

13 Fehlerbetrachtung

13.1 Meßgenauigkeiten

Die Reaktionstemperatur wird in unmittelbarer Nähe der durchstrahlten Schicht mit einem Chromel-Alumel-Thermoelement auf ± 0.5 K genau gemessen. Sämtliche Experimente wurden bei Temperaturen oberhalb Zimmertemperatur durchgeführt. Für diese Messungen wurden die Parameter des PID-Reglers so optimiert, daß die Schwankungen unter ± 0.2 K lagen. Daraus ergibt sich eine Ungenauigkeit der Temperaturmessung von ± 0.7 K. Ein Temperaturgradient zwischen dem Thermoelement und der Meßschicht ist aufgrund der Konstruktion der Zelle, bei der auch der Luftraum vor den Fenstern erwärmt wird, unwahrscheinlich. Bei Puls-laser-Experimenten kann eine kurzzeitige Erwärmung der Probe während der Laserbestrahlung nicht vollständig ausgeschlossen werden, weil das Thermoelement nicht bis in den bestrahlten Teil hineinreicht. Allerdings wurde bei PLP-SEC-Experimenten selbst bei Verwendung hoher Laserpulsfolgeraten von 50 bis 100 Hz ca. 1 bis 2 min gepulst, so daß eine Temperaturerhöhung hätte meßbar sein sollen. Bei Polymerisationen mit zeitaufgelöster Umsatzdetektion sind die Pulsrepetitionsrate und der Umsatz pro Puls gering, so daß keine erhebliche Aufheizung der Probe erfolgen kann. Aufgrund des großen Oberfläche-Volumen-Verhältnisses erscheint eine Aufheizung der Probe bei Laserbestrahlung ohnehin unwahrscheinlich [1,2].

Der Startdruck in der Zelle wird bei Polymerisationen in CO_2 mit einem geeichten Druckaufnehmer (Hottinger Baldwin Meßtechnik, P3MB) bestimmt, dessen Genauigkeit bei ± 6 bar liegt. Bei Polymerisationen in Substanz wird ein geeichtetes Bourdon-Manometer, dessen Genauigkeit bei ± 3 bar (0.1 % des Skalenendwertes 3000 bar) liegt, verwendet. Auf den Druckverlust im Verlauf der Reaktion wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

Quantitative Messungen am Fourier-Transform-Spektrometer sind bei den verwendeten Scanzahlen von mindestens 100 für Absorbanzen zwischen 0.02 und 1.5 möglich. Höhere Absorbanzen sollten nicht verwendet werden, weil dann die Nichtlinearität des Detektors zu störenden systematischen Abweichungen führt. Für Absorbanzen zwischen 0.3 und 0.8 liegt der durch die Nichtlinearität verursachte Fehler unter 1 %. Weitere Fehler können sich aus den verwendeten Apodisierungsfunktionen und dem Modus der Phasenkorrektur bei der Fourier-Transformation ergeben. Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Basislinie führen bei Integration der Spektren zu einem Fehler von weniger als 3 %, wenn die maximalen Absor-

banzen unterhalb von 0.5 liegen. Dieser Fehler kann sich bei der Verwendung von Halbbandintegralen durch ungenaue Bestimmung des Maximums auf 5 % erhöhen. Der für die kinetische Auswertung der Spektren entscheidende relative Fehler der integralen Absorbanzen liegt bei Verwendung des gleichen Parametersatzes unter 1 %.

Bei den PLP-Messungen in CO_2 ergibt sich ein zusätzlicher Fehler bei der Konzentrationsbestimmung dadurch, daß nicht das gesamte Probenvolumen bestrahlt wird und Monomer aus dem unbestrahlten Volumen in den bestrahlten Teil nachströmen kann. Dies kann vor allem dann zu Problemen führen, wenn in kurzer Zeit ein sehr hoher Umsatz erreicht wird. Der hohe Umsatz führt zu einer starken Volumenkontraktion, die durch Diffusion von Monomer und CO_2 aus dem unbestrahlten in das bestrahlte Volumen ausgeglichen wird. Dies führt bei der PLP-SEC-Methode dazu, daß der erreichte Umsatz etwas zu niedrig bestimmt wird. Da aber das zur Umsatzbestimmung verwendete Spektrum direkt nach Bestrahlung durch den Laser aufgenommen wird und die erreichten Umsätze unter 5 % liegen, läßt sich der dieser Fehler bei der Konzentrationsbestimmung vernachlässigen (siehe auch [1]).

Die optische Schichtlänge in der Hochdruckzelle wurde spektroskopisch unter Verwendung von Heptan-Eichspektren bestimmt. Die benötigten Heptandichten und Molarabsorptivitäten stammen aus der Literatur [3] bzw. wurden extrapoliert. Der Fehler läßt sich dabei auf maximal 5 % abschätzen. Bei Polymerisationen in Substanz bei Anwendung der Innenzellentechnik wird die Schichtlänge bei Normaldruck mit einer Mikrometerschraube auf 0.05 mm genau bestimmt. Der relative Fehler der Schichtlänge unter Hochdruckbedingungen beträgt etwa 5 %.

13.2 Druckabfall während der Polymerisation

Die Experimente zur Untersuchung der Polymerisationskinetik in CO_2 wurden isochor durchgeführt. Das bedeutet, daß im Verlauf der Reaktion durch die Volumenkontraktion [4] des Monomeren bei der Polymerisation der Reaktionsdruck abnimmt. Dieser Druckabfall ist um so größer, je höher der Umsatz, der Monomergehalt und der Startdruck sind. Der Monomergehalt spielt hier eine besonders große Rolle, weil bei hohem Monomergehalt einerseits eine stärkere Volumenkontraktion pro Prozent Umsatz auftritt und andererseits eine Volumenänderung bei den Monomeren eine größere Druckänderung im System bewirkt als bei CO_2 . Eine ausführliche Betrachtung der Einflüsse von Umsatz, Monomergehalt, Startdruck und Temperatur findet sich in der Dissertation von C. Schmaltz [1]. Bei den meisten Polymerisationen

bis zu höheren Umsätzen (um 50 %) liegt der abgeschätzte Druckabfall während der Polymerisation bei 100 bar oder darunter.

Für die kinetischen Daten aus chemisch initiierten Polymerisationen ergibt sich daraus eine innerhalb der Streuung der Meßdaten zu vernachlässigende Ungenauigkeit. Bei der Bestimmung von k_p mit der PLP-SEC-Technik kann der Druckabfall ebenfalls vernachlässigt werden, da durch die niedrigen Umsätze bei der Herstellung der Polymerproben ein sehr geringer Druckabfall auftritt (siehe auch [1]).

13.3 Fehler der Monomerkonzentration

Der Fehler in der Monomerkonzentration setzt sich aus dem Fehler der Dichtedaten und der Bestimmung des Monomeranteils zusammen. Der Fehler der Dichtedaten von Styrol und BA wird von Kuchta [5] und Degener [6] mit 3 bis 5 % angegeben. Für die Bestimmung des Monomeranteils wird der Quotient aus dem Integral der Monomerhalbbande bei ca. 6100 cm^{-1} der Mischung und der reinen Substanz gebildet. Bei Verwendung unterschiedlicher Hochdruckzellen muß noch das Verhältnis der optischen Schichtlängen der Zellen berücksichtigt werden. Zusätzlich kann sich ein systematischer Fehler ergeben, wenn sich die Molarabsorptivität der Monomerbande unter CO_2 -Einfluß ändert. Die Ungenauigkeit in der Molarabsorptivität der untersuchten Bande liegt wahrscheinlich bei ca. 2 % [1]. Insgesamt läßt sich aus den Einzelfehlern ein Fehler in der Konzentration von maximal 10 % abschätzen (siehe auch [1]). Für Copolymerisationsreaktionen kommt noch der Wägefehler bei der Herstellung der Monomermischung hinzu, der aber in Anbetracht der großen eingewogenen Mengen (mind. 25 g) und des bereits abgeschätzten Konzentrationsfehlers von ca. 10 % vernachlässigbar ist.

13.4 Literatur Kapitel 13

- [1] C. Schmaltz, *Radikalische Polymerisation von Butylacrylat in fluidem Kohlendioxid bis zu hohen Drücken*, Klaus Bielefeld Verlag, Friedland 1998
- [2] C.H. Kurz, *Laserinduzierte radikalische Polymerisation von Methylacrylat und Dodecylacrylat in einem weiten Zustandsbereich*, Graphikum Verlag, Göttingen 1995
- [3] M. Buback, A.A. Harfoush, *Z. Naturforsch.*, **38a** (1983) 528
- [4] M. Stickler, D. Panke, A.E. Hamiliec, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22** (1984) 2243
- [5] F.-D. Kuchta, *Thermische und laserinduzierte radikalische Polymerisation von Styrol bis zu hohen Drücken, Temperaturen und Umsätzen*, Cuvillier Verlag, Göttingen 1996
- [6] B. Degener, *Dissertation*, Göttingen 1992