

9 Bestimmung von Copolymerisationsparametern

Neben der Homopolymerisation von Styrol werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch Copolymerisationen von Styrol mit (Meth)Acrylaten untersucht. Zur kinetischen Auswertung von Copolymerisationsexperimenten sind Kenntnisse der Copolymerzusammensetzung und damit der Copolymerisationsparameter r unerlässlich. Die Bestimmung der Copolymerzusammensetzung erfolgt mit Hilfe der NMR-Spektroskopie. Mittels ^1H -NMR Spektren konnten z.B. für Systeme wie Styrol/BA [1,2] und Styrol/MMA [3,4] Copolymerzusammensetzung und r -Werte erhalten werden. Diese Experimente wurden allerdings in Substanz bei Atmosphärendruck durchgeführt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden erstmals Copolymerisationsparameter in überkritischem CO_2 bestimmt. Um den Einfluß des Reaktionsmediums zu untersuchen, werden diese mit Ergebnissen aus Experimenten in Substanz und in Toluol verglichen.

Es wurden Copolymerisationsparameter für die Systeme Styrol/BA und Styrol/DMA bestimmt, wobei die Polymerproben aus pulslaserinduzierten Polymerisationen bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ und 300 bar in Lösung von CO_2 (40 Gew.%) und in Substanz erhalten wurden. Chemisch initiierte Polymerisationen in Toluol wurden bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ und 1 bar mit AIBN als Initiator durchgeführt (siehe Kapitel 4.1 und 4.2.3). Die erhaltenen Copolymere wurden nach mehrfacher Aufreinigung NMR-spektroskopisch untersucht. Die Auswertung der NMR-Spektren zur Bestimmung der Copolymerzusammensetzung ist in Kapitel 6.2 beschrieben.

Die r -Werte werden auf der Grundlage des „Terminal“ Modells berechnet (siehe Kapitel 3.1), das zur Beschreibung der Copolymerzusammensetzung gut geeignet ist. In Untersuchungen von Maxwell et al. [3] konnte gezeigt werden, daß Zusammensetzungsdaten aus ^1H -NMR Spektren ebenso wie Informationen über die Triadensequenzverteilung im Copolymeren über ^{13}C -NMR Spektren für das System Styrol/MMA dieselben Copolymerisationsparameter liefern. Das ist ein Hinweis darauf, daß die makroskopische, über ^1H -NMR-Spektren bestimmte Zusammensetzung und die mikroskopische Zusammensetzung, die man aus ^{13}C -NMR-Spektren erhalten hat, für dieses Copolymer gleich sind. Es wird daher auch für die vorliegenden Systeme davon ausgegangen, daß ^1H -NMR Spektren zur Bestimmung der r -Werte gut geeignet sind.

9.1 Die Systeme Styrol/BA und Styrol/DMA

In Tabelle 9.1 sind Daten für die Copolymerzusammensetzungen bei verschiedenen Ausgangsmischungen der Monomere Styrol und BA zusammengestellt, die aus Polymerisationen in Substanz, in Toluol und in CO₂ erhalten wurden. Dabei sind jeweils die Stoffmengenanteile von Styrol in der Monomerausgangsmischung (f_{Styrol}) und im Copolymer (F_{Styrol}) tabelliert.

System Styrol/BA					
Substanz		Toluol		CO ₂	
f_{Styrol}	F_{Styrol}	f_{Styrol}	F_{Styrol}	f_{Styrol}	F_{Styrol}
1	1	1	1	1	1
0.9	0.8869	0.8	0.8124	0.9	0.8464
0.9	0.8903	0.6	0.6547	0.9	0.8534
0.9	0.8816	0.4	0.5590	0.75	0.7784
0.75	0.7775	0.2	0.3616	0.75	0.7739
0.75	0.7533	0.15	0.3400	0.5	0.6306
0.5	0.5963	0.1	0.2686	0.5	0.6334
0.5	0.5861	0.05	0.1483	0.25	0.4590
0.25	0.4323	0	0	0.25	0.4531
0.25	0.4019			0.1	0.2144
0.1	0.2925			0.1	0.2247
0.1	0.2960			0	0
0.1	0.2875				
0	0				

Tab. 9.1: Copolymerzusammensetzungen bei verschiedenen Monomerausgangsmischungen für Copolymerisationen von Styrol und BA in Substanz, Toluol und CO₂; f_{Styrol} : Stoffmengenanteil von Styrol in der Monomerausgangsmischung, F_{Styrol} : Stoffmengenanteil von Styrol im Copolymer; Substanz und CO₂: $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 300 \text{ bar}$; Toluol: $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ bar}$

Tabelle 9.2 zeigt die Copolymerzusammensetzungen, die für verschiedene Monomerverhältnisse aus Polymerisationen von Styrol und DMA in verschiedenen Lösungsmitteln (Substanz, Toluol und CO₂) bestimmt wurden.

System Styrol/DMA					
Substanz		Toluol		CO ₂	
f_{Styrol}	F_{Styrol}	f_{Styrol}	F_{Styrol}	f_{Styrol}	F_{Styrol}
1	1	1	1	1	1
0.9	0.8465	0.8	0.7903	0.9	0.8846
0.9	0.8888	0.6	0.6278	0.9	0.8657
0.75	0.7182	0.4	0.5077	0.75	0.7511
0.75	0.7162	0.2	0.3002	0.75	0.7586
0.5	0.5427	0.1	0.1705	0.5	0.5324
0.5	0.5255	0.05	0.1111	0.5	0.5362
0.25	0.3662	0	0	0.5	0.5339
0.25	0.3295			0.25	0.3421
0.25	0.3440			0.25	0.3670
0.1	0.1696			0.25	0.3878
0.1	0.1641			0.12	0.1916
0.1	0.1617			0.12	0.1931
0	0			0	0

Tab. 9.2: Copolymerzusammensetzungen bei verschiedenen Monomerausgangsmischungen für Copolymerisationen von Styrol und DMA in Substanz, Toluol und CO₂; f_{Styrol} : Stoffmengenanteil von Styrol in der Monomerausgangsmischung, F_{Styrol} : Stoffmengenanteil von Styrol im Copolymer; Substanz und CO₂: $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 300 \text{ bar}$; Toluol: $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ bar}$

Der Fehler in der Bestimmung von F_{Styrol} kann dabei auf ca. 8 % abgeschätzt werden. Eine Ungenauigkeit in f_{Styrol} ergibt sich aus dem Wägefehler sowie aus dem „composition drift“, da die Polymerisationen bis zu maximal 3 % Umsatz durchgeführt wurden und somit das aktuelle Monomerkonzentrationsverhältnis nicht genau dem Anfangswert entspricht. Dieser Fehler

ist allerdings gegenüber der Unsicherheit in F_{Styrol} vernachlässigbar. Aus den obigen Daten kann man über eine Auftragung von F_{Styrol} gegen f_{Styrol} die Copolymerisationsparameter bestimmen. Dazu werden die Datenpunkte gemäß der Lewis-Mayo-Gleichung (Gleichung 3.5) mit einem General-Least-Squares-Fit angepaßt. Der Fehler der r -Werte wird mit Hilfe des von van Herk entwickelten Programms CONTOUR berechnet [5], dem eine non-linear least-squares Methode zugrundeliegt [6,7]. Diese Methode wird auch von der IUPAC Working Party „Modeling of kinetics and processes of polymerization“ zur Fehlerberechnung verwendet [8]. Der relative Fehler jeder Einzelmessung wurde als konstant angenommen und vom Programm abgeschätzt. Das Programm ermöglicht neben einer optimalen Anpassung der Datenpunkte die Berechnung eines Konfidenzellipsoids.

Abbildung 9.1 zeigt links eine Lewis-Mayo-Auftragung (F_{Styrol} vs. f_{Styrol}) für die Copolymerisation von Styrol und BA in den unterschiedlichen verwendeten Reaktionsmedien (Substanz, Toluol und CO_2). Im rechten Teil der Abbildung sind die 95 % Konfidenzellipsoide (Joint Confidence Intervals, JCI) der Copolymerisationsparameter r_{Styrol} und r_{BA} dargestellt.

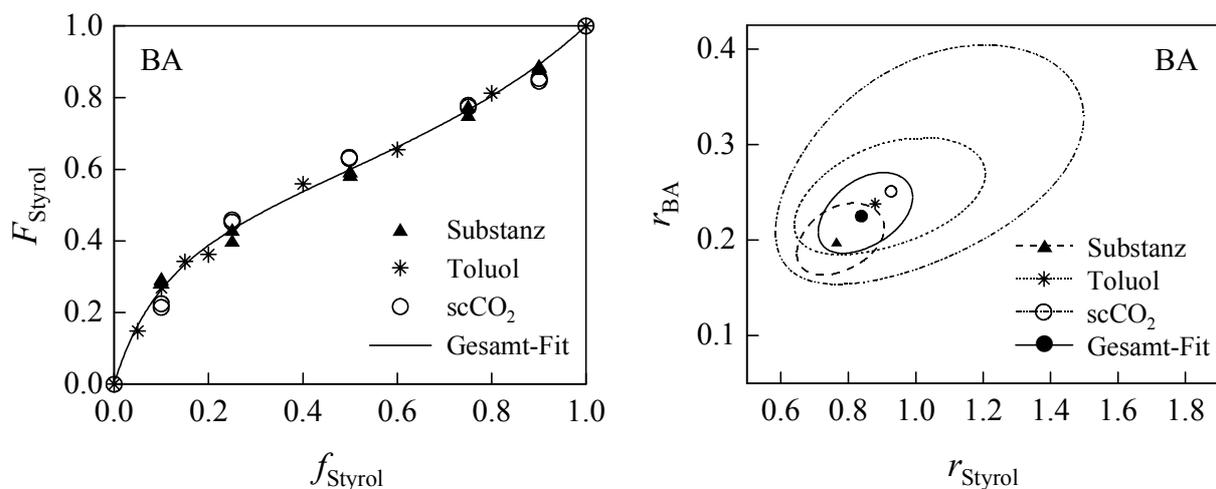


Abb. 9.1: Lewis-Mayo-Auftragung (F_{Styrol} vs. f_{Styrol} , links) und 95 % JCI der Copolymerisationsparameter (rechts) für das System Styrol/BA in verschiedenen Reaktionsmedien (Reaktionsbedingungen bei der Herstellung der Copolymerie siehe oben)

Styrol wird in allen Lösungsmitteln über einen weiten Bereich der Monomerausgangszusammensetzung (0-82 mol% Styrol) vermehrt in das Copolymer eingebaut. Da die Copolymerisationsparameter r_{Styrol} und r_{BA} beide kleiner als eins sind, ist sowohl mit Styrol als auch mit BA als „terminaler“ Einheit der Makroradikale das Kreuzwachstum gegenüber dem Homo-

wachstum bevorzugt. Dies ist für Styrol allerdings weniger ausgeprägt als für BA. Ein azeotroper Punkt ($F_{\text{Styrol}} = f_{\text{Styrol}} = 0.82$) wird bei sehr hohen Styrol-Gehalten bestimmt.

Es wird deutlich, daß die für die unterschiedlichen Systeme erhaltenen Daten innerhalb der Streuung übereinstimmen und sich gut durch einen einzigen Fit sämtlicher Datenpunkte beschreiben lassen, der in Abbildung 9.1 durch eine durchgezogene Linie repräsentiert wird. Dies wird auch durch die überlappenden Konfidenzintervalle deutlich. Das bedeutet, daß sich das Verhältnis von Homo- zu Kreuzwachstumsgeschwindigkeit, welches durch die r -Werte repräsentiert wird, in den unterschiedlichen Lösungsmitteln nicht ändert. Homo- und Kreuzwachstumskoeffizient werden also entweder gar nicht oder in gleicher Weise vom Lösungsmittel beeinflusst.

Analog zum System Styrol/BA werden auch für das System Styrol/DMA die Copolymerisationsparameter aus den Auftragungen von F_{Styrol} vs. f_{Styrol} bestimmt. Im linken Teil von Abbildung 9.2 sind die Zusammensetzungsdaten für das System Styrol/DMA aus Tabelle 9.2 in Form einer Lewis-Mayo-Auftragung gezeigt.

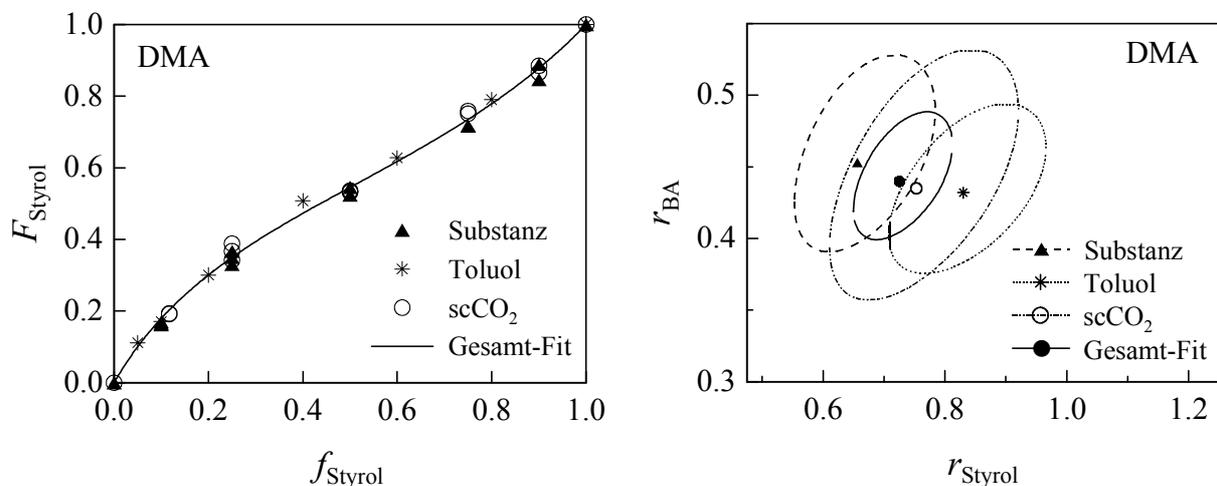


Abb. 9.2: Auftragung von F_{Styrol} vs. f_{Styrol} (links) und 95 % JCI der Copolymerisationsparameter (rechts) für das System Styrol/DMA in verschiedenen Lösungsmitteln (Reaktionsbedingungen bei der Herstellung der Copolymerie siehe oben)

Es ergibt sich ein ähnlicher Kurvenverlauf wie für das System Styrol/BA. Die Datensätze zu den Experimenten in den verschiedenen Lösungsmitteln lassen sich auch für dieses System Styrol/Methacrylat durch eine einzige Anpassung (durchgezogene Linie) beschreiben. Die JCI für die Copolymerisationsparameter im rechten Teil von Abbildung 9.2 überlappen rela-

tiv stark. Zwar liegen insbesondere die r -Werte für Toluol etwas außerhalb des für den Gesamt-Fit berechneten Konfidenzellipsoids, aber der Verlauf der F_{Styrol} vs. f_{Styrol} -Daten läßt innerhalb der Streuung keine Unterscheidung der Zusammensetzungsdaten zu. Insgesamt kann auch für das System Styrol/DMA keine Abhängigkeit der r -Werte vom verwendeten Lösungsmittel festgestellt werden.

In Tabelle 9.3 sind die r -Werte angegeben, die für die Systeme Styrol/BA bzw. Styrol/DMA in den unterschiedlichen Lösungsmitteln bestimmt wurden. Außerdem sind die Parameter angegeben, die man aus dem Fit sämtlicher Datenpunkte für das jeweilige System erhält.

r_{Styrol}	$r_{(\text{Meth})\text{Acrylat}}$	(Meth)Acrylat	Lösungsmittel
0.76 ± 0.07	0.20 ± 0.02	BA	Substanz
0.88 ± 0.17	0.24 ± 0.04	BA	Toluol*
0.93 ± 0.29	0.25 ± 0.08	BA	CO ₂ **
0.84 ± 0.08	0.23 ± 0.02	BA	Gesamt-Fit
0.66 ± 0.07	0.45 ± 0.04	DMA	Substanz
0.83 ± 0.07	0.43 ± 0.03	DMA	Toluol*
0.75 ± 0.09	0.44 ± 0.04	DMA	CO ₂ **
0.73 ± 0.04	0.44 ± 0.02	DMA	Gesamt-Fit

Tab. 9.3: Copolymerisationsparameter für Styrol/BA- und Styrol/DMA-Copolymerisationen bei 80 °C und 300 bar; *) Experimente in Toluol: 80 °C und 1 bar; **) CO₂-Gehalt: 40 Gew.%

Die aus dem Gesamt-Fit erhaltenen Copolymerisationsparameter stimmen für beide Systeme innerhalb der Fehler gut mit den r -Werten überein, die aus den Anpassungen der individuellen Datensätze für die einzelnen Lösungsmittel berechnet wurden. Für das System Styrol/BA ergibt sich auch mit Literaturdaten eine gute Übereinstimmung. So findet man die folgenden Werte für Copolymerisationen von Styrol und BA in Substanz bei 50 °C und 1 bar: $r_{\text{Styrol}} = 0.865$ und $r_{\text{BA}} = 0.189$ [1] bzw. $r_{\text{Styrol}} = 0.95$ und $r_{\text{BA}} = 0.18$ [2]. Für die kinetische Auswertung von Copolymerisationen von Styrol und BA werden daher die aus dem Gesamt-Fit erhaltenen Copolymerisationsparameter verwendet.

Für das System Styrol/DMA liegen keine Literaturdaten der r -Werte vor. Die Ergebnisse können aber mit Daten für Copolymerisationen von Styrol mit anderen Methacrylaten verglichen werden. Von C. Isemer wurden r -Werte für die Systeme Styrol/BMA und Styrol/MMA in CO₂ (40 Gew.%) bei 80 °C und 300 bar erhalten [9,10], die relativ gut mit den entsprechenden Werten für Styrol/DMA Copolymere übereinstimmen ($r_{\text{Styrol}} = 0.76 \pm 0.10$, $r_{\text{MMA}} = 0.42 \pm 0.05$ bzw. $r_{\text{Styrol}} = 0.87 \pm 0.07$, $r_{\text{BMA}} = 0.58 \pm 0.05$). Es zeigt sich hier ein ausgeprägtes Familienverhalten von Styrol/Alkylmethacrylaten. Für die in Lösung von CO₂ erhaltenen Styrol/Alkylmethacrylat Copolymere können daher Copolymerisationsparameter angegeben werden, wie sie aus einem Fit sämtlicher zur Verfügung stehender Datenpunkte erhalten wurden: $r_{\text{Styrol}} = 0.79 \pm 0.05$, $r_{\text{Methacrylat}} = 0.47 \pm 0.03$ (Methacrylate: MMA, BMA, DMA; Lösungsmittel: CO₂) [10]. Publikationen zu Copolymerisationen in Substanz zeigen, daß die hier bestimmten r -Werte für die Methacrylate sehr gut mit Literaturdaten übereinstimmen, daß aber die Werte für Styrol, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmt wurden, etwas höher liegen [3,4]. Die Literaturwerte wurden allerdings bei niedrigeren Temperaturen (20-50 °C) und Atmosphärendruck erhalten. Auf diese Diskrepanz soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht näher eingegangen werden, da letztere sich im wesentlichen mit der Kinetik von Styrol/BA-Copolymerisationen beschäftigt. Es bietet sich jedoch an, diesen Sachverhalt im Zusammenhang mit Untersuchungen von Styrol/Methacrylat-Systemen genauer zu behandeln.

Die Copolymerisationsparameter im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden bei einem Druck von 1 bzw. 300 bar und einer Temperatur von 80 °C bestimmt. Abweichungen von Literaturdaten können daher auch durch eine Temperatur- und Druckabhängigkeit der Copolymerisationsparameter zustandekommen. Über die Abhängigkeit der r -Werte von p und T gibt es in der Literatur allerdings wenig Informationen. Coote et al. [4] vergleichen die im Temperaturbereich von 20 bis 60 °C und bei 1 bar von unterschiedlichen Autoren angegebenen Copolymerisationsparameter für das System Styrol/MMA. Aufgrund der ungleichen Radikalstabilisierung der Monomere könnte man eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit von Homo- und Kreuzwachstumscoeffizienten und damit auch eine Temperaturabhängigkeit der r -Werte erwarten. Innerhalb der Fehlergrenzen kann aber kein eindeutiger Trend in den Copolymerisationsparametern als Funktion der Temperatur gesehen werden. Coote et al. verwenden daher für den betrachteten Temperaturbereich r -Werte aus einer Anpassung an sämtliche zur Verfügung stehenden Zusammensetzungsdaten. Über die Druckabhängigkeit der Copolymerisationsparameter von Styrol/(Meth)Acrylat-Systemen liegen keine Daten vor. Allerdings sind die Aktivierungsvolumina von k_p der Homopolymerisationen von Styrol und von

Alkylacrylaten sowie Alkylmethacrylaten relativ ähnlich: $\Delta V^\ddagger(k_p) = -11.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ für Styrol [11], $\Delta V^\ddagger(k_p) = -11.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ bis $-16.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ für (Meth)Acrylate [12,13]. Es ist daher nicht zu erwarten, daß die Kreuzwachstumskoeffizienten ein deutliches anderes Aktivierungsvolumen aufweisen, so daß die Druckabhängigkeit der Copolymerisationsparameter nicht sehr ausgeprägt sein dürfte. Es scheint daher gerechtfertigt, zur kinetischen Auswertung im Rahmen der vorliegenden Arbeit die oben angegebenen Copolymerisationsparameter für den gesamten Druck- und Temperaturbereich zu verwenden.

9.2 Vergleich der Systeme Styrol/Acrylat und Styrol/Methacrylat

In diesem Abschnitt soll kurz auf den Einfluß des Substituenten am α -C-Atom des Monomeren eingegangen werden. Zum Vergleich bieten sich die Systeme Styrol/BA und Styrol/BMA an, die sich nur durch eine zusätzliche CH_3 -Gruppe in α -Stellung an der Doppelbindung des BMA unterscheiden. Die Messungen am System Styrol/BMA wurden von C. Isemer durchgeführt [9] (siehe auch [10]).

Abbildung 9.3 zeigt einen Vergleich der Auftragungen von F_{Styrol} vs. f_{Styrol} für Styrol/BA und Styrol/BMA-Copolymerisationen in CO_2 (40 Gew.%) bei 80°C und 300 bar. Die Linien stellen Anpassungen gemäß Gleichung 6.5 dar.

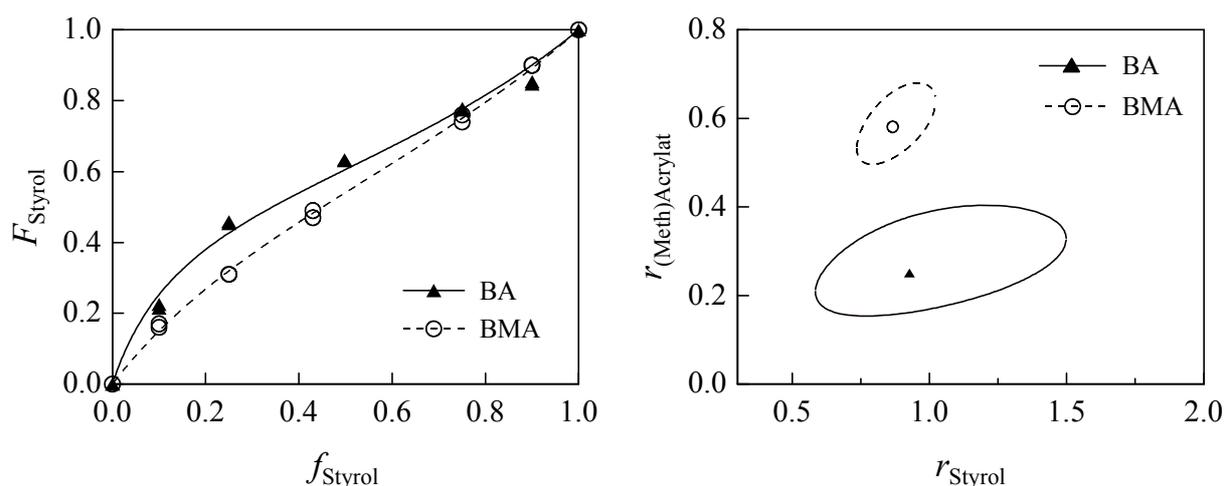


Abb. 9.3: Lewis-Mayo-Auftragung (links) und 95 % JCI (rechts) für Styrol/BA- und Styrol BMA Copolymerisationen [9,10] bei 80°C und 300 bar in CO_2 (40 Gew.%)

Im Gegensatz zu der Invarianz der r -Werte gegenüber der Estergröße bei den Styrol/Methacrylat-Systemen [10] findet man hier signifikant unterschiedliche Copolymerisationsparameter. Das System Styrol/BMA zeigt wie die anderen Styrol/Methacrylat-Systeme ein fast ideales Verhalten. Die nicht überlappenden JCI's im rechten Teil von Abbildung 9.3 zeigen, daß man für BA einen deutlich niedrigeren r -Wert erhält als für BMA, während die r_{Styrol} -Werte für beide Systeme innerhalb der Fehler gleich sind:

Styrol/BA in CO₂:

$$r_{\text{BA}} = 0.25 \pm 0.08$$

$$r_{\text{Styrol}} = 0.93 \pm 0.29$$

Styrol/BMA in CO₂:

$$r_{\text{BMA}} = 0.58 \pm 0.05$$

$$r_{\text{Styrol}} = 0.87 \pm 0.07$$

In der Literatur findet man denselben Trend in den r -Werten für Substanz-Copolymerisationen dieser Systeme. Für Styrol/BA wird $r_{\text{BA}} = 0.189$ und $r_{\text{Styrol}} = 0.865$ [1], für Styrol/BMA dagegen $r_{\text{BMA}} = 0.59$ und $r_{\text{Styrol}} = 0.74$ [14] angegeben. Dieser Effekt beruht auf der unterschiedlichen Radikalstabilisierung von BA- und BMA-endständigen Makroradikalen. Beim BMA kann eine zusätzliche Stabilisierung durch den +I-Effekt über die Methylgruppe an der Doppelbindung stattfinden, was beim BA nicht möglich ist. Daher wird beim System Styrol/BMA mehr BMA in das Copolymer eingebaut als BA im System Styrol/BA.

Bedeutung der Copolymerisationsparameter für Polymerisation bis zu hohen Umsätzen

Die Copolymerisationsparameter sind von großer praktischer Relevanz für die Zusammensetzung der Copolymere, vor allem bei Polymerisationen bis zu höheren Umsätzen. Bei den betrachteten Systemen Styrol/BA und Styrol/DMA sind beide r -Werte kleiner als 1, so daß das Kreuzwachstum gegenüber dem Homowachstum begünstigt ist und daher im entstehenden Copolymer eine Tendenz zur Alternierung zu beobachten ist. Die Existenz eines azeotropen Punktes hat für Reaktionen bis zu hohen Umsätzen wichtige Folgen. Wenn eine Polymerisation mit einer Feed-Zusammensetzung abweichend von der des Azeotrops durchgeführt wird, findet ein Zusammensetzungs-Drift („composition drift“) statt, d.h. die Monomierzusammensetzung ändert sich aufgrund des unterschiedlichen Einbauverhältnisses der Monomere in das Copolymer. Infolgedessen wird sich auch die Copolymerzusammensetzung im Verlauf der Reaktion ändern. Nur wenn die Polymerisation ausgehend von der azeotropen Monomierzusammensetzung gestartet wird, vermeidet man eine Heterogenität in der Zusammensetzung

des Copolymers aufgrund des „composition drift“. Allerdings sind die Copolymerisationsparameter der Systeme Styrol/BA und Styrol/DMA nicht sehr unterschiedlich und die Systeme verhalten sich „relativ“ ideal verglichen mit z.B. Ethen/(Meth)Acrylat-Systemen [15].

9.3 Literatur Kapitel 9

- [1] M. Fernández-García, M. Fernández-Sanz, E.L. Madruga, C. Fernández-Monreal, *Macromol. Chem. Phys.*, **200** (1999) 199
- [2] M.A. Dube, A. Penlidis, K.F. O'Driscoll, *Can. J. Chem. Eng.*, **68** (1990) 974
- [3] I.A. Maxwell, A.M. Aerdt, A.L. German, *Macromolecules*, **26** (1993) 1956
- [4] M.L. Coote, L.P.M. Johnston, T.P. Davis, *Macromolecules*, **30** (1997) 8191
- [5] A. van Herk, CONTOUR (v1.7)
- [6] A. van Herk, *J. Chem. Educ.*, **72** (1995) 138
- [7] A. van Herk, T. Dröge, *Macromol. Theory Simul.*, **6** (1997) 1263
- [8] 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
- [9] C. Isemer, *Dissertation*, Göttingen 2000
- [10] S. Beuermann, M. Buback, C. Isemer, A. Wahl, *Reactivity Ratios for Styrene-Acrylate and Styrene-Methacrylate Free-Radical Copolymerizations in Supercritical Carbon Dioxide*, Proceedings of the 6th Meeting on Supercritical Fluids, Chemistry and Materials, Nottingham 1999
- [11] M. Buback, F.-D. Kuchta, *Macromol. Chem. Phys.*, **196** (1995) 1887
- [12] M. Buback, C.H. Kurz, C. Schmaltz, *Macromol. Chem. Phys.*, **199** (1998) 1721
- [13] R.A. Hutchinson, D.A. Paquet, Jr., J.H. McMinn, S. Beuermann, R.E. Fuller, C. Jackson, *Dechema Monographs (Berlin)*, **131** (1995) 447
- [14] C. Simionescu, B.C. Simionescu, S. Joan, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A22** (1985) 765
- [15] T. Dröge, *Radikalische Hochdruck-Copolymerisation von Ethen mit (Meth)Acrylsäureestern: Kinetik und Phasenverhalten*, Cuvillier Verlag, Göttingen 1997