinzu kommt, daß ein relativ hoher Anteil an Cosolvens (Styrol) vorhanden ist, was ebenfalls zu einer Verbesserung der Polymerlöslichkeit beiträgt (siehe Kapitel 7). Anhand der letzten Spalte wird deutlich, daß der maximal in homogener Phase erreichbare Umsatz U_{max} nicht signifikant von der Temperatur abhängt. Im Bereich von 40 bis 100 $^{\circ}\text{C}$ wird offensichtlich die Polymerlöslichkeit, die für den maximalen Umsatz bestimmend ist, im vorliegenden Molmassenbereich und bei einem Druck von 300 bar nicht wesentlich durch eine Temperaturerhöhung verbessert. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen zur Untersuchung des Phasengleichgewichts von PS/S/ CO_2 -Mischungen (siehe Kapitel 7, Abbildung 7.1). Trübungspunktmessungen für dieses System mit Polystyrol der Molmasse von 5 000 bis 8 000, die bei CO_2 -Gehalten

von 42.8 bis 43.9 Gew.% durchgeführt wurden, zeigen, daß kaum ein Einfluß der Temperatur auf die Lage der Trübungsdrücke vorhanden ist.

Experimente zur Druckabhängigkeit von k_t sowie zum Einfluß des CO_2 -Gehalts wurden bei 80 °C in Gegenwart von CBr_4 als Übertragungsreagenz durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 10.5 zusammengestellt. Mit einem Stern gekennzeichnet ist eine Polymerisation, die bei 70 °C ohne CBr_4 stattfand. Der CBr_4 -Gehalt für die übrigen Experimente betrug 1 mol% bezogen auf das Monomer, lediglich zwei Polymerisationen (Exp. 20 und 29) wurden mit einem geringeren Gehalt an Transferreagenz (0.35 mol%) durchgeführt. Sie sind in Tabelle 10.5 kursiv dargestellt. Die im Verlauf der Polymerisationen erhaltenen Molmassen lagen jeweils zwischen 5 000 und 13 000. Ohne CBr_4 ergab sich eine Molmasse von etwa 30 000.

Der erste Eintrag in Tabelle 10.5 zeigt, daß eine Styrol-Homopolymerisation bei 500 bar und 70 °C auch ohne die Verwendung eines Reglers CBr_4 bis zu einem Umsatz von 11.5 % in homogener Phase möglich ist. Der CO_2 -Gehalt für dieses Experiment lag allerdings nur bei 28.2 Gew.%. Da PS einer Molmasse von über 1 000 in reinem CO_2 bei diesen Bedingungen nicht löslich ist [37,38], wird der starke Cosolvenseffekt des Styrols deutlich. Bei Zugabe von CBr_4 zum Reaktionsgemisch können bei höheren Drücken selbst mit ca. 40 Gew.% CO_2 Monomerumsätze von bis zu 34 % erreicht werden. Eine Begrenzung der Polymermolmassen auf ca. 13 000 durch Zugabe von CBr_4 bewirkt also eine erhebliche Verbesserung der Polymerlöslichkeit gegenüber Messungen ohne CBr_4 , bei denen höhermolekulares PS entsteht, was in der Reaktionsmischung schlechter löslich ist und den in homogener Phase zugänglichen Umsatzbereich stark einschränkt.

*Tab. 10.5: Experimentelle Bedingungen für chemisch initiierte Styrol-Homopolymerisationen bei 80 °C, verschiedenen Drücken und unterschiedlichen CO_2 -Gehalten: Druck p , Anfangsmonomerkonzentration c_M^0 , anfängliche AIBN-Konzentration c_{AIBN}^0 und maximaler in homogener Phase erreichbarer Umsatz U_{max} ; *): Reaktionstemperatur 70 °C (siehe nächste Seite)*

Exp.	$p /$ bar	$c_M^0 /$ mol·L ⁻¹	Gew.% CO ₂	mol % CBr ₄	$c_{\text{AIBN}}^0 /$ 10 ⁻² ·mol·L ⁻¹	$U_{\text{max}} /$ %
10 ^{*)}	500	6.13	28.2	1	1.55	11.5
11	150	3.82	37.8	1.00	2.94	8.4
12	150	3.78	38.2	1.00	2.91	11.5
13	200	4.57	36.8	1.02	3.48	11.5
14	200	4.27	40.1	1.00	3.28	12.8
15	200	3.60	48.2	1.01	2.75	7.1
16	300	6.22	22.9	0.97	4.72	31.6
17	300	5.82	27.4	0.98	4.43	30.7
18	300	5.19	34.6	0.98	3.94	24.8
19	300	5.15	35.0	0.98	3.92	15.4
20	300	5.04	36.3	0.35	3.88	16.9
21	300	4.64	41.1	0.99	3.57	16.7
22	300	4.31	45.0	0.98	3.28	18.4
23	300	3.66	52.8	0.98	2.78	12.1
24	500	6.75	20.2	0.98	5.14	37.0
25	500	6.71	20.7	0.97	5.09	34.4
26	500	5.73	32.3	0.99	4.41	31.8
27	500	5.54	34.6	0.98	4.20	28.7
28	500	5.19	38.7	0.99	3.99	28.1
29	500	5.13	39.5	0.35	3.94	13.9
30	500	4.95	41.6	0.98	3.75	16.2
31	500	4.49	47.0	0.98	3.41	11.9
32	500	3.95	53.5	0.98	3.00	10.0
33	500	3.75	55.8	0.98	2.84	11.8
34	600	3.98	44.3	1.00	3.06	24.2
35	1000	4.45	42.1	1.00	3.42	30.9
36	1000	4.11	46.0	0.98	3.13	27.4
37	1500	5.40	44.6	1.01	4.13	33.6
38	1500	5.30	45.8	1.02	4.03	32.7
39	1500	5.21	47.2	1.02	3.96	32.4

Abbildung 10.4 zeigt die Abhängigkeit des maximal in homogener Phase erreichbaren Umsatzes U_{\max} vom CO_2 -Gehalt. Die Daten stammen aus Polymerisationen bei 300 und 500 bar sowie 80°C (Exp. 16-33 in Tabelle 10.5). Erwartungsgemäß sinkt der maximale Umsatz U_{\max} mit steigendem CO_2 -Gehalt stark ab. Eine Erhöhung des CO_2 -Gehalts von etwa 20 auf 50 Gew.% bewirkt bei 300 bar eine Verringerung des U_{\max} -Wertes von ca. 32 auf 12 %. Derselbe Trend ergibt sich auch für Daten aus Experimenten bei 500 bar (siehe auch Tabelle 10.5). Bei Substanz-Polymerisationen von Styrol werden unter ähnlichen Reaktionsbedingungen Umsätze von 80 bis 90 % erreicht [28].

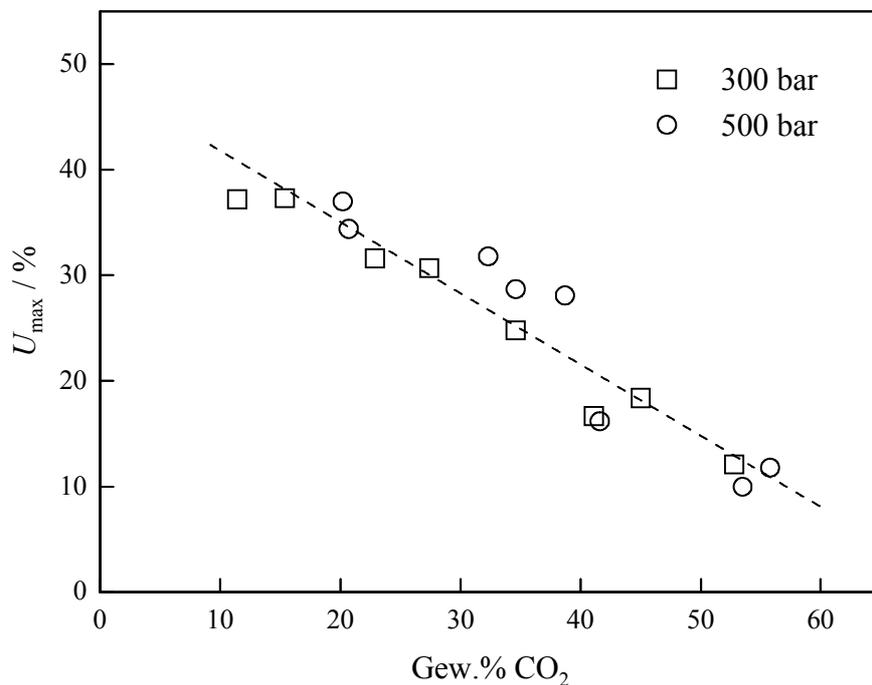


Abb. 10.4: Variation des in homogener Phase maximal erreichbaren Styrol-Umsatzes U_{\max} mit dem CO_2 -Gehalt für chemisch initiierte Polymerisationen bei 300 und 500 bar sowie 80°C in Gegenwart von 1 mol% CBr_4

Der Einfluß des Druckes auf den maximal in homogener Phase erreichbaren Umsatz wird durch Abbildung 10.5 verdeutlicht. Da nur Daten zu demselben CO_2 -Gehalt verglichen werden sollten, wurden zu jedem einzelnen Druck die U_{\max} vs. Gew.% CO_2 -Daten linear angepaßt und auf einen einheitlichen CO_2 -Gehalt (45 Gew.%) interpoliert. So kann ausgeschlossen werden, daß eine zusätzliche Ungenauigkeit der Werte lediglich aufgrund von Schwankungen im CO_2 -Gehalt zustandekommt. Es ergibt sich ein klarer Anstieg von U_{\max} mit p , da sich mit steigendem Druck auch die Polymerlöslichkeit in dem CO_2 /Styrol-Gemisch verbessert. Dieser

Anstieg ist allerdings nicht linear, sondern für Drücke bis 500 bar steigt U_{\max} steiler an als im Druckbereich von 600 bis 1500 bar. Eine nichtlineare Abhängigkeit vom Druck findet sich auch für andere physikalische Größen, die für die Löslichkeit in einem System mitverantwortlich sind. Unter anderem zeigen die Dichten von Styrol [28] und CO_2 [39] und die Löslichkeitsparameter von CO_2 [40] in Abhängigkeit von p einen flacheren Anstieg bei höheren Drücken.

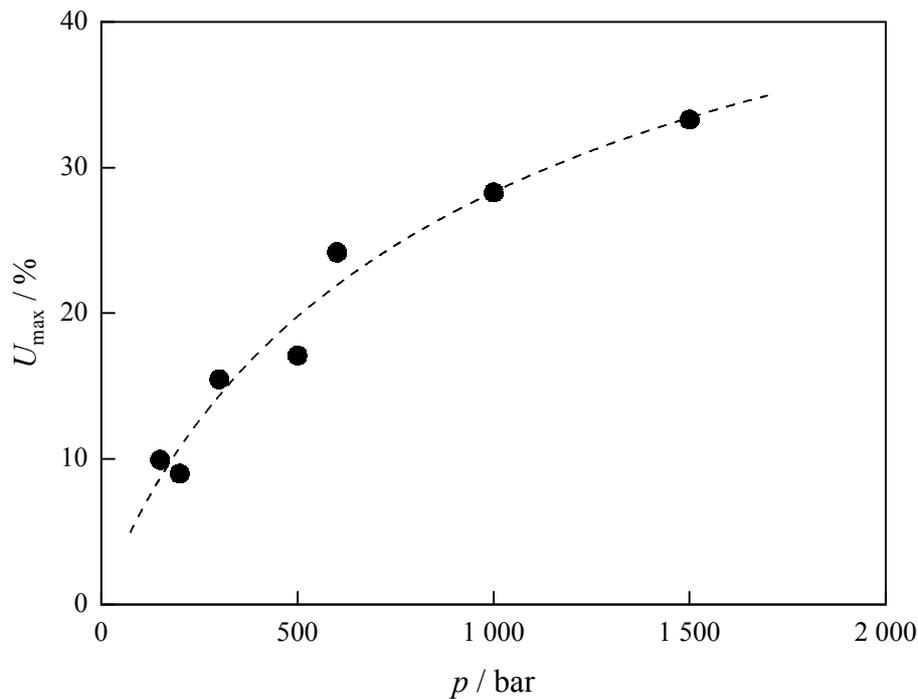


Abb. 10.5: Variation des maximal in homogener Phase erreichbaren Umsatzes U_{\max} mit dem Druck normiert auf einen CO_2 -Gehalt von 45 Gew.% für chemisch initiierte Styrol-Homopolymerisationen bei 80 °C in Gegenwart von 1 mol% CBr_4

Zur kinetischen Analyse der chemisch initiierten Polymerisationen wird die Änderung der Monomerkonzentration mit der Reaktionszeit benötigt, die mittels NIR-Spektroskopie bestimmt wird (siehe Kapitel 6.1). Für jedes Experiment ergeben sich so aus den Spektren Monomerumsatz-Zeit-Profile, wie sie in Abbildung 10.6 dargestellt sind. In der Graphik sind Daten aus Polymerisationen bei 300, 600 und 1500 bar gezeigt. Die Punkte für 1500 bar stammen aus drei, diejenigen bei 300 bar aus zwei unabhängigen Experimenten. Bei 600 bar wurde lediglich eine Polymerisation durchgeführt. Der CO_2 -Gehalt lag jeweils bei (41 ± 5) Gew.%. Die Reproduzierbarkeit der Daten ist vor allem bei dem höchsten Druck (1500 bar) sehr gut, und erwartungsgemäß ist die Polymerisationsgeschwindigkeit bei diesem Druck am größten.

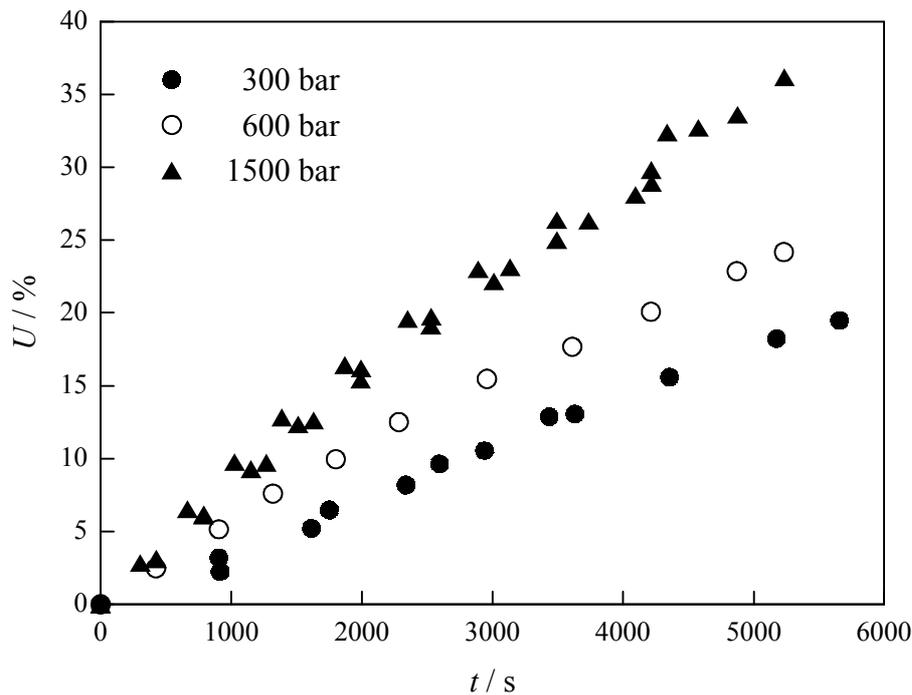


Abb. 10.6: Umsatz-Zeit-Kurven für chemisch initiierte Styrol-Homopolymerisationen bei 80 °C, CO₂-Gehalten von (41 ± 5) Gew.% und den angegebenen Drücken mit 1 mol% CBr₄.

Die kinetische Auswertung der Daten wird im folgenden Abschnitt behandelt. Zusätzlich zu dem dort beschriebenen Vorgehen wurden die primären Meßdaten (IR-Integral vs. Zeit bzw. Umsatz vs. Zeit) linear ausgeglichen und eine kinetische Auswertung mit der erhaltenen Geradensteigung, die Änderung der Monomerkonzentration mit der Zeit repräsentiert, durchgeführt. Diese Art der Auswertung lieferte allerdings dieselben Ergebnisse wie die in Abschnitt 10.2.2 beschriebene Vorgehensweise.

10.2.2 Kinetische Auswertung und Umsatzabhängigkeit von k_t

Zur Auswertung der Umsatz-Zeit-Kurven, wie sie in Abschnitt 10.2.1 gezeigt wurden, wird, wie bereits erwähnt, eine ideale Polymerisationskinetik angenommen. Über die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit r_{Br} (Gleichung 3.18) kann dann der Ausdruck $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ und somit k_t berechnet werden. Der Wert für r_{Br} wird aus den U vs. t -Daten für aufeinanderfolgende Umsatzintervalle von ca. 2 % bestimmt. Für jedes dieser Intervalle ergibt sich also ein Wert für den Ausdruck $r_{Br} = -dc_M/dt = c_M \cdot k_p \cdot k_t^{-0.5} \cdot (f_{AIBN} \cdot k_d \cdot c_{AIBN})^{0.5}$, wobei c_M die mittlere Monomerkonzentration und c_{AIBN} die mittlere AIBN-Konzentration in dem betrachteten Umsatzinter-

vall sind. Bis auf k_t sind alle in diesem Term aufgeführten Parameter entweder bekannt oder können abgeschätzt werden.

Die Untersuchungen zum Einfluß von CO_2 auf die Wachstumskinetik von Styrol-Homopolymerisationen im Rahmen der vorliegenden Arbeit haben ergeben, daß sich k_p in CO_2 über den betrachteten Druck- und Temperaturbereich nicht von den entsprechenden Werten in Substanz unterscheidet (siehe Kapitel 10.1). Daher scheint es gerechtfertigt, zur Berechnung der Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten aus dem obigen Ausdruck die von Buback und Kuchta [1] über PLP-SEC-Experimente in Substanz erhaltenen k_p -Daten zu verwenden, da diese über einen sehr weiten Zustandsbereich bestimmt wurden. Die Werte für die Initiatorzerfallskonstante k_d und die Initiatoreffektivität f_{AIBN} werden ebenfalls Publikationen zur Substanzpolymerisation von Styrol entnommen [28,41]. Messungen der Initiatoreffektivität in Styrol haben gezeigt, daß diese über die Viskosität der Lösung vom Umsatz abhängt und mit zunehmendem Polymergehalt sinkt [28]. Dieser Effekt ist allerdings bis 30 % Umsatz vernachlässigbar klein. Zur Auswertung werden daher f_{AIBN} -Werte aus der Literatur bei 0 % Umsatz verwendet. Die Auswirkungen von Unsicherheiten in den Parametern f_{AIBN} und k_d werden später diskutiert. Die mittlere Initiatorkonzentration c_{AIBN} für jedes Umsatzintervall berechnet sich mit Hilfe der Anfangsinitiatorkonzentration c_{AIBN}^0 und einer Initiatorzerfallskinetik erster Ordnung mit der Zerfallsgeschwindigkeitskonstante k_d . Alle zur Auswertung verwendeten Parameter sind neben den Reaktionsbedingungen in den Tabellen 10.6 (Temperaturvariation) bzw. 10.7 (Variation des Drucks und des CO_2 -Gehalts) zusammengestellt (siehe Abschnitte 10.2.3 und 10.2.4)).

Mit Hilfe der genannten berechneten oder abgeschätzten Parameter erhält man so aus den Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten r_{Br} in jedem Umsatzintervall den Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_t in Abhängigkeit vom Monomerumsatz. Eine solche Umsatzabhängigkeit ist in Abbildung 10.7 für Ergebnisse aus Polymerisationen bei 1500 bar dargestellt, die mit 1 mol% CBr_4 und einem CO_2 -Gehalt von (41 ± 5) Gew.% erhalten wurden. Die Datenpunkte sind als Dreiecke dargestellt. Zusätzlich ist als gestrichelte Linie die Lage des Substanz- k_t -Wertes eingetragen, der mit Hilfe der Daten von Buback und Kuchta [2] interpoliert wurde.

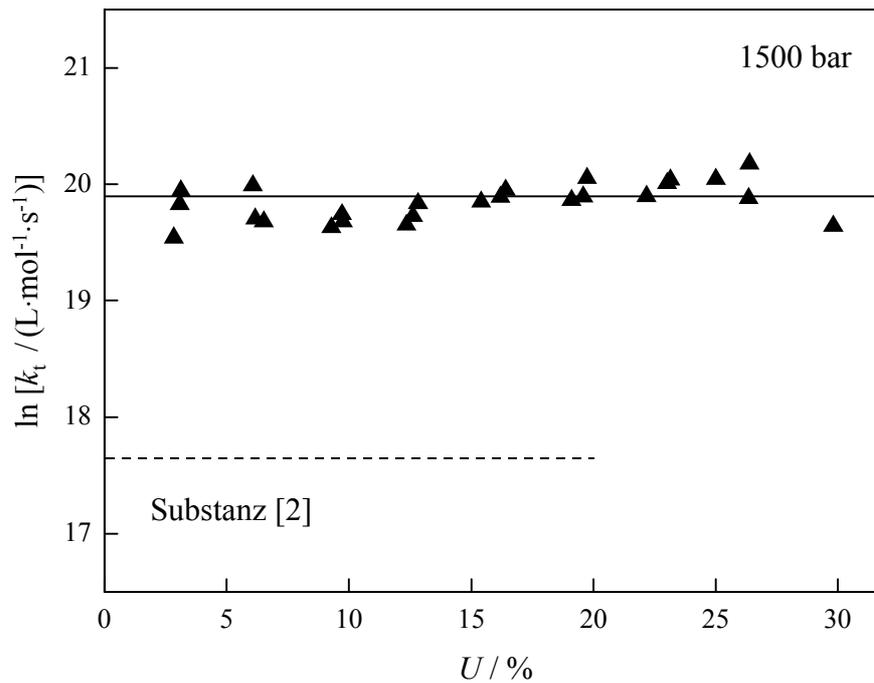


Abb. 10.7: Umsatzabhängigkeit von k_t für chemisch initiierte Styrol-Homopolymerisationen bei 80 °C, 1500 bar, (41 ± 5) Gew.% CO₂ und 1 mol% CBr₄; gestrichelte Linie: Substanz- k_t -Daten bei 80 °C und 1500 bar von Buback und Kuchta [2]

Die Abbildung zeigt, daß ein leichter Anstieg von k_t mit dem Umsatz nicht völlig auszuschließen ist. Dieser könnte auf die durch den Verbrauch von Monomer sinkende Viskosität des Styrol/CO₂-Gemisches zurückzuführen sein (der Einfluß der Viskosität auf k_t wird später näher diskutiert). Im Hinblick auf die Unsicherheit in den Meßdaten kann jedoch davon ausgegangen werden, daß die k_t -Werte über den in homogener Phase zugänglichen Umsatzbereich ungefähr konstant bleiben. Auch für Substanzpolymerisationen kann man eine Umsatzunabhängigkeit von k_t bis zu ca. 20 % Umsatz beobachten, danach treten signifikante Änderungen auf [2]. Aus der Abbildung wird außerdem klar, daß die in CO₂ bestimmten k_t -Daten deutlich oberhalb der entsprechenden Substanz-Daten liegen. Der Unterschied in den Geschwindigkeitskoeffizienten ist beachtlich und beträgt bis zu eine Größenordnung. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß dieser Unterschied nicht unwesentlich von der Wahl der Parameter f_{AIBN} und k_d abhängt, die über Gleichung 3.18 in die Bestimmung von k_t eingehen. Initiatoreffektivität und -zerfallskonstante wurden den Daten zum thermischen Zerfall von AIBN in Styrol entnommen [28,41], da sich zum AIBN-Zerfall in reinem CO₂ in der Literatur nur sehr wenig Untersuchungen finden [42]. Experimente zur Bestimmung von f_{AIBN} und k_d in einem CO₂/Monomer-Gemisch existieren überhaupt nicht. Es kann allerdings an-

hand der Daten in CO_2 eine Fehlerabschätzung bezüglich k_t durchgeführt werden. Die von Guan et al. [42] in reinem CO_2 bei 59.4 °C und 276 bar erhaltenen k_d -Werte für AIBN sind etwa um einen Faktor 2.5 kleiner als die bei gleichen Bedingungen in Lösung von Benzol [42] und in Styrol [28] bestimmten Werte. Selbst wenn diese niedrigeren Initiatorzerfallskonstanten in reinem CO_2 zur Berechnung der k_t -Werte verwendet werden, ergibt sich noch ein Faktor 3 bis 8 zwischen den in Gegenwart von CO_2 und in Substanz bestimmten Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten. Der zweite neben k_d abzuschätzende Parameter f_{AIBN} wurde in reinem CO_2 bei 59.4 °C und 276 bar zu (0.83 ± 0.02) bestimmt [42] und zeigt gemäß den Autoren im Bereich von 138 bis 345 bar keine Druckabhängigkeit. Die gegenüber den in Styrol bestimmten Werten erhöhte Effektivität läßt sich auf die geringere Viskosität des CO_2 zurückführen. Da sich aber die Effektivität f_{AIBN} des Initiators in CO_2 [42] im extremsten Fall um 25 % von dem entsprechenden Wert in Styrol unterscheidet [41], wird eine Unsicherheit in f_{AIBN} keine signifikanten Auswirkungen auf den Unterschied zwischen k_t in Substanz und in Gegenwart von CO_2 haben. Hinzu kommt, daß in der vorliegenden Arbeit Styrol/ CO_2 -Gemische betrachtet werden, so daß die Unsicherheit in f_{AIBN} für die Reaktionsmischungen eher kleiner ist als 25 %. Es wäre allerdings wünschenswert, genauere Kenntnis über die Viskosität von Styrol/ CO_2 -Mischungen in Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung zu erlangen, um anhand dieser Daten die Initiatoreffektivität besser abschätzen zu können. Auf die Rolle der Viskosität der Reaktionsmischungen wird in der Diskussion noch näher eingegangen (siehe Abschnitt 10.2.5).

Zur Berechnung eines mittleren k_t -Wertes für jede Polymerisation werden die entsprechenden k_t vs. U -Daten über den in homogener Phase zugänglichen Umsatzbereich gemittelt. Die Ergebnisse werden in den folgenden beiden Abschnitten gezeigt. Für Experimente 23, 32 und 33 konnten keine verlässlichen k_t -Werte bestimmt werden, weil die Streuung in der Umsatzabhängigkeit von k_t innerhalb des kleinen Umsatzbereiches zu groß war. Man befindet sich bei diesen Meßbedingungen aufgrund der sehr hohen CO_2 -Gehalte offenbar relativ nahe an der Phasengrenze, was die kinetische Auswertbarkeit einschränkt.

10.2.3 Temperaturabhängigkeit von k_t

Die Temperaturabhängigkeit des k_t -Wertes von Styrol in CO_2 wurde bei einem Druck von 300 bar und im Temperaturbereich von 60 bis 100 °C untersucht. Mit dem relativ niedrigen Druck befindet man sich einerseits noch in der Nähe technischer Drücke. Andererseits ist aufgrund der eingeschränkten Polymerlöslichkeit bei niedrigeren Drücken gegebenen-

falls ein größerer Effekt durch das Lösungsmittel zu erwarten als bei höheren Drücken. Experimente bei 50 °C lieferten keine auswertbaren Umsatz/Zeit-Kurven, da sie einerseits nicht reproduzierbar waren und andererseits kein linearer Verlauf von Monomerumsatz in Abhängigkeit von der Zeit zu beobachten war. In Tabelle 10.6 sind die Reaktionsbedingungen, die benötigten Auswerteparameter und die erhaltenen k_t -Werte für die Temperaturvariation aufgeführt.

Exp.	$\Theta /$ °C	Gew.% CO ₂	f_{AIBN}	$k_d /$ $10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_p(\text{Substanz}) /$ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_t /$ $10^8 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_t / k_t(\text{Substanz})$
1	60	39.4	0.606	0.104	410	4.15	4.63
2	70	39.5	0.650	0.366	566	4.19	4.40
3	80	41.1	0.690	1.222	767	7.52	7.43
4	80	45.0	0.690	1.222	767	9.31	9.20
5	90	41.3	0.726	3.789	1022	5.01	4.68
6	90	42.9	0.726	3.789	1022	5.48	5.12
7	100	37.2	0.757	11.06	1342	9.02	7.99
8	100	38.9	0.757	11.06	1342	7.76	6.88
9	100	38.9	0.757	11.06	1342	4.28	3.79

Tab. 10.6: Parameter zur kinetischen Analyse der Umsatz-Zeit-Daten für Styrolpolymerisationen in CO₂ bei unterschiedlichen Temperaturen mit 1 mol% CBr₄: Temperatur Θ , CO₂-Gehalt, AIBN-Effektivität f_{AIBN} , Initiatorzerfallskonstante k_d , $k_p(\text{Substanz})$ von Styrol in Substanz [1], Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient k_t und Quotient $k_t/k_t(\text{Substanz})$ aus k_t in CO₂ und in Substanz; k_t in Substanz wurde der Literatur entnommen [2].

Ein Vergleich der in Lösung von CO₂ erhaltenen k_t -Werte mit den entsprechenden Daten in Substanz zeigt, daß die k_t -Werte in CO₂ gegenüber den Substanz-Werten um bis zu eine Größenordnung ansteigen.

Abbildung 10.8 zeigt eine Arrhenius-Auftragung für k_t . Die durchgezogene Linie stellt eine lineare Anpassung der bei 300 bar in Lösung von (41 ± 4) Gew.% CO₂ erhaltenen Datenpunkte dar. Zum Vergleich ist als gestrichelte Linie die Temperaturabhängigkeit für k_t in Substanz angegeben. Die Werte wurden ausgehend von Literaturdaten interpoliert [2].

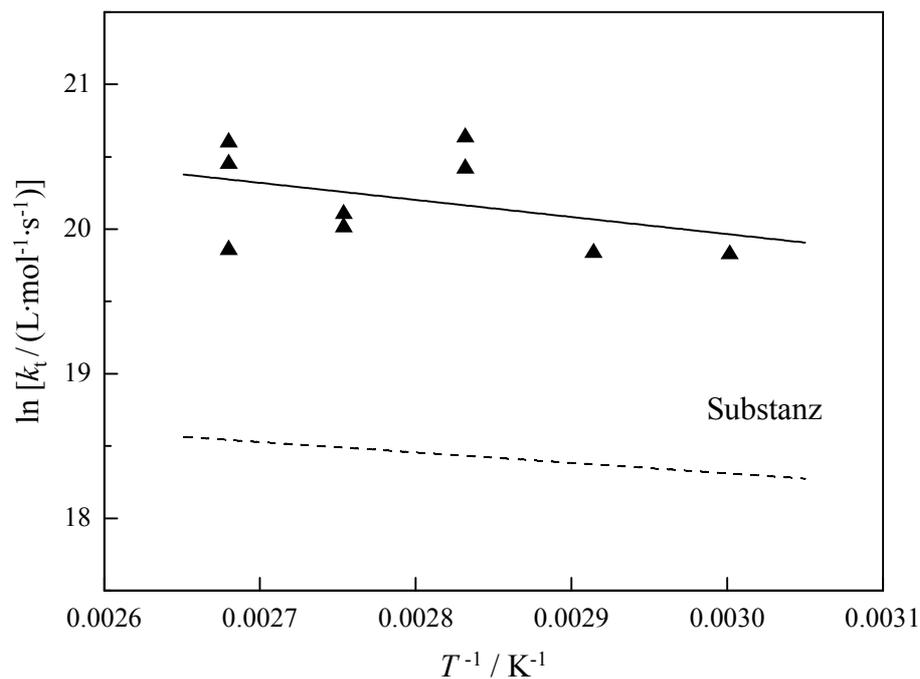


Abb. 10.8: Temperaturabhängigkeit von k_t für chemisch initiierte Styrolpolymerisationen bei 300 bar mit (41 ± 4) Gew.% CO_2 in Gegenwart von 1 mol% CBr_4 (Dreiecke); gestrichelte Linie: k_t in Substanz [2]

Wie schon aus Tabelle 10.6 hervorging, liegen die in CO_2 erhaltenen k_t -Werte signifikant über den von Buback und Kuchta [2] in Substanz bestimmten Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten. Die Temperaturabhängigkeit wird durch Gleichung 10.3 beschrieben:

$$\ln [k_t / (\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})] = (23.50 \pm 2.86) - (1180 \pm 1023) \cdot (T^{-1} / \text{K}^{-1}) \quad (10.3)$$

$$(41 \text{ Gew.}\% \text{ CO}_2, 300 \text{ bar}, 60 \leq \Theta \leq 100 \text{ }^\circ\text{C})$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich eine Aktivierungsenergie für k_t in CO_2 von $E_A(k_t, \text{CO}_2) = (9.8 \pm 8.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dieser Wert ist innerhalb der experimentellen Unsicherheit nicht von dem entsprechenden Wert in Substanz ($E_A(k_t, \text{Substanz}) = (6.2 \pm 3.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) zu unterscheiden.

10.2.4 Druckabhängigkeit von k_t

Die bei verschiedenen Drücken bestimmten k_t -Werte von Styrol in CO_2 sind zusammen mit den benötigten Auswerteparametern in Tabelle 10.7 zusammengestellt. Der Quotient $k_t/k_{t(\text{Substanz})}$ in der letzten Spalte von Tabelle 10.7 macht deutlich, daß sich k_t in CO_2 gegenüber dem Koeffizienten in Substanz um bis zu einen Faktor 10 erhöht. Dieser drastische Anstieg von k_t in CO_2 beginnt schon bei relativ niedrigen CO_2 -Gehalten von ca. 10 Gew.%, wie man aus den Daten bei 300 und 500 bar (Tabelle 10.7) und aus Abbildung 10.9 erkennen kann.

Tab. 10.7: Ergebnisse der k_t -Bestimmung bei verschiedenen Drücken und CO_2 -Gehalten für Polymerisationen von Styrol bei 80 °C in Gegenwart von 1 mol% CBr_4 sowie dazu benötigte Auswerteparameter: Druck p , CO_2 -Gehalt, Initiatoreffektivität f_{AIBN} , Initiatorzerfallskonstante k_d , Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient $k_p(\text{Substanz})$ von Styrol in Substanz [1], k_t -Wert in CO_2 und Quotient von k_t in CO_2 mit dem entsprechenden Substanz-Wert $k_{t(\text{Substanz})}$ [2] (siehe nächste Seite)

Exp.	$p /$ bar	Gew.% CO ₂	f_{AIBN}	$k_d /$ $10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_p (\text{Substanz}) /$ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_t /$ $10^8 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_t / k_t (\text{Substanz})$
10	500 ^{*)}	28.2	0.632	0.355	613	2.36	2.84
11	150	37.8	0.702	1.259	724	8.26	7.32
12	150	38.2	0.702	1.259	724	9.68	8.58
13	200	36.8	0.698	1.246	738	15.4	14.2
14	200	40.1	0.698	1.246	738	5.82	5.35
15	200	48.2	0.698	1.246	738	21.9	20.1
16	300	22.9	0.690	1.222	767	9.18	9.07
17	300	27.4	0.690	1.222	767	6.44	6.37
18	300	34.6	0.690	1.222	767	8.42	8.32
19	300	35.0	0.690	1.222	767	8.60	8.49
20	300	36.3	0.690	1.222	767	7.12	7.03
21	300	41.1	0.690	1.222	767	9.31	9.20
22	300	45.0	0.690	1.222	767	7.52	7.43
23	300	52.8	0.690	1.222	767	-	-
24	500	20.2	0.675	1.275	828	5.36	6.11
25	500	20.7	0.675	1.275	828	1.57	1.97
26	500	32.3	0.675	1.275	828	8.71	9.92
27	500	34.6	0.675	1.275	828	5.15	5.86
28	500	38.7	0.675	1.275	828	6.07	6.92
29	500	39.5	0.675	1.275	828	9.53	10.8
30	500	41.6	0.675	1.275	828	9.66	11.0
31	500	47.0	0.675	1.275	828	10.5	11.9
32	500	53	0.675	1.275	828	-	-
33	500	53.5	0.675	1.275	828	-	-
34	600	44.3	0.667	1.153	861	5.24	6.39
35	1000	42.1	0.634	1.066	1004	3.87	6.16
36	1000	46.0	0.634	1.066	1004	5.04	8.04
37	1500	44.6	0.592	0.976	1217	4.50	9.78
38	1500	45.8	0.592	0.967	1217	4.55	9.89
39	1500	47.2	0.592	0.967	1217	4.35	9.45

In Abbildung 10.9 ist $\ln k_t$ gegen den CO_2 -Gehalt aufgetragen. Die gezeigten Datenpunkte stammen aus Messungen bei 300 bar und 80 °C. Der als ausgefüllter Marker dargestellte Wert in Substanz wurde von Buback und Kuchta ohne CBr_4 bestimmt [2] und ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wert aus der vorliegenden Arbeit ohne CO_2 .

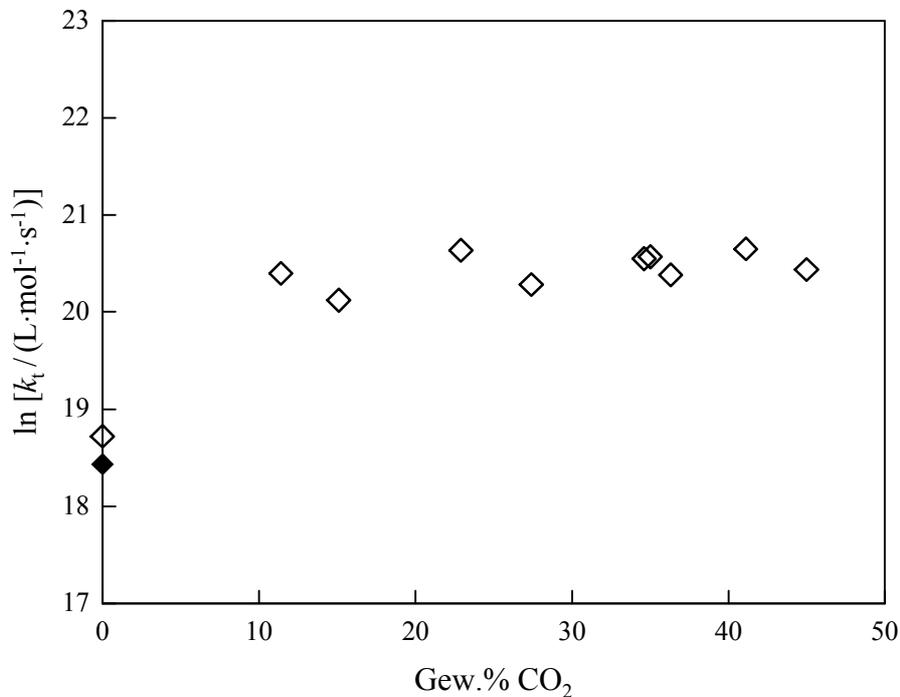


Abb. 10.9: Auftragung von $\ln k_t$ gegen den CO_2 -Gehalt für Styrol-Homopolymerisationen bei 80 °C und 300 bar in Gegenwart von 1 mol% CBr_4 ; ausgefüllter Marker: k_t für Styrol in Substanz ohne CBr_4 aus der Literatur [2]

Wie bereits erwähnt, steigt der k_t -Wert von Styrol mit dem CO_2 -Gehalt stark an. Allerdings wird spätestens ab 20 Gew.% CO_2 ein Plateaubereich beobachtet, in dem k_t auf hohem Niveau weitgehend konstant bleibt. Für die in Abbildung 10.10 gezeigten Ergebnisse der Druckabhängigkeit von k_t bedeutet dies, daß zur Bestimmung eines Aktivierungsvolumens von k_t keine Korrektur der k_t -Werte auf exakt denselben CO_2 -Gehalt nötig ist. Die CO_2 -Gehalte für diese Experimente lagen zwischen 36 und 46 Gew.%, wo keine Änderungen in k_t aufgrund von leichten Schwankungen der CO_2 -Menge im System zu erwarten sind.

In Abbildung 10.10 ist die Druckabhängigkeit von k_t für Styrolpolymerisationen in (41 ± 5) Gew.% CO_2 bei 80 °C dargestellt. Aufgrund der großen Streuung der Datenpunkte bzw. der Umsatzverläufe der k_t -Werte bleiben die Ergebnisse bei 150 und 200 bar unberücksichtigt. Offenbar können in dem sehr kleinen in homogener Phase zugänglichen Umsatzbe-

reich ($U_{\max} \leq 10\%$) bei diesen Drücken keine verlässlichen k_t -Werte bestimmt werden, da man sich schon relativ nahe an der Phasengrenze befindet. Ebenfalls abgebildet sind als gestrichelte Linie k_t Werte von Styrol in Substanz, die ausgehend von Daten von Buback und Kuchta [2] interpoliert wurden.

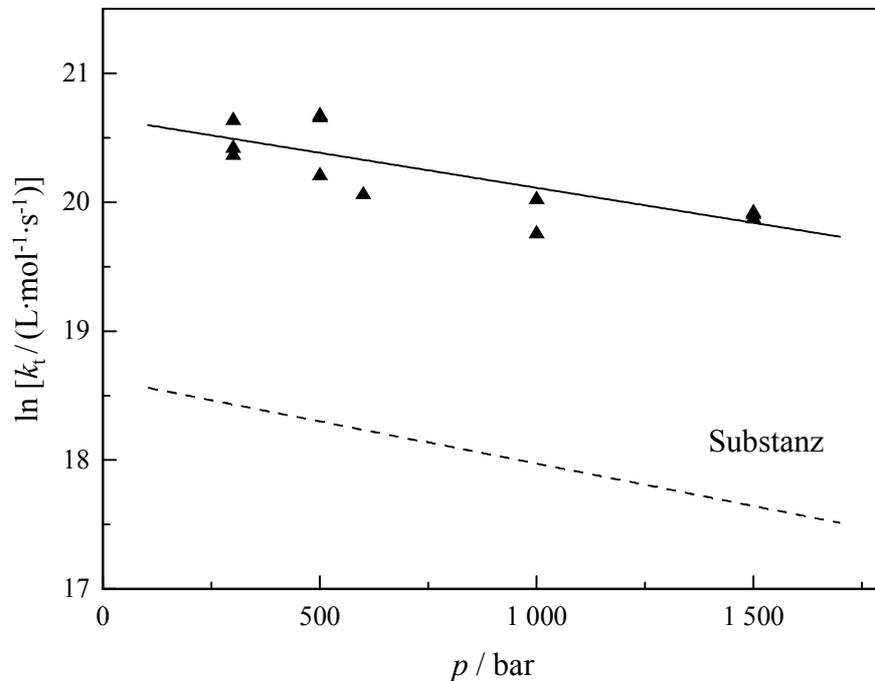


Abb. 10.10: Druckabhängigkeit des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_t für chemisch initiierte Styrolpolymerisationen bei 80 °C und (41 ± 5) Gew.% CO_2 mit 1 mol% CBr_4 (Dreiecke); gestrichelte Linie: k_t in Substanz [2]

Eine lineare Anpassung an die erhaltenen $\ln k_t$ vs. p -Daten ergibt den folgenden Ausdruck:

$$\ln [k_t / (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})] = (20.7 \pm 0.2) - (5.61 \pm 2.00) \cdot 10^{-4} (p / \text{bar}) \quad (10.4)$$

$$(41 \text{ Gew.}\% \text{ CO}_2, 80 \text{ °C}, 300 \leq p \leq 1500 \text{ bar})$$

Das aus der Steigung der Geraden in Gleichung 10.4 berechnete Aktivierungsvolumen von $\Delta V^\ddagger(k_t, \text{CO}_2) = (16.5 \pm 5.9) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ist etwas kleiner als der Substanz-Wert von $\Delta V^\ddagger(k_t, \text{Substanz}) = (19.3 \pm 1.0) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, der aus der Literatur stammt [2]. Dieser Unterschied ist allerdings in Anbetracht der Unsicherheit in dem für Polymerisationen in CO_2 bestimmten Wert nicht signifikant.

10.2.5 Diskussion

Die k_t -Daten aus chemisch initiierten Styrol-Polymerisationen in CO_2 , die im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmt wurden, liegen um bis zu eine Größenordnung über den entsprechenden Substanz-Daten. Polymerisationen bei sehr niedrigen Drücken (150 und 200 bar) sowie bei relativ hohen CO_2 -Gehalten (> 50 Gew.%) führten nicht zu verlässlichen k_t -Werten, wahrscheinlich weil unter diesen Bedingungen die Polymerlöslichkeit stark eingeschränkt ist. Die zugehörigen NIR-Spektren und auch eine visuelle Kontrolle lassen zwar noch keine Inhomogenitäten in den Reaktionsmischungen erkennen, aber die Streuung in den kinetischen Daten deutet schon auf eine Art von „Mikro-Heterogenität“ hin, da die Reaktionen relativ nahe an der Phasengrenze durchgeführt wurden (siehe Exp. 11-15, 23, 32 und 33 in Tabelle 10.7).

Ein Vergleich der Aktivierungsvolumina für k_t in CO_2 und in Substanz zeigt, daß innerhalb der experimentellen Genauigkeit kein Unterschied in den $\Delta V^\#(k_t)$ -Werten zu erkennen ist. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von Beuermann et al. [43], die für die Homopolymerisation von BA in CO_2 und in Substanz ebenfalls keinen Unterschied im Aktivierungsvolumen von k_t finden konnten. Auch die Aktivierungsenergien $E_A(k_t)$ für Styrolpolymerisationen in Substanz und in CO_2 lassen sich innerhalb der Fehler nicht unterscheiden. Für die Homopolymerisation von Styrol läßt sich somit der überraschende Befund einer positiven Aktivierungsenergie für k_t in Substanz und eines anscheinend negativen Wertes in Gegenwart von CO_2 , wie er für BA beschrieben wurde [43], nicht bestätigen. Die Unterschiede der Aktivierungsenergie von k_t für BA in Substanz und in CO_2 werden von den Autoren über den Einfluß der Lösungsmittelqualität des CO_2 erklärt.

In der Literatur werden verschiedene Phänomene diskutiert, die für einen Lösungsmittel-einfluß auf den Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten verantwortlich sein könnten. Auf einige wichtige Punkte soll im folgenden näher eingegangen werden. Eine Änderung der Terminierungskinetik aufgrund von veränderten Radikalreaktivitäten in Gegenwart von CO_2 sollte dabei vernachlässigbar sein, da spezifische Radikal/Lösungsmittel-Wechselwirkungen im vorliegenden Fall nicht erwartet werden. Einen Hinweis auf die Richtigkeit dieser Annahme liefert auch die Tatsache, daß die Aktivierungsparameter von k_t in Substanz und in CO_2 nicht signifikant unterschiedlich sind. Außerdem sollte eine geänderte Radikalreaktivität auch einen starken Einfluß auf die Kinetik der Wachstumsreaktion haben, da es sich bei letzterer um eine im wesentlichen chemisch kontrollierte Reaktion handelt. Das kann jedoch nicht beobachtet werden, denn der k_p -Wert für Styrolpolymerisationen bleibt auch bei Zugabe von

CO₂ zum Reaktionsgemisch unverändert (siehe Kapitel 10.1). Die Terminierung ist im Gegensatz zum Wachstum eine diffusionskontrollierte Reaktion [44,45], so daß (unter anderem) die Viskosität des Reaktionsmediums und die Beweglichkeit der einzelnen Segmente im Makroradikal von besonderer Bedeutung für den Geschwindigkeitskoeffizienten k_t sein sollten. Im weiteren Verlauf der Diskussion wird daher vor allem auf die folgenden Aspekte eingegangen:

(i) *Diffusionskontrolle von k_t über Segmentdiffusion, Rolle der Viskosität des Reaktionsmediums* (ii) *Kettenlängenabhängigkeit von k_t* und (iii) *Einfluß des Interdiffusionskoeffizienten von Polystyrol*

(i) *Diffusionskontrolle von k_t über Segmentdiffusion, Rolle der Viskosität der CO₂/Monomer-Mischung*

Modelle für die Diffusionskontrolle der Terminierungsreaktion in radikalischen Polymerisationen berücksichtigen neben der Translationsdiffusion in der Regel auch Segment- und Reaktionsdiffusion (z.B. [46]). Bei Styrol-Polymerisationen sollte die Reaktionsdiffusion erst nach Einsetzen des Gel-Effekts bei Umsätzen ab ca. 50 % geschwindigkeitsbestimmend sein [2]. Auf sie wird daher im folgenden nicht weiter eingegangen, da die Reaktionsmischung bei Styrol-Polymerisationen in CO₂ in der Regel schon vor Einsetzen des Gel-Effekts inhomogen ist und die Reaktion abgebrochen wird.

Zum besseren Verständnis der Segmentdiffusion wird der Terminierungsprozeß in zwei Schritte unterteilt. Die Terminierungsgeschwindigkeit hängt einerseits von der Stoßrate der Radikale ab, d.h. die Teilchen müssen sich über Translationsdiffusion annähern. Andererseits ist die Wahrscheinlichkeit, daß es bei einem Zusammenstoß auch zur Reaktion kommt, von großer Bedeutung. Letztere kann man als Segmentdiffusion auffassen, da zur Reaktion die radikalischen Kettenenden zweier Polymerknäule zueinander diffundieren und ausreichend lange überlappen müssen. Der Diffusionskoeffizient für die Segmentdiffusion kann sich deutlich von dem für die Translationsbewegung des gesamten Polymerknäuels unterscheiden [47]. Falls Segmentdiffusion ein geschwindigkeitsbestimmender Faktor bei der Terminierung ist, sind Polymerknäuelgröße, Segmentdichte im Knäuel, Segmentbeweglichkeit und Viskosität des Monomer/Cosolvens-Gemisches wichtige Einflußgrößen auf k_t .

Es konnte bereits von mehreren Autoren eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Lösungspolymerisationen vor allem zu Beginn der Reaktionen beobachtet werden, die man

auf eine Erhöhung im k_t zurückführen kann [44,48,49,50,51]. Die diesbezüglichen Erklärungen basieren im wesentlichen auf Variationen in der Lösungsmittelqualität, die zu Änderungen in den Knäueldimensionen der Polymermoleküle führen, und auf der Annahme, daß die Segmentdiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist. Die erwähnten Untersuchungen wurden allerdings in Lösungsmitteln durchgeführt, die keine derartig geringe Lösungsmittelqualität für Polymere aufwiesen wie CO_2 , so daß die beobachteten Effekte relativ klein und schwer detektierbar waren.

Mit CO_2 als Lösungsmittel konnte bei BA-Polymerisationen erstmals ein im Vergleich zu Substanz-Daten signifikanter größerer k_t -Wert in Gegenwart von CO_2 beobachtet werden [35,43], der bei den in der vorliegenden Arbeit präsentierten Styrol-Polymerisationen noch ausgeprägter ist. Im Falle des BA wurde der CO_2 -Einfluß auf die Polymerisationskinetik des BA über thermodynamische Argumente wie die Änderung der Lösungsmittelqualität bei Zugabe von CO_2 zum Reaktionssystem erklärt. Unter anderem wurde ein Beitrag der möglicherweise verminderten Knäuelgröße des PBA in dem schlechten Lösungsmittel CO_2 in Betracht gezogen [43]. Beim Styrol kann allerdings ein solcher Beitrag zur Erhöhung von k_t aufgrund einer verminderten Knäuelgröße der Polymere zumindest für PS kleiner Molmassen nicht beobachtet werden. Lichtstreuexperimente mit PS der Molmasse $M_w = 49\,340$ haben gezeigt, daß die hydrodynamischen Radien von PS in Toluol und in einem Toluol/ CO_2 -Gemisch innerhalb der experimentellen Ungenauigkeit nicht zu unterscheiden sind (siehe Abschnitt 8). Bei den in dem vorliegenden Kapitel vorgestellten Untersuchungen lagen die Molmassen des entstandenen Polymeren sogar unterhalb von 13 000, so daß man einen Effekt durch eine veränderte Knäuelgröße im vorliegenden Fall ausschließen kann. Das wird in Studien von Hayward und Graessley [52] bestätigt, die für einige Polymere relativ kleiner Molmassen ($< 40\,000$) keinen Einfluß guter oder schlechter Lösungsmittel auf den Trägheitsradius finden konnten. Vermutlich wird die Segmentdiffusion im Falle des Styrols vor allem durch den Einfluß der Viskosität des Monomer/ CO_2 -Gemisches auf die Segmentbeweglichkeit kontrolliert.

Daß die Viskosität des Monomer/Lösungsmittel-Gemisches eine sehr wichtige Rolle in Bezug auf den Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_t spielt, wurde schon bei der Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf k_t für Polymerisationen von MMA und Styrol nachgewiesen. So konnten North und Reed [44] zeigen, daß k_t von MMA umgekehrt proportional zur Viskosität des Lösungsmittels ist. Fischer et al. [45] haben für die Polymerisation von MMA in zahlreichen verschiedenen Lösungsmitteln die Viskosität der Reaktionsmischung um einen Faktor 170 variiert. Sie konnten beobachten, daß sich die Terminierungsge-

schwindigkeit sogar direkt mit η^{-1} , der Viskosität des Monomer/Lösungsmittel-Gemisches, ändert. Den Autoren zufolge wird der Lösungsmiteleinfluß auf k_t ausschließlich durch die Abhängigkeit des k_t -Wertes von der Viskosität verursacht. In Publikationen von Ogo und Kyotani [53] und Buback und Kuchta [2] konnte zudem gezeigt werden, daß die Aktivierungsparameter der Druck- und Temperaturabhängigkeit von k_t für Polymerisationen von Styrol in Substanz mit denen der inversen Monomerviskosität übereinstimmen.

Auch für das vorliegende System Styrol/Polystyrol dürfte die Zugabe des Lösungsmittels CO₂ eine signifikante Änderung der Viskosität der Mischung zur Folge haben. Die erwähnten Publikationen legen nahe, den Einfluß des CO₂ auf k_t zunächst mit dem Effekt auf die Mischungsviskosität zu vergleichen. Daher soll als erstes die Viskosität von Styrol/CO₂-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung abgeschätzt werden, um zu überprüfen, ob eine Erhöhung von k_t um bis zu einen Faktor 10 allein einer Viskositätserniedrigung in der Mischung zugeschrieben werden kann. Die Viskositäten der reinen Komponenten Styrol und CO₂ unterschieden sich bei 80 °C und 300 bar etwa um einen Faktor 8.

Die Viskosität von reinem CO₂ bei etwa 80 °C und verschiedenen Drücken kann der Literatur entnommen werden [54]. Viskositätsdaten für Styrol bei 30 °C in einem Druckbereich von 1 bis 1000 bar findet man bei Ogo und Kyotani [53]. Zur Extrapolation auf 80 °C wird eine Aktivierungsenergie von $E_A(\eta, \text{Toluol}) = -8.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ verwendet [55], da für Styrol kein entsprechender Wert vorlag. Zur Berechnung der Viskosität der Mischung werden die natürlichen Logarithmen der Viskositäten der reinen Komponenten mit ihren Stoffmengenanteilen gewichtet (siehe auch Kapitel 8 bzw. 8.2.3). Eine Abschätzung über dieses vereinfachte Verfahren liefert im Rahmen der Ungenauigkeiten ähnliche Werte für die Mischungsviskosität wie eine Berechnungsvorschrift, bei der noch ein Wechselwirkungsparameter berücksichtigt werden muß [56], welcher allerdings ebenfalls abzuschätzen ist.

In Abbildung 10.11 sind die für 300 bar und 80 °C abgeschätzten Mischungsviskositäten für unterschiedliche CO₂-Gehalte dargestellt. Aufgetragen wurde die Viskosität η in μP gegen den Stoffmengenanteil $x(\text{CO}_2)$ von CO₂. Temperatur- und Druckabhängigkeit von k_t wurden in Gegenwart von ca. 41 Gew.% CO₂ untersucht, was ca. 60 mol% entspricht. Bei diesem CO₂-Gehalt ergibt sich etwa ein Faktor von 4 zwischen der Viskosität von reinem Styrol und der Styrol/CO₂-Mischung ($\eta_{\text{Styrol}}/\eta$).

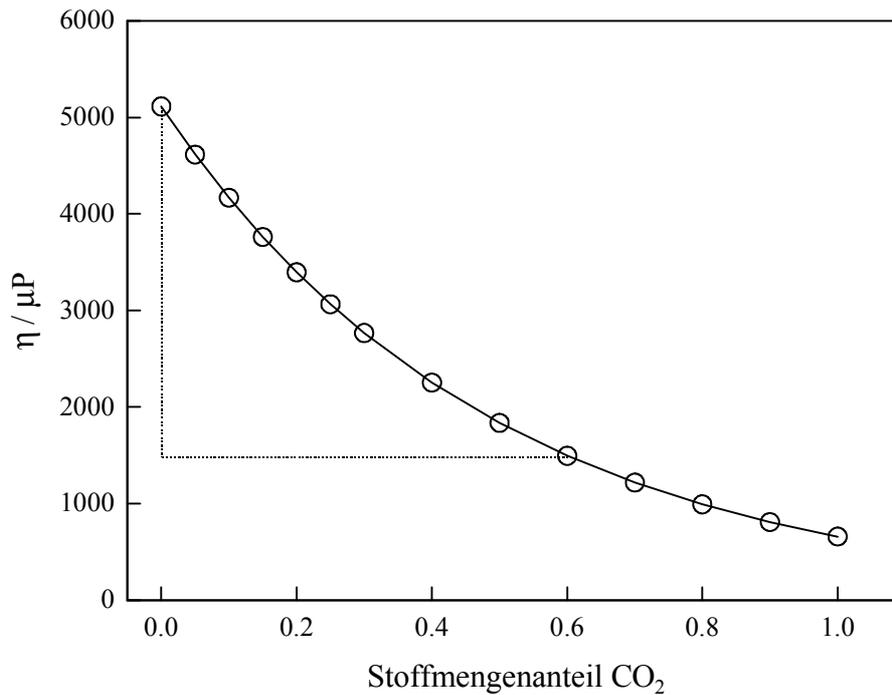


Abb. 10.11: Abhängigkeit der abgeschätzten Viskosität von Styrol/CO₂-Mischungen vom CO₂-Gehalt in mol% bei 80 °C und 300 bar

Es wird klar, daß bei Zugabe von CO₂ eine deutliche Erniedrigung der Viskosität im System stattfindet, da es sich bei den CO₂-Molekülen um vergleichsweise kleine, lineare Moleküle handelt. Das bedeutet einerseits eine verbesserte Translationsdiffusion des gesamten Polymerknäuels durch die Lösung, andererseits aber vor allem auch eine verbesserte Beweglichkeit der einzelnen Segmente im Makroradikal. Die Polymersegmentbeweglichkeit ist ein wichtiger Faktor in Bezug auf die Diffusion der radikalischen Kettenenden zueinander, welche unter anderem die Wahrscheinlichkeit einer Terminierungsreaktion entscheidend beeinflusst. Eine bessere Segmentbeweglichkeit im Polymer wird sich daher erhöhend auf k_t auswirken.

Bei den obigen Abschätzungen wurde nur die Viskosität des Lösungsmittels betrachtet, das Polymere blieb dagegen unberücksichtigt. Die weitgehende Unabhängigkeit des k_t -Wertes vom Monomerumsatz U unterstützt allerdings die Vermutung, daß die Erhöhung der Gesamtviskosität im System durch das im Verlauf der Reaktion gebildete Polymer ohne Einfluß auf die Terminierungsgeschwindigkeit ist. Bei Polymerisationen in Gegenwart von CO₂ wurde über den betrachteten Umsatzbereich ein nahezu konstantes k_t erhalten (siehe Abschnitt 10.2.2). Ein leichter Anstieg in k_t mit dem Umsatz läßt sich eventuell auf eine Erniedrigung der Viskosität des Styrol/CO₂-Gemisches aufgrund des Styrol-Verbrauchs zurückführen. Auch in Substanz-Polymerisationen von Styrol [2] und MMA [9] konnte keine signifikante Ände-

nung von k_t mit U im Segmentdiffusionsbereich (je nach Molmasse der Polymere bis zu Umsätzen von ca. 15 %) gefunden werden. Auch bei Lösungspolymerisationen von MMA [45] konnte die Lösungsmittelviskosität direkt mit der Terminierungsgeschwindigkeit korreliert werden, ohne daß bis zum Einsetzen des Gel-Effekts bei ca. 5 % Umsatz ein Einfluß des Polymergehalts festgestellt wurde. Vor Einsetzen des Gel-Effekts gehen die Autoren von einer ungehinderten gegenseitigen Durchdringung der Polymermoleküle und -radikale aus. Der Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient k_t wird offenbar im wesentlichen durch die Anfangsviskosität im System (also die Viskosität des Monomer/CO₂-Gemisches), und nicht durch die Gesamtviskosität beeinflusst. Es ist denkbar, die Viskosität der Monomer/CO₂-Mischung und damit den Einfluß auf k_t sowohl durch Polymerisationen bis zu unterschiedlichen Monomerumsätzen als auch durch verschiedene Anfangs-CO₂-Gehalte zu variieren.

Die in Abschnitt 10.2.4 vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß schon bei CO₂-Gehalten ab ca. 15 Gew.% ein starker Einfluß auf den Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten zu beobachten ist. Eine weitere Erhöhung des CO₂-Gehalts führt dagegen nicht mehr zu signifikanten Änderungen in k_t . Es liegt daher nahe, daß sich die Viskosität der Monomer/CO₂-Mischung ebenfalls schon in Gegenwart von relativ wenig CO₂ stark erniedrigt, während ab CO₂-Gehalten von etwa 20 Gew.% nur noch geringfügige Änderungen in η zu erwarten sind. Diese Vermutung muß allerdings erst durch Messungen der Viskosität von Styrol/CO₂-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung belegt werden.

Insgesamt wird deutlich, daß der Anstieg von k_t für Styrol-Homopolymerisationen um bis zu einen Faktor 10 bei Zugabe von CO₂ zum System wahrscheinlich zu einem großen Teil durch einen Effekt der Viskosität des Reaktionsmediums zustandekommt. Es sei daraufhingewiesen, daß die Auswertung unter Verwendung einer niedrigeren Initiatoreffektivität (siehe auch [42]) zu einer weniger ausgeprägten Erhöhung in k_t (um einen Faktor 3 bis 8) führt. Dieser (verminderte) Anstieg ließe sich fast vollständig durch Viskositätseffekte erklären. Dennoch dürfen auch substanzspezifische Einflüsse des Polymersegments bzw. eine quellende oder plastifizierende Wirkung des CO₂ auf diese Segmente nicht unbeachtet bleiben.

Es können allerdings auch noch andere Faktoren wie eine Kettenlängenabhängigkeit von k_t und ein veränderter Interdiffusionskoeffizient von Polystyrol zu einem Anstieg in k_t beitragen. Darauf soll im folgenden näher eingegangen werden.

(ii) Kettenlängenabhängigkeit von k_t

Zu den signifikant höheren k_t -Werten in CO_2 kann unter anderem auch eine Kettenlängenabhängigkeit des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten beitragen. Die chemisch initiierten Experimente fanden in Gegenwart eines Übertragungsreagenz (CBr_4) statt, was zu Polymermolmassen unterhalb von 13 000 geführt hat. Zum Vergleich der Molmassen mit Daten in Substanz werden nach der Gleichung $P_N^{-1} = k_t \cdot r_{\text{Br}} / (k_p^2 \cdot c_M^2) + k_{tr} / k_p$ (mit dem Zahlenmittel des Polymerisationsgrades P_N) für chemisch initiierte Substanz-Polymerisationen von Styrol Polymermolmassen von ca. 20 000 (90 °C, 250 bar) bis ca. 60 000 (90 °C, 1500 bar) abgeschätzt. Die Abschätzung erfolgt auf Basis der Daten von Buback und Kuchta [2], wobei dieselben Parameter verwendet werden, die schon zur k_t -Bestimmung im Rahmen der vorliegenden Arbeit herangezogen wurden. Der Wert für k_{tr} / k_p wird der Literatur entnommen [57]. Die bei Polymerisationen in CO_2 erhaltenen Molmassen liegen demnach etwa einen Faktor zwei bis fünf unter denen aus Experimenten in Substanz.

Wenn man annimmt, daß eine Kettenlängenabhängigkeit von k_t existiert, sollte dies dazu führen, daß die kurzkettingen Polymerradikale schneller terminieren als die langen, was zu einem erhöhten k_t -Wert beitragen kann. Ein oft verwendeter Ausdruck zur Beschreibung eines kettenlängenabhängigen k_t ist durch Gleichung 10.5 gegeben [10,58]:

$$k_t = 2 \cdot k_t^0 \cdot \left(\frac{1}{r}\right)^\alpha \quad (10.5)$$

Dabei ist k_t^0 der Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient für zwei Monomerradikale, r die Kettenlänge und α ein Parameter, der das Ausmaß der Kettenlängenabhängigkeit beschreibt. Buback et al. [59] konnten über die Anpassung experimenteller k_t -Daten von Styrol einen Wert für α von 0.16 erhalten, der gut mit $\alpha = 0.2$ übereinstimmt, wie es von unterschiedlichen Autoren angegeben wird [60,61,62]. Wie bereits erwähnt, findet man bei einem Vergleich der in CO_2 und in Substanz erhaltenen Molmassen einen Unterschied von etwa einem Faktor zwei bis fünf. Nach Gleichung 10.5 würde eine Erniedrigung der Molmasse der Makroradikale um einen Faktor zwei allerdings nur einen Anstieg in k_t um ca. 12 % bewirken. Sogar wenn die Molmassen in Gegenwart von CBr_4 um einen Faktor 5 kleiner sind als diejenigen ohne CBr_4 , würde das einfache Modell für die Kettenlängenabhängigkeit von k_t (Gleichung 10.5) lediglich um einen Faktor 1.3 erhöhte Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten vorhersagen.

In Gleichung 10.5 wird ausschließlich die Terminierung zwischen zwei Makroradikalen der Länge r berücksichtigt, also die Reaktion zwischen zwei Radikalen gleicher Größe. Wenn dagegen die Abbruchreaktion zwischen einem langkettigen und einem kurzkettigen Radikal dominiert, wie es z.B. bei Russell et al. [63] vorgeschlagen wird, liefert die folgende Gleichung über das geometrische Mittel der Kettenlängen r und s eine bessere Abschätzung für die Kettenlängenabhängigkeit von k_t :

$$k_t = k_t(1,1) \cdot (r \cdot s)^{-b/2} \quad (10.6)$$

Dabei ist $k_t(1,1)$ der Geschwindigkeitskoeffizient für die Terminierung zwischen zwei Radikalen der Länge 1, r und s sind Kettenlängen, und b ist ein konstanter Parameter ($b \approx 0.6$ [64]). Für die Abschätzung wird nun angenommen, daß eine Kettenabbruchreaktion zwischen zwei Radikalen der Länge 1 und der Länge 100 für Polymerisationen in CO_2 bzw. zwischen zwei Radikalen der Länge 1 und 200 oder sogar 500 für Polymerisationen in Substanz stattfindet. Daraus ergibt sich lediglich eine Erhöhung von k_t in CO_2 um einen Faktor 1.2 oder 1.6 gegenüber dem Substanz-Wert, je nachdem, ob man in Substanz Makroradikale der Kettenlänge 200 oder 500 zuläßt. Daß die Kettenlängenabhängigkeit einen im Beitrag Änderung von k_t leistet, der im Vergleich zu anderen Effekten wie z.B. dem der Viskosität eher klein ist, deutet sich auch in Messungen von k_t mit der SP-PLP-Methode an. Obwohl zur Simulation der experimentell beobachteten Effekte die Berücksichtigung der Kettenlängenabhängigkeit von k_t unerlässlich ist [59,65], kommt man bei der Auswertung der Meßsignale im Rahmen der SP-PLP-Experimente mit einem kettenlängenunabhängigen k_t aus (siehe Kapitel 10.3).

Eine Kettenlängenabhängigkeit allein ist also nicht in der Lage, die beobachtete Erhöhung von k_t in CO_2 gegenüber dem Substanz-Wert um bis zu eine Größenordnung zu erklären. Es sei hinzugefügt, daß die Gleichungen 10.5 und 10.6 sicherlich eine gute Abschätzung für den Einfluß einer Kettenlängenabhängigkeit auf k_t liefern, auch wenn es Vorbehalte gegen die Verwendung dieser Gleichungen gibt.

(iii) Interdiffusionskoeffizient von Polystyrol

Im Zusammenhang mit der Bestimmung von k_t -Werten für BA in CO_2 wurde vorgeschlagen, Lichtstreuexperimente durchzuführen, um Aufschluß über die Rolle der Knäueldimensionen und damit der Lösungsmittelqualität im Terminierungsprozeß zu erlangen [43]. Daher wurden mit Polystyrol Lichtstreuexperimente durchgeführt, deren Ergebnisse in Kapitel 8 zusammen-

gestellt sind. Wegen der geringen Löslichkeit von PS in CO₂ konnten für diese Messungen nur Polymere relativ kleiner Molmassen (ca. 50 000) verwendet werden, so daß lediglich Effekte auf den Interdiffusionskoeffizienten des Polymeren gefunden werden konnten. Die Messung von Lösungsmiteleinflüssen auf den hydrodynamischen Radius erfordert den Einsatz von Polymeren größerer Molmassen. Eine Änderung der hydrodynamischen Radien der Polymere in Gegenwart von CO₂ konnte daher innerhalb der experimentellen Unsicherheiten nicht festgestellt werden. Da bei den kinetischen Experimenten die Polymermolmassen noch niedriger waren (5 000 bis 13 000), ist auch dort kein Effekt des CO₂ auf den hydrodynamischen Radius zu erwarten. In den Lichtstreuexperimenten hat sich gezeigt, daß der Interdiffusionskoeffizient D_{12} von Polystyrol in einem Toluol/CO₂-Gemisch (30 bzw. 15 Gew.% CO₂) gegenüber dem in reinem Toluol um etwa einen Faktor 1.7 ansteigt. Wegen der niedrigen Molmassen des PS in den kinetischen Experimenten ist dort möglicherweise der Anstieg von D_{12} bei Zugabe von CO₂ zum untersuchten Gemisch noch geringer. Diese nur geringfügige Erhöhung von D_{12} ist ein Indiz dafür, daß k_t im betrachteten Umsatzbereich nicht im wesentlichen durch Translationsdiffusion kontrolliert wird. Eine verbesserte Translationsdiffusion allein kann weder den drastischen Anstieg von k_t in CO₂ gegenüber k_t in Substanz noch die weitgehende Konstanz von k_t in Abhängigkeit vom Umsatz erklären.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Terminierungsreaktion bei Styrol-Homopolymerisationen im Gegensatz zum Wachstum durch die Zugabe von CO₂ zum Reaktionsgemisch stark beeinflusst wird. Es findet eine Erhöhung von k_t in CO₂ um bis zu einen Faktor 10 statt, die Aktivierungsparameter $E_A(k_t, \text{CO}_2)$ und $\Delta V^\#(k_t, \text{CO}_2)$ bleiben dagegen im Vergleich zu den Substanz-Daten unverändert. Dieser Effekt kann durch ein Zusammenwirken unterschiedlicher Einflußfaktoren erklärt werden. Diese Faktoren sind unter anderem eine Erniedrigung der Lösungsmittelviskosität durch CO₂ und damit eine verbesserte Segmentbeweglichkeit und Segmentdiffusion der Polymerradikale, eine Kettenlängenabhängigkeit von k_t und eine durch den erhöhten Interdiffusionskoeffizienten des PS erleichterte Translationsdiffusion. Die obigen Abschätzungen legen nahe, daß der Einfluß des CO₂ auf k_t zu einem großen Teil der Viskosität zugeschrieben werden kann. Vor allem bei (Meth)Acrylat-Polymerisationen kann auch ein Beitrag durch die Änderung in den Moleküldimensionen, hervorgerufen durch die geringe Lösungsmittelqualität des CO₂, nicht ausgeschlossen werden. Es sind weitere Experimente, vor allem Messungen zur Bestimmung der Druck-, Temperatur- und Mischungsabhängigkeit der Viskosität von Monomer/CO₂-Mischungen nötig, um einen

besseren Einblick den Lösungsmiteleinfluß auf die Terminierungsreaktion zu erlangen. Letztendlich deuten die vorgestellten Ergebnisse darauf hin, daß die Segmentdiffusion der entscheidende, für die Terminierungsreaktion geschwindigkeitsbestimmende Faktor ist.

10.3 SP-PLP-Experimente - k_t von Styrol in Substanz

Neben chemisch initiierten Polymerisationen zur k_t -Bestimmung von Styrol in CO_2 wurden auch SP-PLP Experimente in Substanz durchgeführt. Die Anwendung dieser Methode ist unter anderem im Hinblick auf Copolymerisationen von Styrol mit Acrylaten oder Methacrylaten interessant.

Bisher wurde angenommen, daß die SP-PLP-Methode nicht auf langsam wachsende Monomere wie MMA und auch Styrol anwendbar ist, weil aus der Kombination eines niedrigen k_p - und eines sehr hohen k_t -Wertes ein sehr kleiner Monomerumsatz pro Laserpuls (unter 0.01 %) resultiert. Damit ergibt sich ein sehr schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis für die zeit-aufgelöste Messung des Monomerumsatzes in Abhängigkeit von der Zeit. Zur k_t -Bestimmung muß ein solches Signal angepaßt werden. Kürzlich konnten Buback und Kowollik [66] mit der SP-PLP-Technik allerdings auch für MMA k_t -Werte bestimmen, indem sie eine sehr große Anzahl von aufeinanderfolgenden Einzelpulssignalen (ca. 100) zu einem auswertbaren Signal koaddierten. Styrol ist bezüglich des SP-PLP-Experiments eine noch schwieriger zu handhabende Substanz als MMA, da einerseits der k_p -Wert z.B. bei 1000 bar und 40 °C mit $301 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ signifikant niedriger ist als der von MMA ($k_p = 902 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) und andererseits k_t von Styrol bei denselben Bedingungen etwa um einen Faktor zwei größer ist als der entsprechende MMA-Wert ($k_{t, \text{Styrol}} = 4.9\cdot 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [2], $k_{t, \text{MMA}} = 2.5\cdot 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [66]). Für Styrol liegt der bei 40 °C und 1000 bar durch einen Laserpuls hervorgerufene Monomerumsatz U weit unter 0.01 %, so daß man über 1000 Einzelpulssignale addieren müßte, um unter diesen Bedingungen eine ausreichende Signalqualität zur Bestimmung eines k_t -Wertes zu erzielen. Allerdings steigt bei der Addition so vieler Einzelpulssignale der Gesamtumsatz auf über 10 % an, d.h. man erhält lediglich mittlere k_t -Werte in Abhängigkeit von U in Umsatzintervallen von über 10 %. Es ist also nicht möglich, bei 1000 bar und 40 °C die Umsatzabhängigkeit von k_t für Styrol zu studieren. Die SP-PLP-Experimente an Styrol wurden daher im Temperaturbereich von 60 bis 100 °C und bei Drücken oberhalb von 1800 bar durchgeführt. Unter diesen Bedingungen ist k_p größer und k_t kleiner als bei 1000 bar und 40 °C. Messungen zur Homopolymerisation von Styrol in CO_2 mit der SP-PLP-Technik sind zumindest mit der momentan verfügbaren experimentellen Anordnung nicht möglich. In Gegenwart von CO_2 steigt der k_t -Wert von Styrol um bis zu eine Größenordnung an, so daß der Umsatz pro Laserpuls absinkt und sich das Signal-Rausch-Verhältnis weiter verschlechtert. Zur Verbesserung der Signalqualität könnten zwar Druck und Temperatur erhöht werden, aber

der dafür erforderliche Druck- und Temperaturbereich ist experimentell nicht mehr zugänglich (siehe auch Abschnitte 5.2.6 und 10.2).

Über die SP-PLP-Methode erhält man den gekoppelten Parameter k_t/k_p aus der Änderung der Monomerkonzentration c_M mit der Zeit t . Dazu wird das primäre Meßsignal, die Intensitätsänderung der Detektorspannung mit der Zeit, in die Änderung von c_M mit t umgerechnet. Die Ergebnisse für die Styrol-Homopolymerisation, die erstmals mit dieser Technik untersucht werden konnte, sind im folgenden dargelegt.

10.3.1 Meßsignal der SP-PLP-Experimente und Umsatzabhängigkeit von k_t/k_p

In Abbildung 10.12 ist die NIR-spektroskopisch gemessene relative Monomerkonzentration $c_M(t)/c_{M,0}$ in Abhängigkeit von der Zeit nach Auftreffen eines Laserpulses zur Zeit $t = 0$ aufgetragen. Die Daten stammen aus einem Experiment bei 80 °C und 2200 bar. Zur Berechnung dieser Kurve wurde über 160 Einzelpulssignale ($c_M(t)/c_{M,0}$ vs. t) gemittelt, nach deren Aufnahme ein Gesamtumsatz von 3 % erzielt wurde. Die Monomerkonzentration hat also während der Messung dieses Signals auf 97 % ihres ursprünglichen Werts abgenommen. Der Umsatz pro Einzelpuls, jeweils innerhalb der ersten 150 ms nach dem Puls, beträgt dabei ca. 0.008 %.

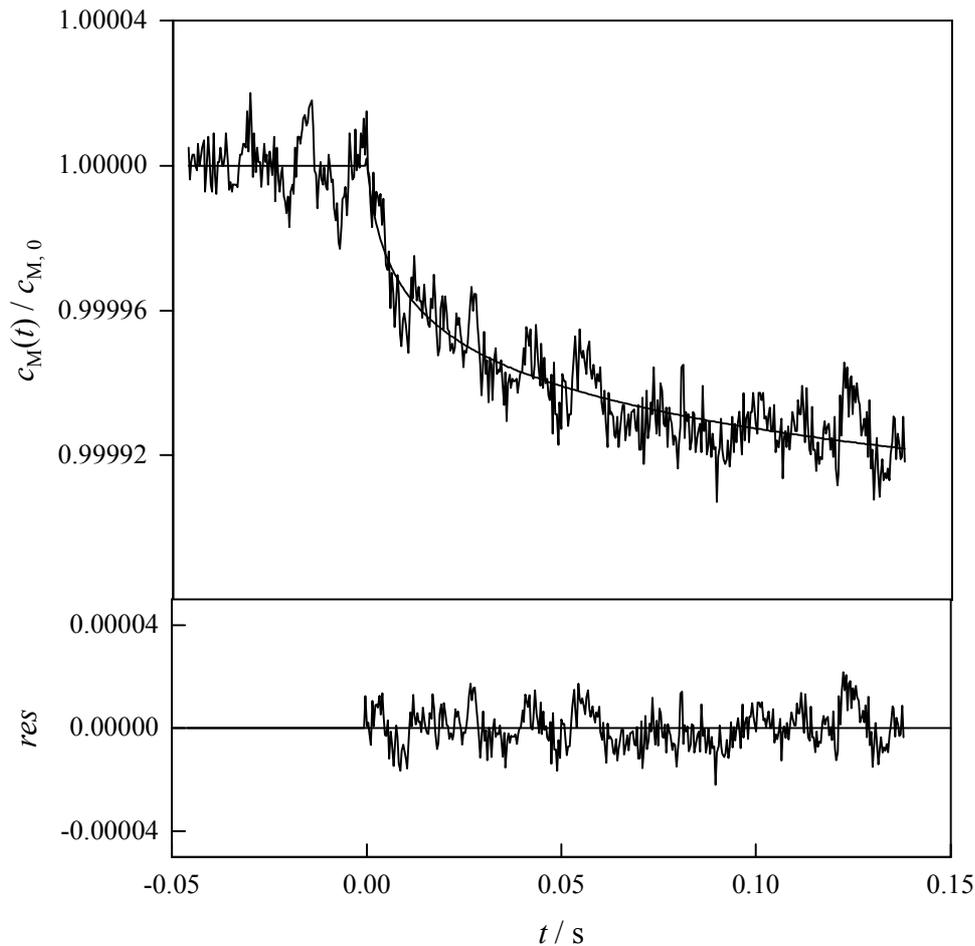


Abb. 10.12: Änderung der relativen Monomerkonzentration $c_M(t)/c_{M,0}$ (nach Auftreffen eines Laserpulses zur Zeit $t = 0$) während einer Styrol-Polymerisation in Substanz bei 2200 bar, 80 °C und einem Gesamtumsatz von 3 %; die Kurve wurde aus der Addition von 160 Einzelpulssignalen erhalten; unteres Bild: Residuen (res)-Plot zur Illustration der Abweichung zwischen gemessener und angepaßter Kurve.

Ein Fit der gemessenen $c_M(t)/c_{M,0}$ vs. t -Daten gemäß Gleichung 3.22 ergibt die gekoppelten Parameter k_t/k_p und $k_t \cdot c_{R,0}$. Dabei ist $c_{R,0}$ die Radikalkonzentration, die zum Zeitpunkt $t = 0$ durch einen Laserpuls und den hierbei induzierten DMPA-Zerfall erzeugt wird. Es sei darauf hingewiesen, daß der Wert für $c_{R,0}$ mit dem Umsatz leicht abnimmt, da sich die Initiatorkonzentration im Verlauf der Reaktion vermindert. Die durch den ersten Laserpuls erzeugte Primärradikalkonzentration wird daher mit $c_{R,00}$ bezeichnet (siehe unten). Die Abweichung zwischen dem Fit und den experimentellen Daten ist durch den Residuen-Plot im unteren Teil von Abbildung 10.12 verdeutlicht. Es handelt sich dabei um eine rein statistische Streuung. In Gleichung 3.22 wird der Parameter k_t als kettenlängenunabhängig angenommen. Tatsächlich

findet beim SP-PLP-Experiment die Terminierungsreaktion zwischen zwei Radikalen statt, die einander in ihrer Größe relativ ähnlich sind. Daher müßte eigentlich ein Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient $k_t(i,i)$ mit der zur Zeit t proportionalen Kettenlänge i zur Anpassung der Meßsignale verwendet werden. Allerdings zeigt der Residuen-Plot, daß bereits ein kettenlängenunabhängiges k_t die experimentellen Daten sehr gut wiedergibt und somit im vorliegenden Fall zur Beschreibung der Terminierungskinetik ausreicht.

Während einer SP-PLP-Messung bei konstantem p und T werden im Verlauf der Polymerisation mehrere Serien von $c_M(t)/c_{M,0}$ vs. t -Kurven aufgenommen, von denen jede aus der Addition von ca. 160 bis 200 Einzelsignalen stammt und jeweils einen k_t/k_p -Wert ergibt. Man erhält so für jede p - T -Meßbedingung k_t/k_p für mehrere (mittlere) Umsätze. In Abbildung 10.13 sind k_t/k_p -Werte gegen den Umsatz aufgetragen, die aus dem Fit von Umsatz-Zeit-Kurven für Polymerisationen bei 2200 bar und 60 (offene Kreise) bzw. 100 °C (gefüllte Kreise) erhalten wurden.

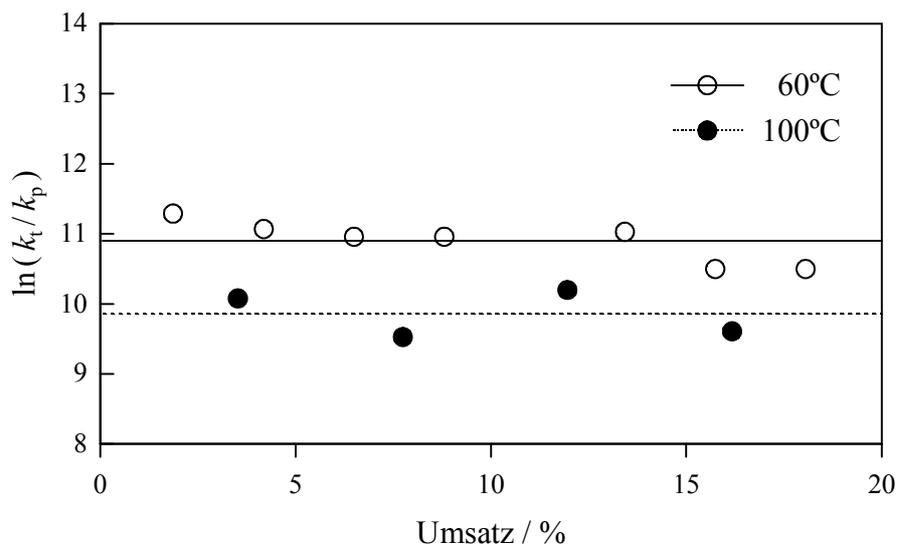


Abb. 10.13: Gekoppelter Parameter k_t/k_p für Substanz-Polymerisationen von Styrol bei 2200 bar und 60 °C (offene Kreise) bzw. 100 °C (geschlossene Kreise) als Funktion des Monomerumsatzes; der jeweilige Wert an der x-Achse bezieht sich auf den mittleren Umsatz, der während der Detektion eines auswertbaren Meßsignals (durch Addition einer großen Zahl von Einzelpulssignalen) erzielt wurde.

Es wird unmittelbar deutlich, daß bei beiden Temperaturen bis zu einem Monomerumsatz von 20 % keine Änderung von k_t/k_p mit dem Umsatz bzw. dem Polymergehalt zu beobachten ist. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit Ergebnissen aus chemisch und photochemisch

initiierten Substanz-Polymerisationen von Styrol [2] und mit Beobachtungen für Styrol-Polymerisationen in CO₂ im Rahmen der vorliegenden Arbeit (siehe Abschnitt 10.2). Werte für k_t/k_p werden daher aus dem arithmetischen Mittel der k_t/k_p vs. Umsatz-Daten im Bereich von 0 bis 20 % erhalten. Außerdem ist trotz einer Streuung der Datenpunkte von ± 40 % um ihren Mittelwert eine Verringerung von k_t/k_p mit steigender Temperatur deutlich zu erkennen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 10.8 zusammengestellt. Da der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient k_p von Styrol in Substanz aus PLP-SEC-Experimenten bekannt ist [1], kann aus den Daten direkt k_t bestimmt werden. Der k_t -Wert bezieht sich auf einen begrenzten Kettenlängenbereich, wobei die maximale Kettenlänge durch die Beobachtungszeit bestimmt ist. Charakteristisch für das SP-PLP-Experiment ist, daß vorwiegend Radikale etwa gleicher Kettenlänge terminieren. Die Werte für k_p aus der Literatur und die Ergebnisse für dieses mittlere k_t sind in der vierten und fünften Spalte von Tabelle 10.8 aufgeführt. In der letzten Spalte ist die relative Abweichung von Literaturdaten [2] angegeben. Diese Abweichung ist mit 30 bis 40 % relativ groß, auf sie wird im weiteren Verlauf noch näher eingegangen.

$\Theta / ^\circ\text{C}$	p / bar	$\ln(k_t/k_p)$	$\ln(k_p/\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1})$	$\ln(k_t/\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1})$	$\Delta k_t / \%$
60	2200	10.89	6.816	17.71	42.0
80	2200	10.27	7.368	17.64	31.8
100	2200	9.855	7.875	17.73	32.7
80	1800	10.66	7.230	17.89	32.7
80	2650	9.878	7.552	17.43	32.9

Tab. 10.8: Ergebnisse der SP-PLP-Experimente von Styrol-Homopolymerisationen in Substanz: Temperatur Θ , Druck p , $\ln(k_t/k_p)$, $\ln k_p$ [1], $\ln k_t$ und relativer Fehler von k_t im Vergleich zu Literaturdaten: $\Delta k_t = (k_{t, \text{SP-PLP}} - k_{t, \text{Lit}})/k_{t, \text{Lit}}$ ($k_{t, \text{Lit}}$ aus [2])

10.3.2 Temperatur- und Druckabhängigkeit von k_t

Die in Tabelle 10.8 gezeigten k_t -Werte machen deutlich, daß k_t nahezu insensitive gegen die Temperatur ist, während es mit steigendem Druck deutlich abnimmt. In Abbildung 10.14 ist eine Arrhenius-Auftragung für k_t bei 2200 bar gezeigt. Die Literaturdaten für k_t [2] sind als

gestrichelte Linie dargestellt. Gemäß $\partial (\ln k_t) / \partial T^{-1} = -E_A / R$ ergibt sich für die mit der SP-PLP-Methode bestimmten k_t -Werte eine Aktivierungsenergie von $E_A(k_t) = (0.4 \pm 8.0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sie ist einem Wert von $E_A(k_t) = (4.3 \pm 4.0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, wie er mit einem Ausdruck für $k_t(p, T)$ für chemisch und photochemisch mit AIBN initiierte Styrol-Polymerisationen bei 2200 bar berechnet wird [2], sehr ähnlich. Wie aus Abbildung 10.14 hervorgeht, stimmen die Temperaturabhängigkeiten der Literaturdaten (gestrichelte Linie) und der hier bestimmten k_t -Werte überein, es wird aber ein allerdings ein deutlicher Unterschied (bis 40 %) in den Absolutwerten gefunden (siehe auch letzte Spalte in Tabelle 10.8). Auf diese Beobachtung wird später noch näher eingegangen.

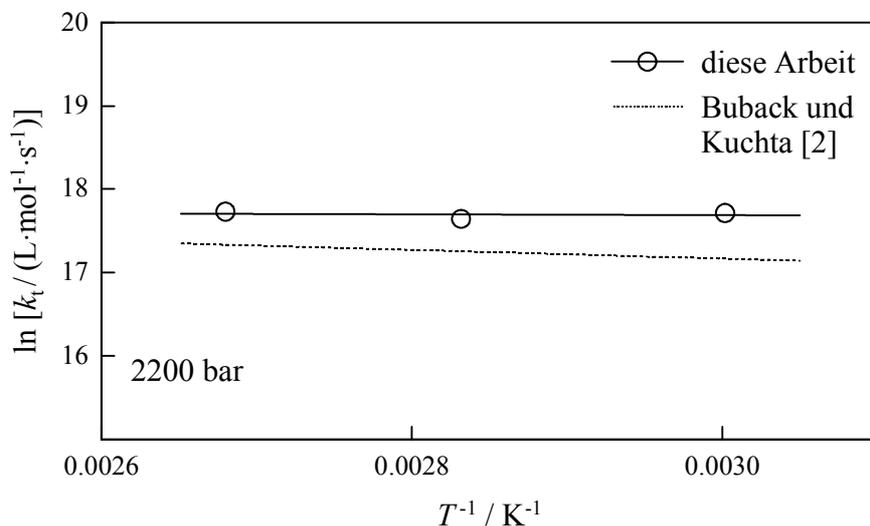


Abb. 10.14: Arrhenius-Auftragung von k_t für Substanz-Polymerisationen von Styrol bei 2200 bar und 60-100 °C; gestrichelte Linie: k_t -Daten aus PS-PLP-Experimenten und chemisch initiierten Polymerisationen [2];

Die Druckabhängigkeit von k_t bei 80 °C ist in Abbildung 10.15 gezeigt. Mit $\partial (\ln k_t) / \partial p = -\Delta V^\ddagger / (R \cdot T)$ berechnet man aus der Steigung der eingezeichneten Geraden ein Aktivierungsvolumen für k_t von $\Delta V^\ddagger(k_t) = -(16 \pm 6) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Die gestrichelte Linie gibt den Verlauf der Literaturdaten [2] wieder. Für letztere erhält man ein Aktivierungsvolumen von $\Delta V^\ddagger(k_t) = -(15 \pm 3) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, so daß auch hier eine gute Übereinstimmung der $\Delta V^\ddagger(k_t)$ -Werte vorliegt, zumal die Werte mit zwei völlig unabhängigen Meßmethoden erhalten wurden. Die Absolutwerte der Geschwindigkeitskoeffizienten unterscheiden sich allerdings ebenso wie bei der Temperaturabhängigkeit signifikant.

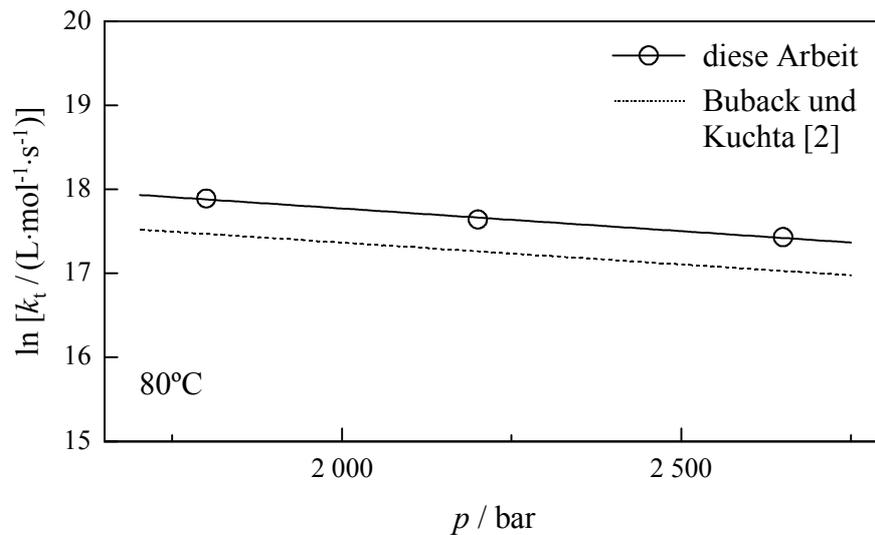


Abb. 10.15: Druckabhängigkeit von k_t für Styrol-Polymerisationen bei 80 °C und Drücken von 1800 bis 2650 bar; gestrichelte Linie: Literaturdaten aus PS-PLP-Experimenten und chemisch initiierten Polymerisationen [2]

10.3.3 Einfluß der Reglerkonzentration auf k_t

Um zu überprüfen, ob ein Einfluß der Kettenlängenabhängigkeit auf k_t in den Signalen der SP-PLP-Messungen beobachtbar ist, wurden einige Messungen in Gegenwart des Übertragungsreagenz CBr_4 durchgeführt. Dieser Regler begrenzt die Molmassen der entstehenden Polymere, was nach den Gleichungen 10.5 und 10.6 zu einer Erhöhung von k_t führen sollte.

Messungen unter Zugabe des Reglers wurden bei 80 °C, 2200 bar und zwei verschiedenen CBr_4 -Konzentrationen ($2.5 \cdot 10^{-6}$ und $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) durchgeführt. In Abbildung 10.16 sind die Ergebnisse in Form einer Auftragung von $\ln (k_t/k_p)$ gegen den Monomerumsatz gezeigt.

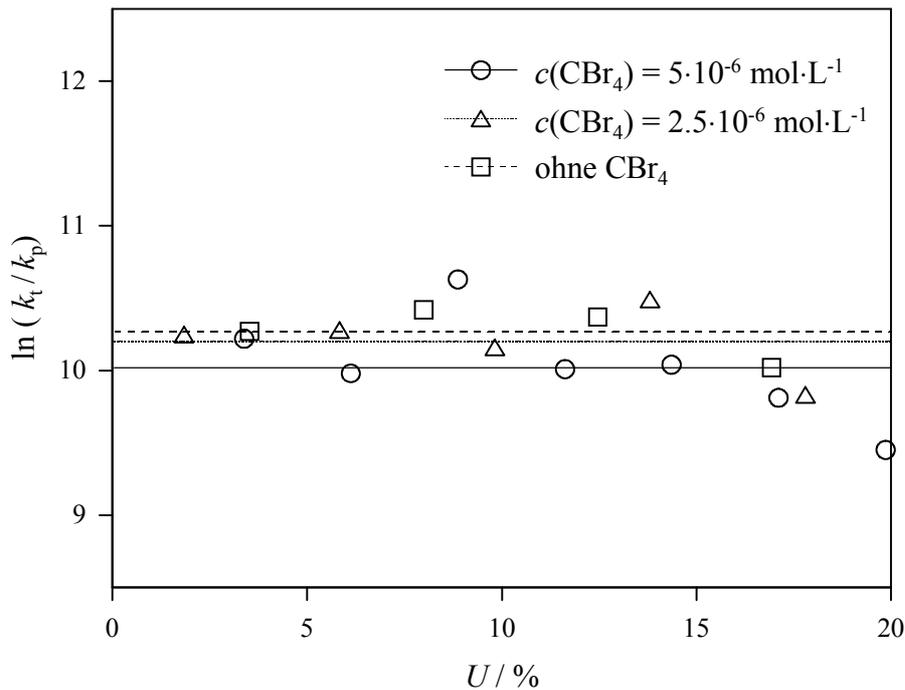


Abb. 10.16: Auftragung von $\ln(k_t/k_p)$ gegen den Umsatz für SP-PLP-Messungen von Styrol bei 80 °C, 2200 bar und unterschiedlichen CBr_4 -Konzentrationen

Innerhalb der Streuung der Daten ist kein Einfluß des CBr_4 auf k_t/k_p zu erkennen. Das liegt einerseits daran, daß die Qualität der Meßsignale nicht ausreicht, um sehr feine Effekte auf k_t zu detektieren. Andererseits kann die CBr_4 -Konzentration nicht beliebig erhöht werden, weil dann die Signalqualität weiter abnimmt und durch eine große Streuung in den $\ln(k_t/k_p)$ -Daten in Abhängigkeit von U die Bestimmung eines k_t -Wertes stark erschwert wird. Simulationsrechnungen mit dem Programm PREDICI[®] haben ergeben, daß man sehr hohe Konzentrationen von CBr_4 wählen müßte, um mit der SP-PLP-Technik eine Kettenlängenabhängigkeit von k_t abschätzen zu können [65]. Aus der Tatsache, daß kein Einfluß des CBr_4 auf die kinetischen Koeffizienten festgestellt werden kann, darf nicht gefolgert werden, daß keine Kettenlängenabhängigkeit von k_t existiert, da die Simulation z.B. des Einflusses der Initiatorkonzentration auf k_t ohne die Zugrundelegung eines kettenlängenabhängigen k_t -Wertes nicht möglich ist [65].

10.3.4 Einfluß der Initiatorkonzentration auf k_t

Die Abbildungen 10.14 und 10.15 zur Temperatur- und Druckabhängigkeit von k_t sowie die relative Abweichung der k_t -Werte von $k_{t, \text{Lit}}$ (siehe letzte Spalte von Tabelle 10.8) zeigen, daß die mit der SP-PLP-Methode erhaltenen k_t -Werte systematisch über den Literaturwerten lie-

gen. Ein Vergleich der experimentellen Bedingungen zeigt, daß Buback und Kuchta [2] zwar auch photochemisch initiierte Polymerisationen zur k_t -Bestimmung durchgeführt haben, allerdings wurde ein anderer Typ von Initiator (AIBN) verwendet und mit einer relativ niedrigen Laserenergie gearbeitet. Es ist, was zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse sehr wichtig wäre, leider nicht möglich, auch bei der SP-PLP-Methode AIBN als Initiator zu nutzen. Bei den hohen Temperaturen, die nötig sind, um ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis im Meßsignal zu erhalten, findet schon ein deutlicher thermischer Zerfall von AIBN statt, der dem photochemischen Initiierungsprozeß überlagert ist und der die Auswertung unmöglich macht. Es ist durchaus denkbar, daß die Unterschiede in den k_t -Werten aus der Verwendung unterschiedlicher Arten und Konzentrationen von Initiatoren und unterschiedlicher pro Laserpuls erzeugter Radikalkonzentrationen resultieren. Insbesondere könnte der Anteil wachstumsfähiger Radikale, die im Initiierungsschritt gebildet werden, unterschiedlich sein. Solche Prozesse können in dem kinetischen Schema, auf dem die Auswertung basiert, nicht berücksichtigt werden. Um diese Vermutung zu belegen, wurden zusätzlich SP-PLP-Experimente mit Styrol bei 80 °C, 2200 bar und einer höheren Einwaagekonzentration des Initiators DMPA durchgeführt. Dabei erhöhte sich auch die primäre Radikalkonzentration auf $c_{R,00} = 2.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Der entsprechende Wert für die bisher gezeigten SP-PLP-Experimente lag bei $c_{R,00} = 9.6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, während er für die Experimente in der Literatur noch niedriger war ($c_{R,00}$ wird mit der Initiator-Einwaagekonzentration, der Laserenergie, dem Absorptionskoeffizienten von DMPA bei der Laserwellenlänge und der Initiatoreffektivität gemäß den Gleichungen 6.1 und 6.2 abgeschätzt). Überraschenderweise ergaben die Untersuchungen, daß der k_t -Wert von Styrol mit steigender Primärradikalkonzentration $c_{R,00}$ anwächst. Da bei den Experimenten von Buback und Kuchta [2] der $c_{R,00}$ -Wert unterhalb der hier verwendeten Konzentrationen lag, scheint es naheliegend, daß die niedrigeren k_t -Literaturwerte auch auf eine niedrigere Primärradikalkonzentration zurückzuführen sind. Leider ist es nicht möglich, bei SP-PLP-Experimenten mit Styrol den $c_{R,00}$ -Wert über eine verminderte Initiatorkonzentration auf Werte unterhalb von $9.6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ zu reduzieren, da dann die Signalintensität nicht mehr ausreichend ist.

Ein anderes Monomer, nämlich MA, läßt dagegen die Variation von $c_{R,00}$ in einem weiteren Bereich bei gleichbleibend guter Signalqualität innerhalb der SP-PLP-Experimente zu. Für dieses schnell wachsende Monomer sind Messungen auch bei sehr niedriger Radikalkonzentration möglich. Ergebnisse für k_t/k_p von MA bei 40 °C und 1000 bar, die von C. Kowollik [65] und C. Kurz [10] stammen, sind in Abbildung 10.17 in Form von $\ln k_t/k_p$ gegen $\ln c_{R,00}$

aufgetragen. Ebenfalls dargestellt sind die Daten aus SP-PLP-Experimenten mit Styrol bei 80 °C, 2200 bar und zwei verschiedenen $c_{R,00}$ -Werten.

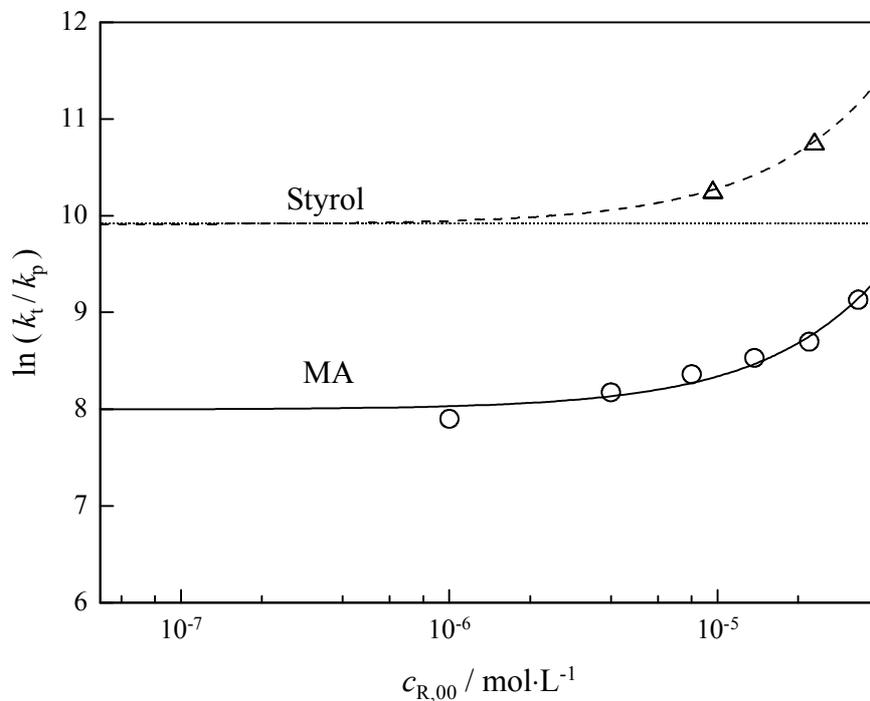


Abb. 10.17: $\ln k_t/k_p$ vs. $c_{R,00}$ -Daten aus SP-PLP-Experimenten mit DMPA als Initiator; O: MA, 40 °C, 1000 bar; Δ : Styrol, 80 °C, 2200 bar; die gepunktete Linie repräsentiert $\ln k_t/k_p$ von Styrol bei 80 °C und 2200 bar aus chemisch initiierten Polymerisationen mit AIBN.

Auch für MA ist ein klarer Anstieg von k_t/k_p (und damit von k_t) mit $c_{R,00}$ zu erkennen. Ein linearer Fit der $\ln(k_t/k_p)$ vs. $c_{R,00}$ -Daten ergibt den gekrümmten Verlauf der durchgezogenen Linie in der Auftragung von $\ln(k_t/k_p)$ gegen $\ln c_{R,00}$. Wenn man annimmt, daß die Änderung in k_t von MA ausschließlich durch eine Änderung der DMPA-Konzentration zustandekommt, kann man die an die MA-Daten angepaßte Kurve in Richtung der y-Achse bis auf Höhe der Styrol-Werte verschieben. Die sich ergebende gestrichelte Linie beschreibt den Verlauf der Datenpunkte sehr gut, und die Extrapolation auf eine verschwindend geringe Primärradikalkonzentration gibt auch den Literaturwert für k_t/k_p von Styrol bei 80 °C und 2200 bar gut wieder (gepunktete Linie, [2]), der bei einer sehr niedrigen Radikalkonzentration erhalten wurde. Diese gute Übereinstimmung der Extrapolation mit dem gemessenen Wert läßt den Schluß zu,

daß die mit der SP-PLP-Technik bestimmten k_t -Werte von Styrol nicht im Widerspruch zu den Literaturdaten stehen.

10.3.5 Diskussion

Aus den Abschnitten 10.3.2 und 10.3.3 geht hervor, daß sich eine Abweichung der über die SP-PLP-Technik erhaltenen k_t -Werte von Styrol um ca. 30 bis 40 % gegenüber Literaturdaten auf Variationen in der Primärradikalkonzentration zurückführen läßt. Insbesondere ist die Frage zu klären, warum k_t mit der Primärradikalkonzentration $c_{R,00}$ ansteigt. Hinzu kommt eine bemerkenswerte Beobachtung von C. Kurz im Zusammenhang mit SP-PLP-Experimenten von MA und DA [10], daß der pro Puls erzielte Monomerumsatz mit steigendem $c_{R,00}$ abnimmt. Die Erklärung, die zum gegenwärtigen Zeitpunkt für diesen Effekt gegeben werden kann, basiert auf Ergebnissen von Fischer et al. [67], die den photochemisch induzierten Zerfall von DMPA untersucht haben. Sie konnten zeigen, daß sich die beiden beim Zerfall von DMPA entstehenden Primärradikale $\text{PhCO}\cdot$ und $\text{Ph}(\text{OCH}_3)_2\text{C}\cdot$ in ihrem Reaktionsverhalten gegenüber dem Monomeren signifikant unterscheiden. Der Initiator DMPA und die beiden Radikalfragmente sind im folgenden Schema dargestellt:

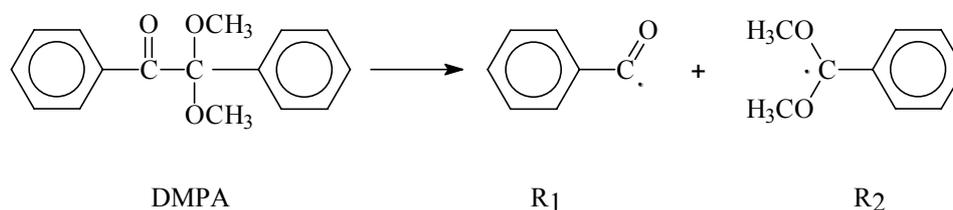


Abb. 10.18: DMPA und primäre Reaktionsprodukte R_1 und R_2 beim photochemischen Zerfall des Initiators

Das α,α -Dimethoxybenzyl-Radikal R_2 spielt ausschließlich für die Terminierungsreaktion eine Rolle, startet aber kein Kettenwachstum. Ein Anstieg der Initiatorkonzentration bewirkt somit eine Erhöhung der Konzentration des vorwiegend terminierenden (inhibierenden) Radikals R_2 . Die hohe Terminierungseffektivität von R_2 resultiert in einem scheinbaren Anstieg von k_t . Daher beruht die beobachtete Erhöhung der Terminierungsgeschwindigkeit auf der Anwendung eines unvollständigen kinetischen Schemas, welches die Entstehung eines nur inhibierend wirkenden Primärradikals nicht berücksichtigt. Der durch die horizontale gepunktete Linie in Abbildung 11.17 repräsentierte Literaturwert für k_t [2], der aus Polymerisa-

tionen mit AIBN als Initiator stammt, ist unbeeinflusst von der Bildung zweier Arten von Primärradikalen, von denen eines nicht wachstumsfähig ist, da AIBN symmetrisch zerfällt.

Der obige Erklärungsansatz steht im Einklang mit sämtlichen experimentellen Beobachtungen zu SP-PLP-Experimenten mit DMPA als Initiator. Außerdem konnten Simulationsrechnungen mit dem Programmpaket PREDICI[®] unter Implementation eines Reaktionsschemas, welches die unterschiedlichen Reaktionsmöglichkeiten der primären Radikalfragmente R_1 und R_2 berücksichtigt, die obige Argumentation stützen. Die Rechnungen erlauben zusätzlich eine Abschätzung der Kettenlängenabhängigkeit des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten und des k_t -Wertes bei verschwindend geringer Primärradikalkonzentration $c_{R,00}$. Auf die Ergebnisse dieser Simulationen soll jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen werden. Genaueres findet sich in der Dissertation von C. Kowollik [65].

Abschließend ist festzuhalten, daß die mit der SP-PLP-Methode bestimmten k_t -Werte für Styrol-Homopolymerisationen in Substanz nach Extrapolation auf niedrige $c_{R,00}$ -Konzentrationen sehr gut mit k_t -Daten übereinstimmen, die aus chemisch initiierten und PS-PLP-Experimenten stammen. Man kann daher für Substanz-Polymerisationen den Grenzwert von k_t zu niedrigem $c_{R,00}$ als „kettenlängen-gemittelten“ bimolekularen Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten auffassen. Aufgrund der bei Berücksichtigung des Einflusses der Primärradikalkonzentration gefundenen guten Übereinstimmung von Daten der vorliegenden Arbeit mit Literaturdaten [2] wird vorgeschlagen, daß zur Berechnung von k_t -Werten für Styrol in Abhängigkeit von Druck und Temperatur der folgende, in der Literatur [2] angegebene Ausdruck verwendet wird. Er wurde aus chemisch initiierten und PS-PLP-Experimenten erhalten:

$$\ln\left[\frac{k_t(p,T)}{\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}\right] = 20.785 - 1.050 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{p}{\text{bar}} + 5.2 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{p^2}{\text{bar}^2} - \frac{753}{T/\text{K}} + \frac{0.1060}{T/\text{K}} \cdot \frac{p}{\text{bar}} \quad (10.7)$$

Der Ausdruck wurde aus der Anpassung an eine große Anzahl von experimentellen Daten in einem weiten Zustandsbereich erhalten und ist auch in guter Übereinstimmung mit anderen Literaturdaten. Näheres dazu findet sich unter anderem in der Dissertation von F.-D. Kuchta [28].

10.4 Literatur Kapitel 10

- [1] M. Buback, F.-D. Kuchta, *Macromol. Chem. Phys.*, **196** (1995) 1887
- [2] M. Buback, F.-D. Kuchta, *Macromol. Chem. Phys.*, **198** (1997) 1455
- [3] M. Buback, R.G. Gilbert, R.A. Hutchinson, B. Klumperman, F.-D. Kuchta, B.G. Manders, K.F. O'Driscoll, G.T. Russell, J. Schweer, *J. Macromol. Chem. Phys.*, **196** (1995) 3267
- [4] K.F. O'Driscoll, M.J. Monteiro, B. Klumperman, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **35** (1997) 515
- [5] M.D. Zammit, T.P. Davis, G.D. Willet, K.F. O'Driscoll, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **35** (1997) 2311
- [6] O.F. Olaj, I. Schnöll-Bitai, *Monatshefte für Chemie*, **130** (1999) 731
- [7] A.M. van Herk, B.G. Manders, D.A. Canelas, M.A. Quadir, J.M. DeSimone, *Macromolecules*, **30** (1997) 4780
- [8] S. Beuermann, M. Buback, C. Isemer, A. Wahl, *Macromol. Rapid Commun.*, **20** (1999) 26
- [9] S. Beuermann, *Laserinduzierte radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat in Substanz und in Lösung in einem weiten Zustandsbereich*, Cuvillier Verlag, Göttingen 1994
- [10] C. Kurz, *Laserinduzierte radikalische Polymerisation von Methylacrylat und Dodecylacrylat in einem weiten Zustandsbereich*, Graphikum Verlag, Göttingen 1995
- [11] M. Buback, R.G. Gilbert, G.T. Russell, D.J.T. Hill, G. Moad, K.F. O'Driscoll, J. Shen, M.A. Winnik, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.*, **30** (1992) 851
- [12] O.F. Olaj, I. Schnöll-Bitai, *Eur. Polym. J.*, **25** (1989) 635
- [13] T.P. Davis, K.F. O'Driscoll, M.C. Piton, M.A. Winnik, *Macromolecules*, **23** (1990) 2113
- [14] S. Beuermann, M. Buback, G.T. Russell, *Macromol. Rapid Commun.*, **15** (1994) 351

- [15] R.A. Hutchinson, D.A. Paquet, Jr., J.H. McMinn, S. Beuermann, R.E. Fuller, C. Jackson, *5th International Workshop on Polymer Reaction Engineering, DECHEMA Monographs*, **131**, VCH Verlag (1995) 467
- [16] M. Buback, U. Geers, C.H. Kurz, J. Heyne, *Macromol. Chem. Phys.*, **198** (1997) 3451
- [17] R.A. Hutchinson, S. Beuermann, D.A. Paquet, Jr., J.H. McMinn, C. Jackson, *Macromolecules*, **31** (1998) 1542
- [18] R.A. Lyons, J. Hutovic, M.C. Piton, D.I. Christie, P.A. Clay, B.G. Manders, S.H. Cable, R.G. Gilbert, *Macromolecules*, **29** (1996) 1918
- [19] S. Beuermann, D.A. Paquet, Jr., J.H. McMinn, R.A. Hutchinson, *Macromolecules*, **29** (1996) 4206
- [20] B.G. Manders, *Ph.D. Thesis*, Eindhoven 1997
- [21] M. Buback, C.H. Kurz, C. Schmaltz, *Macromol. Chem. Phys.*, **199** (1998) 1721
- [22] S. Beuermann, M. Buback, C. Schmaltz, *Macromolecules*, **31** (1998) 8069
- [23] M.J. Devon, A. Rudin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24** (1986) 2191
- [24] A.M. van Herk, CONTOUR (v1.7)
- [25] S. Beuermann, M. Buback, T.P. Davis, R.G. Gilbert, R.A. Hutchinson, O.F. Olaj, G.T. Russell, J. Schweer, A.M. van Herk, *Macromol. Chem. Phys.*, **198** (1997) 1545
- [26] S. Beuermann, M. Buback, C. Schmaltz, F.-D. Kuchta, *Macromol. Chem. Phys.*, **199** (1998) 1209
- [27] R.A. Hutchinson, J.H. McMinn, D.A. Paquet, Jr., S. Beuermann, *unveröffentlichte Ergebnisse*
- [28] F.-D. Kuchta, *Thermische und laserinduzierte radikalische Polymerisation von Styrol bis zu hohen Drücken, Temperaturen und Umsätzen*, Cuvillier Verlag, Göttingen 1996
- [29] C. Isemer, *mündliche Mitteilung*
- [30] M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel 1993

- [31] B.R. Morrison, M.C. Piton, M.A. Winnik, R.G. Gilbert, D.H. Napper, *Macromolecules*, **26** (1993) 4368
- [32] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Z. Phys. Chem. N. F.*, **47** (1965) 286; **48** (1966) 35; **48** (1966) 51
- [33] M. Kamachi, *Adv. Polym. Sci.*, **38** (1981) 55
- [34] W.K. Czerwinski, *Macromol. Chem., Theory Simul.*, **2**(1993) 577
- [35] C. Schmaltz, *Radikalische Polymerisation von Butylacrylat in fluidem Kohlendioxid bis zu hohem Druck*, Klaus Bielefeld Verlag, Göttingen 1998
- [36] H.G. Elias, *Makromoleküle*, Hüthig & Wepf Verlag, Basel 1990
- [37] F. Rindfleisch, T.P. DiNoia, M.A. McHugh, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 15581
- [38] M.A. McHugh, V.J. Krukonis, „*Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*“, 2nd Edition, Butterworths Publishers, Stoneham 1993
- [39] S. Angus, B. Armstrong, K.M. DeRenck, „*International Thermodynamic Tables of the Fluid State Carbon Dioxide*“, Pergamon Press, Oxford 1976
- [40] M.A. Quadir, R. Snook, R.G. Gilbert, J.M. DeSimone, *Macromolecules*, **30** (1997) 6015
- [41] M. Buback, B. Huckestein, F.-D. Kuchta, G.T. Russell, E. Schmid, *Macromol. Chem. Phys.*, **195** (1994) 2117
- [42] Z. Guan, J.R. Combes, Y.Z. Menceloglu, J.M. DeSimone, *Macromolecules*, **26** (1993) 2993
- [43] S. Beuermann, M. Buback, C. Schmaltz, *Ind. Chem. Res.*, **38** (1999) 3338
- [44] A.M. North, G.A. Reed, *Trans. Faraday Soc.*, **57** (1961) 859
- [45] J.P. Fischer, G. Mücke, G.V. Schulz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **73** (1969) 154
- [46] M. Buback, *Makromol. Chem.*, **191** (1990) 1575
- [47] G.T. Russell, *Macromol. Theory Simul.*, **4** (1995) 497
- [48] H.K. Mahabadi, K.F. O'Driscoll, *Macromolecules*, **10** (1977) 55

- [49] J. Dionisio, H.K. Mahabadi, K.F. O'Driscoll, E. Abuin, E.A. Lisse, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17** (1979) 1891
- [50] K. Horie, I. Mita, *Macromolecules*, **11** (1978) 1175
- [51] K. Horie, I. Mita, *Macromolecules*, **14** (1981) 1428
- [52] R.C. Hayward, W.W. Graessley, *Macromolecules*, **32** (1999) 3502
- [53] Y. Ogo, T. Kyotani, *Makromol. Chem.*, **179** (1978) 2407
- [54] K. Stephan, K. Lucas, *Viscosity of Dense Fluids*, Plenum, New York 1979
- [55] R.C. Weast, M.J. Astle, W.H. Beyer (eds.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 65th ed., CRC Press, Boca Raton 1984
- [56] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Polling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4th Edition, McGraw-Hill, Inc. 1987
- [57] J. Bandrup, E.H. Immergut, eds., *Polymer Handbook*, 3. Auflage, New York 1989
- [58] G. Moad, D.H. Solomon, *The Chemistry of Free Radical Polymerization*, 1st Edition, Pergamon Press 1995
- [59] M. Buback, M. Busch, C. Kowollik, *in Vorbereitung*
- [60] H.K. Mahabadi, *Macromolecules*, **18** (1985) 1319
- [61] O.F. Olaj, G. Zifferer, G. Gleixner, *Macromolecules*, **20** (1987) 839
- [62] A.P. Khokhlov, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **2** (1981) 633
- [63] G.T. Russell, R.G. Gilbert, D.H. Napper, *Macromolecules*, **25** (1992) 2459
- [64] G.T. Russell, *Macromol. Theory Simul.*, **4** (1995) 519
- [65] C. Kowollik, *Free-Radical Bulk Polymerization Kinetics of Acrylate and Methacrylate Monomers studied by Pulsed Laser Techniques*, Göttingen 1999
- [66] M. Buback, C. Kowollik, *Macromolecules*, **31** (1998) 3211
- [67] H. Fischer, R. Baer, R. Hany, I. Verhoolen, M. Walbiner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2** (1990) 787