

12 Modellierung von Molmassenverteilungen

Zur Modellierung von Polymerisationsreaktionen steht das kommerziell erhältliche Programmpaket PREDICI[®] [1,2] zur Verfügung. Es erlaubt die Simulation komplexer Reaktionssysteme mit Hilfe eines Personal Computers. Eine nähere Beschreibung der mathematischen Methoden zur Berechnung der Molmassenverteilungen der polymeren Spezies findet sich in der Literatur [1].

Die Simulation von Molmassenverteilungen (MWDs) mit PREDICI[®] erfordert die Implementierung eines Reaktionsschemas sowie die Vorgabe der kinetischen Koeffizienten und der Startkonzentrationen der beteiligten Spezies. Mit der Modellierung experimentell erhaltener MWDs kann daher ein zugrundegelegtes kinetisches Schema auf seine Anwendbarkeit getestet werden, und experimentell nicht zugängliche Parameter können abgeschätzt werden. Hierfür bieten sich unter anderem Molmassenverteilungen aus PLP-SEC-Experimenten an (siehe Kapitel 12.1). Für die technische Anwendung interessanter ist die Vorhersage von Polymereigenschaften, z.B. für Polymerisationen bis zu höheren Umsätzen unter Kontrolle der Molmassen der Polymere. Letzteres ist vor allem für Polymerisationen in CO₂ aufgrund der schlechten Löslichkeit von Polymeren hoher Molmassen sehr wichtig. Es liegt daher nahe, MWDs für Polymerisationen mit chemischer Initiierung unter Berücksichtigung von Übertragungsreaktionen auf ein Transferreagenz als Molmassenregler zu berechnen. Dazu können die aus der Simulation von PLP-SEC-Experimenten erhaltenen Modellparameter verwendet werden und der Einfluß von Reglerkonzentration und -effektivität auf die Form und Lage der berechneten MWD abgeschätzt werden. Die Ergebnisse dieser Simulationen werden in Kapitel 12.2 vorgestellt.

12.1 Molmassenverteilungen aus PLP-SEC-Experimenten

Mit dem Programmpaket PREDICI[®] konnten unter anderem bereits die aus PLP-SEC-Experimenten erhaltenen Molmassenverteilungen (MWDs) für Monomere wie Styrol in Substanz [3] und BA in Substanz [4] und CO₂ [5] simuliert werden. Es bietet sich daher an, auch MWDs aus Styrol/BA-Copolymerisationen zu modellieren.

Eine Schwierigkeit, die schon bei der Modellierung von MWDs aus Homopolymerisationsexperimenten auftritt, ist die Verfügbarkeit eines kinetischen Schemas, das alle relevanten Reaktionsschritte umfaßt. Die kinetischen Koeffizienten für sämtliche Teilschritte müssen

bekannt sein, da die Form der Molmassenverteilung aus PLP-SEC-Experimenten nicht nur von den Größen k_p und k_t und der Laserpulsfolgerate ν abhängt. Sie wird unter anderem vom Transfargeschwindigkeitskoeffizienten k_{tr} , von der pro Laserpuls erzeugten Startradikalkonzentration c_R^0 , von der Initiatoreffektivität Φ und vom Verhältnis der Terminierung durch Kombination zu Disproportionierung beeinflusst. Diese Größen können häufig nur abgeschätzt werden. Die Modellierung von Copolymerisationen ist gegenüber den Homopolymerisationen dadurch erschwert, daß ein Reaktionsschema unter Berücksichtigung einer sehr großen Anzahl verschiedener Spezies zu implementieren ist. Zudem muß ein Modell zur Beschreibung der Polymerisationskinetik zugrundegelegt werden. Wenn das „Penultimate“ Modell für $k_{p\text{ Copo}}$ und $k_{t\text{ Copo}}$ verwendet wird, ergeben sich beispielsweise 8 Wachstums- und 10 Terminierungsschritte. Die große Anzahl zu unterscheidender Geschwindigkeitskoeffizienten ließe sich zwar durch die Einschränkung auf das „Implizite Penultimate“ Modell für das Kettenwachstum und die Berücksichtigung von Terminierungsreaktionen zwischen „like radicals“ (siehe Kapitel 11) etwas einschränken. Bisher konnte allerdings in der Literatur kein experimenteller Beweis für die tatsächliche Existenz eines „Penultimate Unit“ Effektes und die Richtigkeit der Modelle erbracht werden. Es kommt hinzu, daß die Bestimmung verlässlicher s -Werte im Rahmen des „Penultimate“ Modells schwierig ist (siehe Kapitel 11) und die Auswirkungen von Fehlern in diesen Parametern auf die Form der Molmassenverteilung nicht bekannt sind. Zusätzliche Schwierigkeiten für die Copolymerisationen ergeben sich dadurch, daß Übertragungsreaktionen zum Styrol und zum BA nicht im gleichen Ausmaß stattfinden. Außerdem unterscheidet sich wahrscheinlich das Verhältnis der Terminierung durch Kombination zu Disproportionierung in den beiden Monomeren. Insgesamt kann eine zu große Zahl unbekannter Parameter bei der Modellierung dazu führen, daß sich physikalisch nicht sinnvolle Lösungen ergeben.

Es wird daher zunächst ein vereinfachtes Reaktionsschema verwendet, um aus den Anpassungen einen mittleren Transfargeschwindigkeitskoeffizienten k_{tr} , die Startradikalkonzentration c_R^0 , einen mittleren Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{t\text{ Copo}}$ und das Verhältnis aus Kombination zu Disproportionierung abschätzen zu können. Durch die Anwendung des einfachen Reaktionsschemas vermeidet man einerseits die Zugrundelegung eines bestimmten kinetischen Modells für Wachstum und Terminierung, so daß es nicht zur Beeinflussung der MWDs aufgrund eventuell fehlerbehafteter Modellparameter kommt. Andererseits kann überprüft werden, ob das vereinfachte Reaktionsschema zur Abschätzung bestimmter Größen oder Effekte ausreicht, so daß auf eine detailliertere Simulation, die mit größerem Rechenaufwand

verbunden wäre, verzichtet werden kann. Das vereinfachte Reaktionsschema wird schließlich erweitert, indem ein IPUE für die Wachstumsreaktion zugrundegelegt wird. Das erweiterte Modell ermöglicht die Simulation der MWDs unter Verwendung mittlerer Werte für k_{tr} und $k_{t\text{ Copo}}$ aus dem eingeschränkten Modell sowie unterschiedlicher r - und s -Werte für die Copolymerisation. Mit letzteren wird auf Basis des „Impliziten Penultimate“ Modells der Wert für $k_{p\text{ Copo}}$ berechnet. Über das erweiterte Reaktionsschema kann die Sensitivität der Form der Molmassenverteilung gegenüber einer Variation der s -Werte getestet werden.

Bei der Simulation werden die benötigten Geschwindigkeitskoeffizienten sowie die Startkonzentrationen der beteiligten Spezies berechnet oder aus Literaturdaten bzw. den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit abgeschätzt. Die abgeschätzten Geschwindigkeitskoeffizienten werden anschließend variiert, bis die Modellierung die Kurvenform der experimentellen Molmassenverteilung möglichst gut wiedergibt.

(A) Vereinfachtes Reaktionsschema

In dem reduzierten Reaktionsschema wird die Copolymerisation der Monomere Styrol (S) und BA (B) als Homopolymerisation einer Pseudospezies (SB) mit einer mittleren Molmasse, einer mittleren Dichte und einer mittleren Konzentration aufgefaßt. Diese Größen berechnen sich aus den entsprechenden Daten von Styrol und BA. Es wird von einer äquimolaren Mischung der Monomere ausgegangen, das Schema ist aber für andere Zusammensetzungen der Monomermischung erweiterbar. Neben Initiierung, Wachstum und Terminierung durch Kombination sowie Disproportionierung wird ein Reaktionsschritt für den Transfer zum „Monomeren“ SB berücksichtigt.

Obwohl die beim laserinduzierten Zerfall von DMPA entstehenden Initiatorfragmente eine unterschiedliche Wachstums- und Terminierungseffektivität aufweisen [6], die eigentlich im Mechanismus berücksichtigt werden müßte, hat sich gezeigt, daß die Simulation von MWDs aus PLP-SEC-Experimenten auch unter Verwendung eines einfachen Reaktionsschemas möglich ist (siehe z.B. [3,5]). Tabelle 12.1 zeigt eine Übersicht über die verwendeten Reaktionsschritte.

<i>Reaktionsschritt</i>	<i>Reaktionsgleichung</i>	<i>Koeffizient</i>
Initiierung	$\text{DMPA} + \text{SB} \longrightarrow \text{R}_1^\bullet$	k_i
Wachstum	$\text{R}_n^\bullet + \text{SB} \longrightarrow \text{R}_{n+1}^\bullet$	$k_{p \text{ Copo}}$
Terminierung, Kombination	$\text{R}_n^\bullet + \text{R}_m^\bullet \longrightarrow \text{P}_{n+m}$	k_{tc}
Terminierung, Disproportionierung	$\text{R}_n^\bullet + \text{R}_m^\bullet \longrightarrow \text{P}_n + \text{P}_m$	k_{td}
Transfer zum „Monomer“	$\text{R}_n^\bullet + \text{SB} \longrightarrow \text{P}_n + \text{R}_1^\bullet$	k_{tr}

Tab. 12.1: Vereinfachtes Reaktionsschema (A) zur Modellierung der MWDs von Styrol/BA-Copolymerisationen; aufgeführt sind die Reaktionsschritte und die zugehörigen Geschwindigkeitskoeffizienten; SB = Monomereinheit; R^\bullet = Radikal; P = „totes“ Polymer; n, m = Kettenlängen (weitere Erklärungen siehe Text)

Zur Simulation muß der Geschwindigkeitskoeffizient k_i für die Bildung eines wachstumsfähigen Radikals vorgegeben werden. Der Koeffizient k_i beeinflusst die entstehende Molmassenverteilung nicht, solange er mindestens so groß ist wie k_p [7]. Es wird daher $k_i = k_{p \text{ Copo}}$ gesetzt. Für den Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{p \text{ Copo}}$ der Copolymerisation wird der aus den PLP-SEC-Experimenten erhaltene Wert vorgegeben.

Der Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient k_t wird in den Modellierungen angepaßt. Neben dem Zahlenwert für k_t spielt der Abbruchmechanismus durch Kombination oder Disproportionierung eine Rolle für die Form der berechneten Verteilung. Er beeinflusst unter anderem das Höhenverhältnis des ersten und zweiten Maximums der MWD. Für das Verhältnis von Kombination zu Disproportionierung liegen für BA keine Literaturdaten vor. Von F.-D. Kuchta [3] konnten Molmassenverteilungen von Styrol unter Verwendung eines Quotienten von $k_{tc}/k_{td} = 7/1$ (z.B. [8]) erfolgreich modelliert werden. Dieses Verhältnis wird auch für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Simulationsrechnungen verwendet.

Für die Transferreaktion zum Monomeren wurde von Schmaltz [5] bei der Modellierung von MWDs für BA eine Transferkonstante $C_{tr} = 5 \cdot 10^{-4}$ abgeschätzt. Die Übertragungsreaktion auf das Monomere ist im Bereich niedriger Umsätze für Styrol von geringer Bedeutung und wurde bei der Simulation von MWDs für Styrol-Homopolymerisationen vernachlässigt [3].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden bei relativ hohen Temperaturen (bis 80 °C) experimentell erhaltene MWDs simuliert. Zur Berechnung dieser Verteilungen wird daher von einer Transferkonstante von $C_{tr} = 1 \cdot 10^{-3}$ ausgegangen und diese im Verlauf der Simulationen angepaßt. Diese Anpassung ist jedoch nur ungenau, weil die Reaktionsbedingungen für PLP-SEC-Experimente so gewählt werden müssen, daß die Transferreaktion bei den erhaltenen MWDs eine untergeordnete Rolle spielt. Wären die MWDs transferdominiert, würde die Bestimmung von k_p aus dem Wendepunkt der Verteilungen nicht gelingen.

Die Startradikalkonzentration c_1^0 , die ebenfalls als Parameter zur Berechnung der MWDs benötigt wird, läßt sich nach den Gleichungen 6.1 und 6.2 mit einer Initiatoreffektivität von $\Phi = 0.24$ [9] zu Werten zwischen ca. 2 und $4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bestimmen. Diese Werte sind aufgrund von Unsicherheiten in Φ [9,10,11] lediglich eine Abschätzung. Für die in diesem Kapitel vorgestellten Modellierungen wurde $c_1^0 = 2.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ verwendet.

(B) Erweitertes Reaktionsschema: „Implizites Penultimate“ Modell für $k_{p \text{ Copo}}$

In dem erweiterten Reaktionsschema werden die Monomere Styrol (S) und BA (B) unterschieden. Für die Geschwindigkeitskoeffizienten der Transfer- und Terminierungsreaktionen und für die übrigen Parameter werden, wenn nicht anders angegeben, die über Modell A erhaltenen Werte verwendet. Beim Kettenwachstum werden 4 Reaktionsschritte unterschieden, deren Geschwindigkeitskoeffizienten sich ebenso wie der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient $k_{p \text{ Copo}}$ nach dem „Impliziten Penultimate“ Modell berechnen. In Tabelle 12.2 sind die zu implementierenden Reaktionsschritte aufgeführt.

Bei $k_{p \text{ SSS}}$ und $k_{p \text{ BBB}}$ handelt es sich um die Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten der Homopolymerisationen von Styrol bzw. BA. Die Koeffizienten $\bar{k}_{p \text{ SS}}$, $\bar{k}_{p \text{ BB}}$, $k_{p \text{ SB}}$ und $k_{p \text{ BS}}$ sowie $k_{p \text{ Copo}}$ berechnen sich nach dem „Impliziten Penultimate“ Modell wie folgt:

$$\begin{aligned} \bar{k}_{p \text{ SS}} &= k_{p \text{ SSS}} \frac{r_S f_S + f_B}{r_S f_S + \frac{f_B}{S_S}} & k_{p \text{ SB}} &= \frac{\bar{k}_{p \text{ SS}}}{r_S} \\ \bar{k}_{p \text{ BB}} &= k_{p \text{ BBB}} \frac{r_B f_B + f_S}{r_B f_B + \frac{f_S}{S_B}} & k_{p \text{ BS}} &= \frac{\bar{k}_{p \text{ BB}}}{r_B} \\ k_{p \text{ Copo}} &= \frac{r_S f_S^2 + 2 f_S f_B + r_B f_B^2}{\frac{r_S f_S}{\bar{k}_{p \text{ SS}}} + \frac{r_B f_B}{\bar{k}_{p \text{ BB}}}} \end{aligned}$$

Dabei sind r_S und r_B die Copolymerisationsparameter, s_S und s_B die Radikalreaktivitäten und f_S und f_B die Stoffmengenanteile der Monomere in der Monomerausgangsmischung. Wenn nicht anders angegeben, wurde $r_S = 0.76$ und $r_B = 0.20$ (Substanz) bzw. $r_S = 0.93$ und $r_B = 0.25$ (CO₂) sowie $s_S = 1.26$ und $s_B = 0.02$ (Substanz und CO₂) verwendet (siehe auch Kapitel 9 und 11).

<i>Reaktionsschritt</i>	<i>Reaktionsgleichung</i>	<i>Koeffizient</i>
Initiierung	$\text{DMPA} + \text{S} \longrightarrow \text{RS}_1^\bullet$	$k_{p\text{ SSS}}$
	$\text{DMPA} + \text{B} \longrightarrow \text{RB}_1^\bullet$	$k_{p\text{ BBB}}$
Wachstum	$\text{RS}_n^\bullet + \text{S} \longrightarrow \text{RS}_{n+1}^\bullet$	$\bar{k}_{p\text{ SS}}$
	$\text{RB}_n^\bullet + \text{B} \longrightarrow \text{RB}_{n+1}^\bullet$	$\bar{k}_{p\text{ BB}}$
	$\text{RS}_n^\bullet + \text{B} \longrightarrow \text{RB}_{n+1}^\bullet$	$k_{p\text{ SB}}$
	$\text{RB}_n^\bullet + \text{S} \longrightarrow \text{RS}_{n+1}^\bullet$	$k_{p\text{ BS}}$
Terminierung (Kombination + Disproportionierung)	$\text{RS}_n^\bullet + \text{RS}_m^\bullet \longrightarrow \text{P}_{n+m}, \text{P}_n + \text{P}_m$	k_{tc}, k_{td}
	$\text{RB}_n^\bullet + \text{RB}_m^\bullet \longrightarrow \text{P}_{n+m}, \text{P}_n + \text{P}_m$	k_{tc}, k_{td}
	$\text{RS}_n^\bullet + \text{RB}_m^\bullet \longrightarrow \text{P}_{n+m}, \text{P}_n + \text{P}_m$	k_{tc}, k_{td}
Transfer zum Monomer	$\text{RS}_n^\bullet + \text{S} \longrightarrow \text{P}_n + \text{RS}_1^\bullet$	k_{tr}
	$\text{RB}_n^\bullet + \text{B} \longrightarrow \text{P}_n + \text{RB}_1^\bullet$	k_{tr}
	$\text{RS}_n^\bullet + \text{B} \longrightarrow \text{P}_n + \text{RB}_1^\bullet$	k_{tr}
	$\text{RB}_n^\bullet + \text{S} \longrightarrow \text{P}_n + \text{RS}_1^\bullet$	k_{tr}

Tab. 12.2: Erweitertes Reaktionsschema (B) zur Modellierung der MWDs von Styrol/BA-Copolymerisationen unter Berücksichtigung eines „Impliziten Penultimate Unit“ Effektes (IPUE) für die Wachstumskinetik; S = Styrol; B = BA; RS, RB = Polymerradikale mit letzter Einheit Styrol bzw. BA; P = „totes“ Polymer; n, m = Kettenlängen; Definition der Geschwindigkeitskoeffizienten siehe Text

Transferreaktionen zum Polymer werden nicht berücksichtigt, da sie bei geringen Umsätzen eine untergeordnete Rolle spielen dürften [12]. Die Simulationsrechnungen in diesem Kapitel wurden für 13 Pulse durchgeführt. Dies genügt, um eine pseudostationäre Polymerradikalverteilung zu erreichen. Um das unter nicht pseudostationären Bedingungen gebildete Polymer zu eliminieren, wird die Polymerverteilung nach dem 12. Puls verworfen und nur das anschließend während eines Pulses aus den Polymerradikalen neu entstehende Polymer berechnet. Dieses Verfahren hat sich bei der Simulation von Verteilungen aus PLP-SEC-Experimenten bewährt [7]. Die Rechnungen wurden mit einer Genauigkeit (relative Genauigkeit, mit der der in PREDICI® benutzte Integrator arbeitet, d.h. relative Toleranz der Lösung) von 0.1 durchgeführt. Es hat sich gezeigt, daß für diese Art von Modellierungen eine Genauigkeit zwischen 0.1 und 0.01 ausreichend ist [7,13]. Um die Verbreiterung der experimentell erhaltenen MWDs zu berücksichtigen und einen besseren Vergleich mit den berechneten Verteilungen zu ermöglichen, wurde in der Simulation für jede Kettenlänge eine Gaußverteilung angenommen. Bei der Simulation von PLP-Verteilungen ist eine Halbwertsbreite σ der Gaußverteilung von 0.1 bis 0.01 realistisch [7,14]. Für die Rechnungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde $\sigma = 0.04$ gewählt.

Copolymerisationen in Substanz, Modell A

Es wurden zunächst Simulationsrechnungen für Molmassenverteilungen durchgeführt, die aus Copolymerisationen von Styrol und BA in Substanz bei 300 bar und drei verschiedenen Temperaturen für eine äquimolare Mischung von Styrol und BA ($f_S = f_B$) stammen (siehe Abbildung 12.1). Dazu wurde das eingeschränkte Modell A verwendet, um zu testen, ob dieses bereits zu einer befriedigenden Anpassung der Meßkurven genügt. Die zur Modellierung verwendeten Parameter und Koeffizienten sind in Anhang C in Tabelle C.1 zusammengestellt.

Abbildung 12.1 zeigt die experimentell bestimmten (oben) und die aus der Modellierung erhaltenen MWDs (unten) für 40, 60 und 80 °C. Die Simulationen zeigen eine recht zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem Experiment, insbesondere die Kurven bei den niedrigen Temperaturen (40 und 60 °C) lassen sich gut anpassen. Leichte Abweichungen von den experimentellen Kurven, unter anderem im Höhenverhältnis des ersten und zweiten Maximums der simulierten Verteilungen, sind unter anderem auf eine Streuung der experimentellen MWDs zurückzuführen. Allerdings erkennt man auf der nieder- und hochmolekularen Seite der Verteilungen deutliche Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen MWDs, die bei der höchsten Temperatur von 80 °C besonders ausgeprägt sind. Derartige Ef-

fekte wurden bereits bei der Simulation von Molmassenverteilungen aus Homopolymerisationen beobachtet [3,5,14].

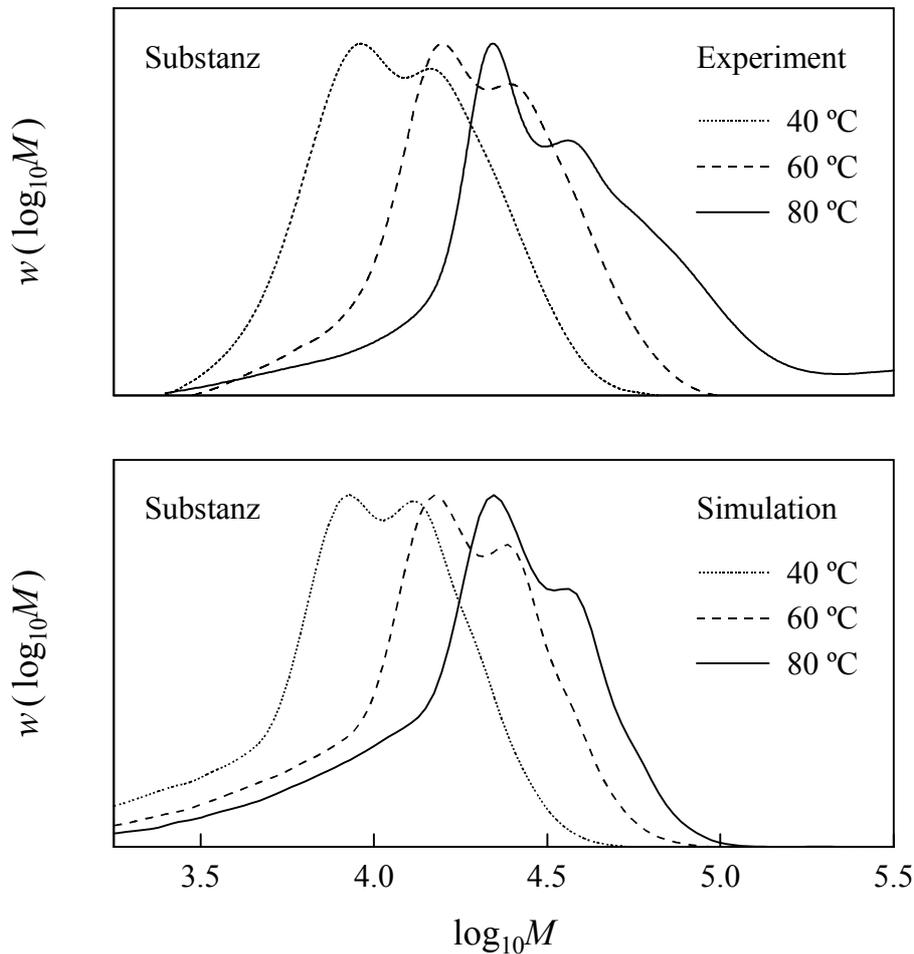


Abb. 12.1: Experimentelle SEC-Kurven (oben) und Simulationen (unten) von Styrol/BA-PLP-Proben bei 300 bar in Substanz bei unterschiedlichen Temperaturen (äquimolare Styrol/BA-Mischung: $f_S = f_B$); zur Modellierung verwendeter Parametersatz siehe Anhang C Tabelle C.1; die Kurven wurden auf das Maximum normiert.

Der Anstieg der simulierten Kurven ist auf der niedermolekularen Seite steiler als im Experiment, während auf der hochmolekularen Seite die experimentellen Verteilungen über den berechneten liegen. Ersteres kann auf eine unsymmetrische Verbreiterung bei der SEC-Analyse, einen (räumlichen oder zeitlichen) Gradienten in der Radikalkonzentration, die Art der Aufarbeitung der Reaktionsmischung (Fällung des Polymeren durch Zugabe von Methanol) oder eine nicht berücksichtigte Kettenlängenabhängigkeit von k_t zurückzuführen sein. Näheres dazu findet sich in der Literatur [7,14]. Abweichungen im hochmolekularen Bereich können

ebenfalls durch eine unsymmetrische experimentelle SEC-Verbreiterung und einen Gradienten in der Radikalkonzentration zustande kommen [14]. Schließlich werden vor allem bei hohen Temperaturen Transferreaktionen zum Polymeren an Bedeutung gewinnen. Dennoch ist die Anpassung der experimentellen Kurven insbesondere in dem für die k_p -Bestimmung wichtigen Bereich des ersten und zweiten Wendepunktes der Verteilungen recht zufriedenstellend.

Es sollen nun die zur Modellierung verwendeten kinetischen Koeffizienten näher betrachtet werden. Für k_p Copo wurden die aus den PLP-SEC-Experimenten erhaltenen Werte vorgegeben. Die k_t -Werte wurden in den Simulationen angepaßt. Aus den erhaltenen Werten (siehe Anhang C Tabelle C.1) ergibt sich eine Aktivierungsenergie für k_t der Copolymerisation von ca. $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dies ist in relativ guter Übereinstimmung mit $E_A(k_t) = (6.2 \pm 3.3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für Styrol in Substanz bei 300 bar [15]. Für BA wird bei 1000 bar in Substanz eine Aktivierungsenergie von $E_A(k_t) = (6 \pm 3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gefunden. In Anbetracht der Tatsache, daß bei den Simulationen in der vorliegenden Arbeit nur ein kleiner Temperaturbereich abgedeckt wurde, ist die Übereinstimmung des $E_A(k_t)$ -Wertes mit den Werten aus den Homopolymerisationen sehr zufriedenstellend. Aus den für die Modellierungen verwendeten Geschwindigkeitskoeffizienten k_{tr} ergibt sich eine Aktivierungsenergie für die Übertragungsreaktion von $E_A(k_{tr}) \approx 37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Wenn vereinfachend angenommen wird, daß k_{tr} und k_p eine ähnliche Aktivierungsenergie besitzen [16], sollte $E_A(k_{tr})$ in der Größenordnung von $E_A(k_p)$ liegen. Der hier erhaltene Wert ist allerdings etwas größer als die Aktivierungsenergien, die man z.B. für die Wachstumsreaktion von Styrol-Homopolymerisationen ($E_A(k_p) = 30.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und Styrol/BA-Copolymerisationen ($E_A(k_p) = 28.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) in CO_2 bestimmt (siehe Kapitel 10 und 11). Wie im Falle von $E_A(k_t)$ ist der Wert für $E_A(k_{tr})$ aus den Simulationen jedoch nur als Abschätzung zu sehen, da die MWDs nicht durch Transfer- und Terminierungsreaktionen in der Zeit zwischen den Laserpulsen bestimmt sind.

Die für die Styrol/BA-Copolymerisationen in Substanz durchgeführten Simulationen zeigen, daß sich die experimentell erhaltenen Verteilungen zumindest in dem für die k_p -Bestimmung relevanten Teil der MWD gut wiedergeben lassen. Die bei niedrigen und hohen Molmassen auftretenden Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen MWDs deuten allerdings daraufhin, daß noch weitere, in den Modellen nicht berücksichtigte Prozesse wie z.B. Transferreaktionen zum Polymer eine Rolle spielen.

Copolymerisationen in Substanz und in CO₂, Vergleich der Modelle A und B

Nach den Ergebnissen des vorangegangenen Abschnitts scheint es vielversprechend, neben den MWDs von PLP-SEC-Proben in Substanz auch solche in CO₂ zu modellieren und im Zuge dessen das eingeschränkte Modell A mit dem erweiterten Modell B zu vergleichen. Dazu wurden experimentell bei 80 °C und 300 bar erhaltene MWDs in Substanz bzw. in Gegenwart von ca. 41 Gew.% CO₂ angepaßt. In Abbildung 12.2 sind die Ergebnisse dieser Modellierungen dargestellt. Bei der durchgezogenen Linie handelt es sich um die experimentelle Verteilung, während die gestrichelte und die gepunktete Linie mit dem eingeschränkten Modell (A) bzw. dem erweiterten Modell (B) erhalten wurden. Die zur Modellierung verwendeten Parameter und Koeffizienten sind in Anhang C in den Tabellen C.2 und C.3 angegebenen. Die $k_{p\text{ Copo}}$ -Werte in Substanz und CO₂ stammen aus Ergebnissen von PLP-SEC-Experimenten (siehe Kapitel 11).

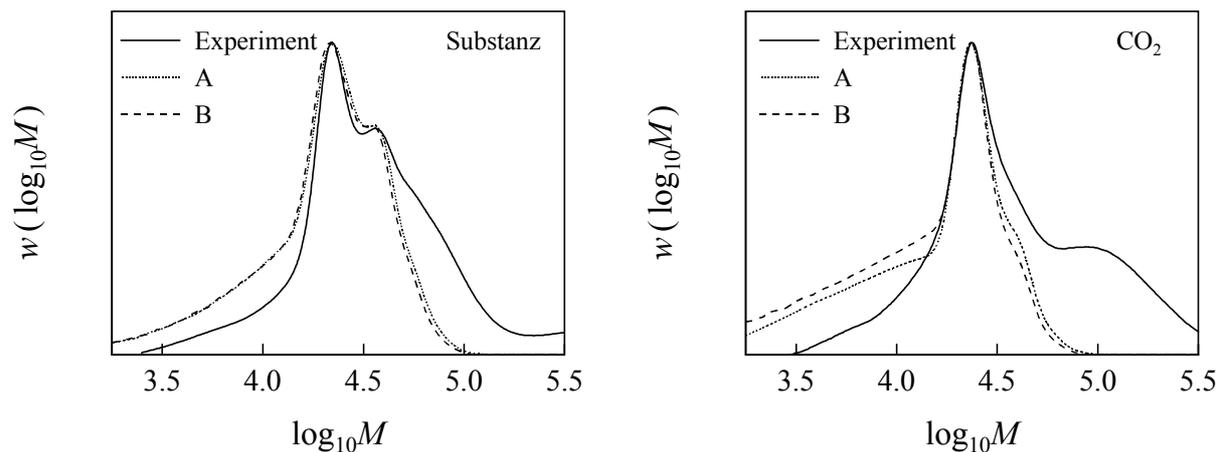


Abb. 12.2: MWDs von Styrol/BA-PLP-Proben in Substanz (links) und in Gegenwart von ca. 41 Gew.% CO₂ (rechts) bei 80 °C, 300 bar und $f_S = f_B$ (durchgezogene Linien) sowie simulierte Verteilungen; gepunktete Linie: eingeschränktes Modell (A); gestrichelte Linie: erweitertes Modell (B) (für die Simulation verwendete Parameter siehe Anhang C Tabellen C.2 und C.3)

Es wird deutlich, daß sich der Bereich des ersten Wendepunktes und des Maximums der experimentellen Verteilungen in Substanz und in CO₂ mit beiden Modellen relativ gut anpassen läßt. Man erkennt allerdings wiederum starke Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen MWDs auf der nieder- und hochmolekularen Seite der Verteilungen. Diese sind im Falle des CO₂ vor allem auf der hochmolekularen Seite der MWD sehr ausgeprägt. Es

kann kein signifikanter Unterschied in der Qualität der Modellierungen mit dem vereinfachten Modell A und mit dem erweiterten Modell B unter Berücksichtigung eines IPUE für die Wachstumsreaktion festgestellt werden. Zur Abschätzung der Lage des Wendepunktes für ein PLP-SEC-Experiment eines Copolymerisationssystems reicht also die reduzierte Beschreibung mit Modell A aus.

Anhand der in Abbildung 12.2 gezeigten Kurven, insbesondere der Simulationen in CO₂, ist keine sinnvolle Abschätzung eines k_t -Wertes für die Copolymerisationen möglich. Der Geschwindigkeitskoeffizient k_t hat, ebenso wie die Startradikalkonzentration c_1^0 , großen Einfluß auf die Form der Molmassenverteilung, die sich jedoch vor allem in CO₂ durch die Simulationen nicht befriedigend wiedergeben läßt. Die Parameter k_t und c_1^0 sind zudem stark gekoppelt (siehe z.B. [14]), was eine sichere Abschätzung von k_t grundsätzlich kompliziert. Im Falle des CO₂ wird dies zusätzlich dadurch erschwert, daß beim PLP-SEC-Experiment nicht das gesamte Reaktionsvolumen durch den Laser bestrahlt wird. Es können somit Radikale in den unbestrahlten Bereich der Reaktionsmischung diffundieren, so daß insgesamt eine geringere, tatsächliche Radikalkonzentration vorliegt als vermutet. Das würde einen aus der Modellierung erhaltenen, relativ niedrigen k_t -Wert in CO₂ erklären, der mit $1 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ deutlich unterhalb von k_t für die Styrol-Homopolymerisation in CO₂ von $6.9 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ liegt (siehe Kapitel 10).

Aufgrund der genannten Schwierigkeiten wird auf eine weitere Simulation von MWDs aus PLP-SEC-Experimenten in CO₂ verzichtet. Für Molmassenverteilungen aus Substanz-Experimenten soll im folgenden der Einfluß der Radikalreaktivitäten s auf die MWD überprüft werden.

Copolymerisationen in Substanz, Einfluß der Radikalreaktivitäten auf die Form der MWDs

Mit dem erweiterten Modell B kann der Einfluß der Radikalreaktivitäten s auf die Form der Molmassenverteilungen untersucht werden. Dazu wurde die in Substanz bei 80 °C und 300 bar erhaltene MWD bei äquimolarer Mischung von Styrol und BA unter Verwendung unterschiedlicher Werte für s_1 und s_2 berechnet, wobei die übrigen Modellparameter unverändert blieben (siehe Anhang C, Tabelle C.3). Die Paare von s -Werten wurden so gewählt, daß sie über das „Implizite Penultimate“ Modell jeweils dasselbe $k_{p \text{ Copo}}$ ergeben. Abbildung 12.3 zeigt das Ergebnis dieser Modellierungen.

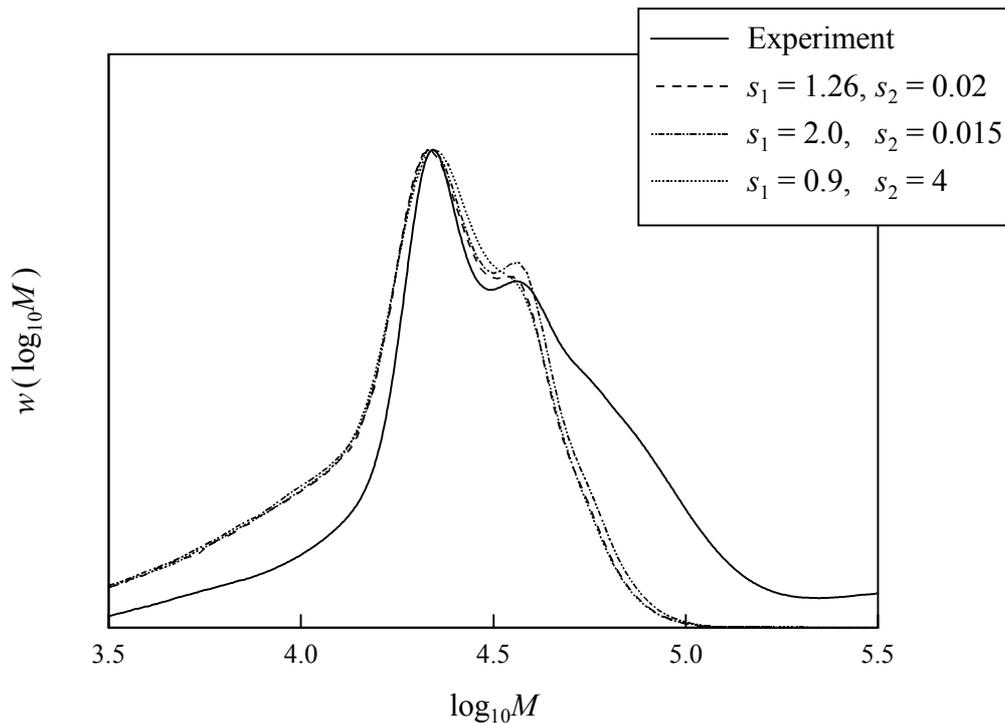


Abb. 12.3: Einfluß der Radikalreaktivitäten s_1 und s_2 auf die Simulation der Molmassenverteilung aus einer Styrol/BA-Copolymerisation bei 80 °C und 300 bar in Substanz ($f_S = f_B$); die Werte $s_1 = 1.26$ und $s_2 = 0.02$ stammen aus der Anpassung des „Impliziten Penultimate“ Modells an $k_{p\text{ Copo}}$ -Daten (siehe Kap. 11.3).

Es wird deutlich, daß die s -Werte keinen großen Einfluß auf die Form der berechneten Molmassenverteilung haben. Zwar ist die Verteilung, die mit $s_1 = 0.9$ und $s_2 = 4$ etwas weniger strukturiert als die anderen Kurven, aber die Abweichungen berechneten und gemessenen MWDs liegen alle im Bereich der experimentellen Streuung der Form der Molmassenverteilung. Über die Berechnung von MWDs kann also keine Überprüfung der Radikalreaktivitäten stattfinden, solange diese dasselbe $k_{p\text{ Copo}}$ ergeben.

Das vorangegangene Kapitel hat gezeigt, daß die vorgestellten kinetischen Schemata zur Simulation von MDWs aus PLP-SEC-Experimenten des Systems Styrol/BA im charakteristischen Bereich der MWDs zufriedenstellend möglich sind. Die Anpassung im nieder- und vor allem im hochmolekularen Bereich ist allerdings besonders für Ergebnisse aus Polymerisationen in CO_2 unzureichend. Die Lage des ersten Wendepunkts der Verteilungen und der k_p -Wert läßt sich damit über Modellierungen gut simulieren, während eine Abschätzung von k_t für Substanz-Copolymerisationen nur begrenzt und für Polymerisationen in CO_2 nicht möglich ist. Im folgenden soll auf die Berechnung von Copolymerisationen bei chemischer Initiierung bis zu höheren Umsätzen eingegangen werden.

12.2 Berechnung von MWDs unter Berücksichtigung von Übertragungsreaktionen auf einen Molmassenregler

Von großem anwendungsbezogenen Interesse sind (Co)Polymerisationen bis zu hohen Umsätzen. Dabei stehen bestimmte Polymereigenschaften (z.B. der Molmassenmittelwerte M_n , M_w und der Polydispersität D) bzw. eine Abschätzungsmöglichkeit der experimentellen Bedingungen zum Erreichen dieser Eigenschaften im Vordergrund. Für Polymerisationen in homogener Phase in Gegenwart von CO_2 ist wegen der begrenzten Löslichkeit hochmolekularer Spezies in CO_2 die Kontrolle der Molmassen sehr wichtig (siehe Kapitel 7). Letztendlich erreicht man darüber auch eine Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit, da z.B. das Einsetzen des Geleffektes von den Molmassen der Polymere abhängt (siehe z.B. [17]). Bei Polymerisationen in Gegenwart eines effektiven Übertragungsreagenz (Molmassenreglers) ist der dominierende Kettenabbruchschritt nicht mehr die Terminierung zwischen zwei Makroradikalen oder, wie bei PLP-SEC-Experimenten, zwischen einem Makro- und einem Primärradikal, sondern die Übertragung der Radikalfunktion vom Polymerradikal auf den Regler. Dieser ist in der Lage, neue Ketten zu starten. Der Vorteil bei der Modellierung solcher Reaktionssysteme ist, daß Reaktionen wie Übertragung zum Monomer oder Polymer sowie Terminierungsreaktionen, die oft schlecht charakterisiert sind und deren Geschwindigkeitskoeffizienten meist nur abgeschätzt werden können, keinen großen Einfluß auf die Form und Lage der Molmassenverteilung haben.

In diesem Kapitel soll ein Modell vorgestellt werden, das die Berechnung von Molmassenverteilungen für chemisch initiierte Copolymerisationen unter Verwendung eines Kettenübertragers erlaubt. Dabei wird das kinetische Schema angewandt, welches in Kapitel 12.1 als Modell B beschrieben wurde und einen IPUE für die Wachstumsreaktion berücksichtigt (siehe Tabelle 12.2). Dieses ist bei Kenntnis der r - und s -Werte für anderer Systeme universeller anwendbar als das eingeschränkte Modell A. Die chemische Initiierung unterscheidet sich etwas von der photochemischen, und bei Zugabe des Übertragungsreagenz müssen für das Kettenwachstum und die Übertragung einige zusätzliche Reaktionsschritte berücksichtigt werden. Sie sind in der folgenden Tabelle (12.3) aufgeführt.

<i>Reaktionsschritt</i>	<i>Reaktionsgleichung</i>	<i>Koeffizient</i>
Initiierung	$\text{AIBN} \longrightarrow 2 \text{R}_1^\bullet$	k_d, f_{AIBN}
	$\text{R}_1^\bullet + \text{S} \longrightarrow \text{RS}_1^\bullet$	$k_{\text{pIS}} = \bar{k}_{\text{pSS}}$
	$\text{R}_1^\bullet + \text{B} \longrightarrow \text{RB}_1^\bullet$	$k_{\text{pIB}} = \bar{k}_{\text{pBB}}$
Wachstum (Transferreagenz)	$\text{X}^\bullet + \text{S} \longrightarrow \text{RS}_1^\bullet$	$k_{\text{pXS}} = \bar{k}_{\text{pSS}}$
	$\text{X}^\bullet + \text{B} \longrightarrow \text{RB}_1^\bullet$	$k_{\text{pXB}} = \bar{k}_{\text{pBB}}$
Transfer (Transferreagenz)	$\text{RS}_n^\bullet + \text{X} \longrightarrow \text{P}_n + \text{X}^\bullet$	$k_{\text{tr,X}}$
	$\text{RB}_n^\bullet + \text{X} \longrightarrow \text{P}_n + \text{X}^\bullet$	$k_{\text{tr,X}}$

Tab. 12.3: Zusätzliche Reaktionsschritte zur Modellierung der MWDs einer chemisch (AIBN) initiierten Styrol(S)/BA(B)-Copolymerisation in Gegenwart eines Transferreagenz X unter Berücksichtigung eines IPUE für das Kettenwachstum; weitere Reaktionsschritte siehe Tabelle 12.2; k_d = Zerfallsgeschwindigkeitskonstante für AIBN, f_{AIBN} = Initiatoreffektivität, $k_{\text{tr,X}}$ = Übertragungsgeschwindigkeitskoeffizient auf das Transferreagenz X (Definition der anderen Geschwindigkeitskoeffizienten siehe Kap. 12.1)

Terminierungsreaktionen der Spezies X^\bullet mit den Makroradikalen haben einen zu vernachlässigenden Einfluß auf die MWDs, die Molmassenmittelwerte und den Umsatz, so daß sie nicht berücksichtigt werden. Das hier vorgeschlagene Modell erlaubt die Simulation der Verteilungen unter Vorgabe der Radikalreaktivitäten $s_{\text{S,B}}$, der Copolymerisationsparameter $r_{\text{S,B}}$, des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_t sowie des Verhältnisses von Kombination zu Disproportionierung, des Geschwindigkeitskoeffizienten für den Transfer zum Monomeren k_{tr} und der Monomerkonzentrationen $c_{\text{S,B}}$. Außerdem werden die Molmasse M_X , die Konzentration c_X und der Geschwindigkeitskoeffizient $k_{\text{tr,X}}$ auf das Transferreagenz benötigt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden Rechnungen für Styrol/BA-Copolymerisationen bei 80 °C und 300 bar in Gegenwart von ca. 41 Gew.% CO₂ präsentiert. Für das Transferreagenz wird eine (hypothetische) Molmasse von $M_X = 300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ angenommen, die Größen c_X und $k_{\text{tr,X}}$ werden variiert. Die AIBN-Konzentration wurde auf $1\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ gesetzt, die Werte für k_d und f_{AIBN} bei 80 °C und 300 bar wurden von chemisch initiierten Styrol-Homopolymerisation

übernommen [3,18]. Sie betragen $k_d = 1.22 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bzw. $f_{\text{AIBN}} = 0.69$. Alle übrigen Modellparameter entsprechen denjenigen, die für die Simulationen mit Modell B verwendet wurden. Sie sind im Anhang C in Tabelle C.3 angegeben. Über den anzugebenden Endzeitpunkt der Rechnung kann der erreichte Monomerumsatz eingestellt werden. Die Modellierungen in diesem Abschnitt wurden bis zu Monomerumsätzen von 30 % durchgeführt.

Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen unter Verwendung eines Transferegeschwindigkeitskoeffizienten $k_{\text{tr},X}$ von 10^4 ($\approx k_{\text{tr},X}$ für einen typischen Regler wie Dodecylmercaptan (DDM) in Styrol bei 80 °C, 300 bar und ca. 40 Gew.% CO_2 [19]) bei verschiedenen Konzentrationen c_X des Überträgers sind in Abbildung 12.4 gezeigt. Der Wert für $c_X = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ entspricht dabei einem Gehalt an Kettenüberträger von ca. 1 mol% bezogen auf die Monomermenge.

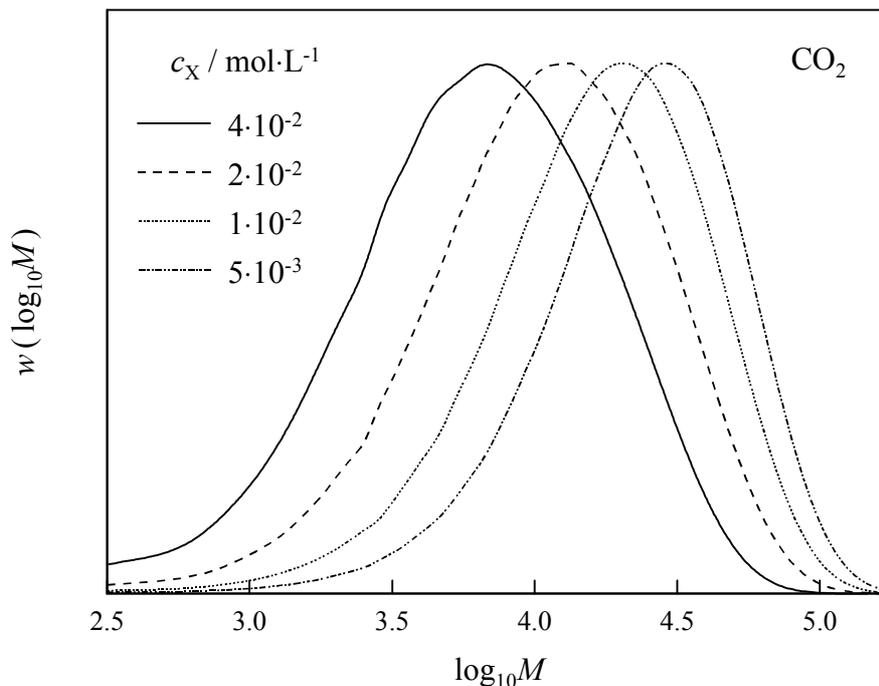


Abb. 12.4: Simulierte MWDs für chemisch initiierte Styrol/BA-Copolymerisationen bei 80 °C und 300 bar in Gegenwart von 41 Gew.% CO_2 und den angegebenen Reglerkonzentrationen c_X (Angaben zum Reaktionsschema und den verwendeten Modellparametern siehe Text und Anhang C, Tabelle C.3)

Erwartungsgemäß verschieben sich bei steigender Reglerkonzentration c_X die Molmassen der Polymere zu niedrigeren Werten. Zahlen- und Gewichtsmittel der Molmassen verringern sich von $M_w = 30\,095$ und $M_n = 14\,694$ bei $c_X = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (abwechselnd gepunktete und gestrichelte Linie in Abb. 12.4) auf $M_w = 9\,791$ und $M_n = 3\,613$ bei $c_X = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (durch-

gezogene Linie in Abb. 12.4). Die Verteilungen werden bei zunehmender Reglerkonzentration breiter, was sich in der steigenden Polydispersität ausdrückt. Diese erhöht sich von $D = 2.0$ bei der niedrigsten Konzentration des Reglers auf $D = 2.7$ bei dem höchsten c_X -Wert.

Ein ähnlicher Effekt wie durch Konzentration des Übertragungsreagenz ergibt sich bei Variation des Übertragungsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{tr,X}$. Abbildung 12.5 zeigt berechnete Molmassenverteilungen für verschiedene $k_{tr,X}$ -Werte bei jeweils konstanter Reglerkonzentration $c_X = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (oben) und $c_X = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (unten).

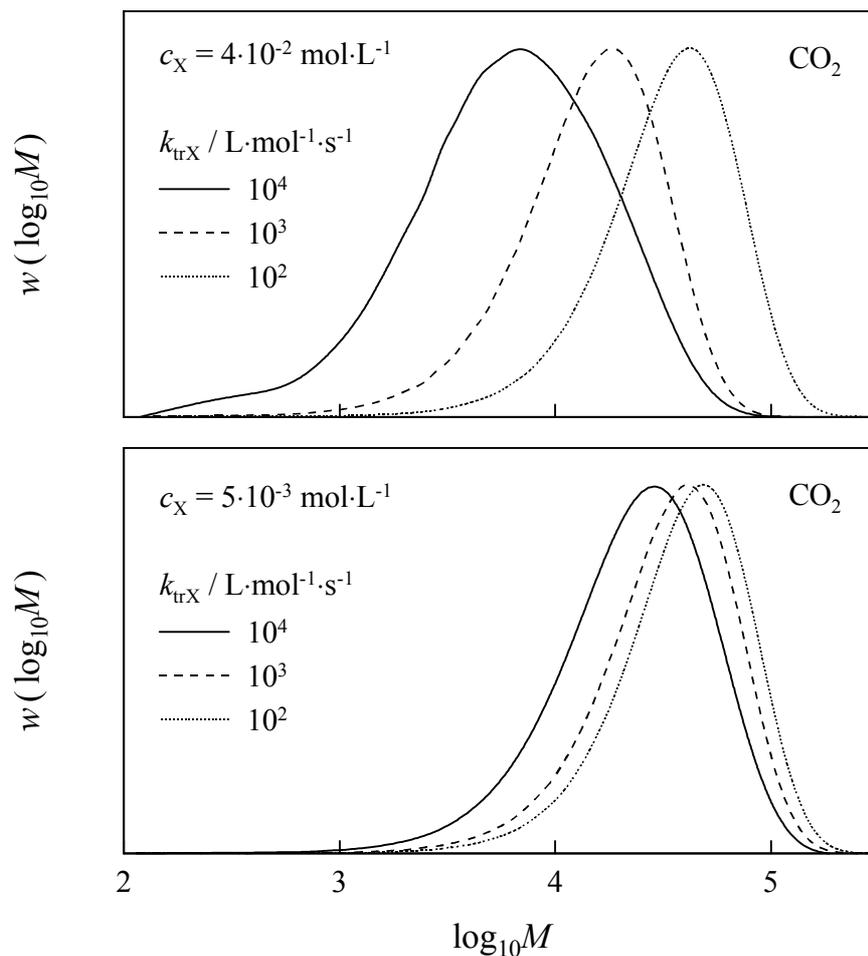


Abb. 12.5: Simulierte MWDs für chemisch initiierte Styrol/BA-Copolymerisationen bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ und 300 bar in Gegenwart von $41 \text{ Gew.}\% \text{ CO}_2$ und den angegebenen Reglerkonzentrationen c_X bei Variation von $k_{tr,X}$ (Angaben zum Reaktionsschema und den verwendeten Modellparametern siehe Text und Anhang C, Tabelle C.3)

Für beide Konzentrationen des Kettenüberträgers verschiebt sich die MWD bei Erhöhung von $k_{tr,X}$ zu niedrigeren Molmassen. Dabei ist der Einfluß einer Variation von $k_{tr,X}$ bei der hohen Reglerkonzentration (oberes Bild) viel stärker ausgeprägt als bei niedrigem c_X (unteres Bild).

Das kommt dadurch zustande, daß in der vorliegenden Arbeit ein diskontinuierliches Experiment (batch reactor) simuliert wurde. Bei einem kontinuierlichen Experiment ergeben sich identische Molmassenverteilungen, wenn das Produkt $c_X \cdot k_{tr,X}$ konstant ist. Im Falle einer diskontinuierlichen Reaktionsführung trifft dies nur bei verschwindendem Monomerumsatz zu.

Es wird deutlich, daß man mit dem beschriebenen Modell den Einfluß von Konzentration und Übertragungsgeschwindigkeitskonstante eines Reglers auf ein Copolymerisationssystem untersuchen kann. Damit ergibt sich die Möglichkeit abzuschätzen, wieviel Regler zum Einstellen einer bestimmten Molmasse der Polymere benötigt wird. Außerdem können experimentell aus chemisch initiierten (Co)Polymerisationen erhaltene Molmassenverteilungen simuliert werden. Bei Kenntnis des Geschwindigkeitskoeffizienten für das Kettenwachstum, der Copolymerisationsparameter und Radikalreaktivitäten sowie der Initiatoreffektivität und -zerfallskonstante kann dabei der Übertragungsgeschwindigkeitskoeffizient des Reglers aus der Anpassung abgeschätzt werden. Die genaue Kenntnis der Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten und der Parameter für den Transfer zu den Monomeren und zum Polymer sollte von geringerer Bedeutung sein, da die Übertragung zum Regler der entscheidende Kettenabbruchschritt ist. Dies muß für die Simulation gemessener Verteilungen jeweils überprüft werden.

Das vorgestellte Modell kann aufgrund des ausgeprägten Familienverhaltens auch für andere Styrol/Acrylat-Systeme angewandt werden. Zur Modellierung muß lediglich der k_p -Wert des Acrylats bekannt sein, da die r - und s -Werte zur Berechnung von $k_{p\text{ Copo}}$ vermutlich von dem System Styrol/BA übernommen werden können. Bei Kenntnis der r - und s -Werte sowie von $k_{p\text{ Copo}}$ für Styrol/Methacrylat-Copolymerisationen sollte auch die Modellierung von Styrol/Methacrylat-Systemen möglich sein.

12.3 Literatur Kapitel 12

- [1] M. Wulkow, *Macromol. Theory Simul.*, **5** (1996) 393
- [2] M. Wulkow, CiT GmbH, Oldenburger Str. 200, 26180 Rastede
- [3] F.-D. Kuchta, *Thermische und laserinduzierte radikalische Polymerisationen von Styrol bis zu hohen Drücke, Temperaturen und Umsätzen*, Cuvillier Verlag, Göttingen 1995
- [4] A. Wahl, *Examensarbeit*, Göttingen 1996
- [5] C. Schmaltz, *Radikalische Polymerisation von Butylacrylat in fluidem Kohlendioxid bis zu hohem Druck*, Klaus Bielefeld Verlag, Göttingen 1998
- [6] H. Fischer, R. Baer, R. Hany, I. Verhoolen, M. Walbinger, *Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2** (1990) 787
- [7] M. Buback, M. Busch, R. Lämmel, *Macromol. Theory Simul.*, **5** (1996) 845
- [8] G. Moad, D.H. Solomon in „*Comprehensive Polymer Science*“, G. Allen, J.C. Bevington, Eds., Vol. 3, Pergamon Press, New York 1989
- 9 J. P. Fouassier, P. Jacques, D.J. Loughnot, *J. Rad. Cur.*, **4** (1983) 9
- [10] D. L. Kurdikar, N.A. Peppas, *Macromolecules*, **27** (1994) 733
- [11] C.J. Groenenboom, H.J. Hageman, T. Overeem, A.J.M. Weber, *Makromol. Chem.*, **183** (1982) 281
- [12] N.A. Ahmad, F. Heatley, P.A. Lovell, *Macromolecules*, **31** (1998) 2822
- [13] R. Telgmann, M. Wulkow, *Predici Benutzerhandbuch, Version B.0*, CiT GmbH, Rastede 1996
- [14] R. Lämmel, *Modellierung der Molmassenverteilung bei instationären Polymerisationen in einem weiten Zustandsbereich*, Göttingen 1996
- [15] M. Buback, F.-D. Kuchta, *Macromol. Chem. Phys.*, **198** (1997) 1455
- [16] M. Busch, A. Wahl, *Macromol. Theory Simul.*, **7** (1998) 217
- [17] S. Beuermann, *Laserinduzierte radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat in Substanz und in Lösung in einem weiten Zustandsbereich*, Cuvillier Verlag, Göttingen 1993

- [18] M. Buback, B. Huckestein, F.-D. Kuchta, G.T. Russell, E. Schmid, *Macromol. Chem. Phys.*, **195** (1994) 2117
- [19] V. ElRezzi, *persönliche Mitteilung*