

11 Styrol/BA-Copolymerisationen

Die Homopolymerisationen von Styrol und BA sind sowohl in Substanz als auch in Lösung bezüglich ihrer Kinetik in großem Umfang untersucht worden. Auch in CO₂ als Lösungsmittel konnten mit diesen beiden Monomeren zahlreiche Experimente in homogener Phase durchgeführt werden. Die Ergebnisse der Homopolymerisation von Styrol in CO₂ sind im vorherigen Kapitel zusammengestellt, diejenigen von BA finden sich in der Literatur [1,2,3,4].

Von technisch größerer Bedeutung sind allerdings Copolymerisationsreaktionen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird das System Styrol/BA untersucht, da Polymere auf Basis einer Kombination dieser Monomere unter anderem sehr wichtig für Farben und Lacke in der Papier- und graphischen Industrie sind. Ein weiterer Vorteil dieses Systems ist es, daß kinetische Daten für die BA-Homopolymerisation in CO₂ bereits vorhanden sind (s.o.). Bisher existieren lediglich einige Untersuchungen der Styrol/BA-Copolymerisation in Substanz. So wurden von Davis et al. [5] Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{p \text{ Copo}}$ der Copolymerisation in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Monomermischung bei Atmosphärendruck und zwei Temperaturen bestimmt. Fernández-García et al. [6] konnten aus chemisch initiierten Experimenten den gekoppelten Parameter $(k_p \cdot k_t^{-0.5})_{\text{Copo}}$ bei Variation der Monomermischung für einen Druck von 1 bar und eine Temperatur von 50 °C erhalten. In der vorliegenden Arbeit werden Styrol/BA-Copolymerisationen in CO₂ untersucht, um zu überprüfen, ob das Lösungsmittel Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und auf die Copolymerzusammensetzung hat. Die Anwendung der PLP-SEC-Technik ermöglicht dabei die Bestimmung des individuellen Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{p \text{ Copo}}$ der Copolymerisation in CO₂. Zum Vergleich werden zusätzlich PLP-SEC-Experimente in Substanz durchgeführt. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierungsreaktion, $k_{t \text{ Copo}}$, wird aus chemisch initiierten Copolymerisationen in CO₂ erhalten.

Im folgenden wird zunächst auf die Bestimmung von Mark-Houwink-Koeffizienten für Styrol/BA-Copolymere eingegangen (Kapitel 11.1). Diese Koeffizienten sind sehr wichtig bei der Bestimmung von k_p -Werten mit der PLP-SEC-Methode, da sie für die Eichung der SEC-Apparatur zur Ermittlung der Molmassenverteilungen der Copolymere benötigt werden. Im Zusammenhang mit dem Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{p \text{ Copo}}$ für Styrol/BA-Copolymerisationen in CO₂ und in Substanz werden Ergebnisse zur Temperatur- und Druckvariation sowie zur Variation der Laserpulsfolgerate und der Zusammensetzung der Monomermischung vorgestellt und diskutiert (Abschnitt 11.2). Es schließt sich ein Kapitel (11.3)

zur Untersuchung der Wachstumskinetik anhand von einigen in der Literatur häufig diskutierten Copolymerisationsmodellen an. In Kapitel 11.4 werden Ergebnisse zur Bestimmung von $k_{t\text{Copo}}$ aus chemisch initiierten Polymerisationen für das System Styrol/BA vorgestellt, während in Kapitel 11.5 ein Vergleich von k_t -Daten aus Experimenten bei chemischer und photochemischer Initiierung stattfindet. In Kapitel 11.6 werden die $k_{t\text{Copo}}$ -Daten auf Basis verschiedener Copolymerisationsmodelle für die Terminierungsreaktion analysiert und in Kapitel 11.7 einige abschließende Betrachtungen angestellt.

11.1 Bestimmung von Mark-Houwink-Parametern

Die Bestimmung der Wachstumskoeffizienten k_p erfolgt auch für Copolymerisationen mit der PLP-SEC-Methode. Die Genauigkeit dieser Methode hängt direkt von der Eichung der SEC-Apparatur ab, die zur Ermittlung der Molmassenverteilungen (MWDs) verwendet wird. Falls Proben bekannter Molmasse mit sehr enger MWD (Polymerstandards) zur Verfügung stehen, kann die Eichung mittels einer einfachen empirischen Gleichung erfolgen. Dies ist z.B. für Polymere wie Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA) der Fall. Existieren keine solchen Standards, kann die Eichung über eine „universelle Kalibrierung“ [7] durchgeführt werden. Bei der GPC-Analyse werden die Polymere nicht nach ihrer Größe, sondern nach ihrem hydrodynamischen Volumen getrennt. Die aus dieser Tatsache abgeleitete sogenannte Kuhn-Mark-Houwink-Beziehung (Gleichung 11.1) ermöglicht es, bei Kenntnis der Mark-Houwink-Koeffizienten a und K für das zu untersuchende Polymer/Lösungsmittel-Gemisch und das Standard-Polymer/Lösungsmittel-Gemisch die Molmassenverteilung mit der universellen Kalibrierung zu bestimmen. Sämtliche MWDs der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Copolymere wurden gegen Polystyrol-Standards gemessen. Die Umrechnung der Molmassen erfolgt gemäß der von Mahabadi und O'Driscoll [8] vorgeschlagenen Art und Weise nach der folgenden Gleichung:

$$\log_{10} M_{\text{Copo}} = \frac{1 + a_{\text{PS}}}{1 + a_{\text{Copo}}} \cdot \log_{10} M_{\text{PS}} + \frac{1}{1 + a_{\text{Copo}}} \cdot \log_{10} \left(\frac{K_{\text{PS}}}{K_{\text{Copo}}} \right) \quad (11.1)$$

Dabei sind a_{PS} , K_{PS} , a_{Copo} und K_{Copo} die Mark-Houwink-Parameter von PS bzw. von dem untersuchten Copolymer, M_{PS} ist Molmasse des Copolymeren, die direkt aus der SEC-Messung gegen PS-Standards erhalten wurde, und M_{Copo} ist die gesuchte „tatsächliche“ Molmasse des

Copolymeren. Die Mark-Houwink-Koeffizienten von Polystyrol wurden der Literatur entnommen [9], sie lauten:

$$a_{\text{PS}} = 0.716 \quad k_{\text{PS}} = 11.4 \cdot 10^{-5} \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$$

Mark-Houwink-Parameter für die hier untersuchten Styrol/BA-Copolymere findet man in der Literatur nicht. Lediglich für das System BA/MMA sind a - und K -Werte für verschiedene Copolymerzusammensetzungen bekannt [10]. Für Styrol/MMA-Copolymere wurde von Coote et al. [11] gezeigt, daß zur SEC-Eichung eine Eichkurve aus den beiden Homopolymer-Kalibrierungen ausreicht. Zur näherungsweisen Berechnung der Mark-Houwink-Parameter für ein Copolymer mit Hilfe der entsprechenden Werte für die Homopolymere existieren in der Literatur einige Vorschläge (siehe auch [10,11]). Es ist jedoch nicht bekannt, inwieweit die verschiedenen Näherungen für das hier untersuchte System Styrol/BA anwendbar sind. Daher wurden die Mark-Houwink-Koeffizienten a_{Copo} und K_{Copo} für Styrol/BA-Copolymere experimentell bestimmt. Die erforderlichen Analysen wurden von der Firma PSS in Mainz durchgeführt, näheres dazu findet sich in der Literatur [12,13,14]. Die Herstellung der benötigten Copolymere erfolgte bei verschiedenen Monomerausgangsmischungen analog der Polymersynthese zur Bestimmung von Copolymerisationsparametern. Die Copolymere wurden durch chemisch initiierte Polymerisationen in Toluol mit AIBN als Initiator bei Normaldruck und 80 °C erhalten (näheres zur Herstellung und Aufarbeitung der Proben siehe Kapitel 4.3.4). Zur Bestimmung der Copolymerzusammensetzung dienten ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen (siehe auch Kapitel 5.2). In Tabelle 11.1 sind die erhaltenen Mark-Houwink-Koeffizienten für Styrol/BA-Copolymere bei verschiedenen Monomerausgangsmischungen f_{Styrol} und den resultierenden Copolymerzusammensetzungen F_{Styrol} aufgeführt. Die Mark-Houwink-Koeffizienten für Polybutylacrylat (PBA) stammen wie diejenigen für PS von Beuermann et al. [9].

Die tabellierten Mark-Houwink-Koeffizienten sind für Copolymere in einem eingeschränkten Molmassenbereich erhalten worden, sie gelten streng genommen auch nur für diesen begrenzten Bereich. Bei der Verwendung der Werte muß daher beachtet werden, daß das zu untersuchende Copolymer ebenfalls in dem betreffenden Molmassenbereich liegt. Die Styrol/BA-Copolymere, mit denen in der vorliegenden Arbeit die a - und K -Werte bestimmt wurden, wiesen Molmassen zwischen 10^4 und 10^6 auf. Das entspricht gerade dem Molmassenbereich, in dem MWDs zur Bestimmung von Wachstumskoeffizienten gemessen wurden und in dem insbesondere die Wendepunkte der MWDs lagen. Die Mark-Houwink-Parameter sind

daher im vorliegenden Fall zur Berechnung absoluter Molmassen der Copolymere nach Gleichung 11.1 geeignet.

f_{Styrol}	F_{Styrol}	a_{Copo}	$K_{\text{Copo}} / 10^{-5} \text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$
1	1	0.716*	11.4*
0.8	0.812	0.745	10.4
0.6	0.655	0.778	6.71
0.4	0.559	0.811	4.86
0.2	0.362	0.819	4.46
0.1	0.269	0.814	4.36
0.05	0.148	0.843	3.70
0	0	0.700*	12.2*

Tab. 11.1: Mark-Houwink-Parameter für Styrol/BA-Copolymere bei verschiedenen Monomerausgangsmischungen f_{Styrol} und damit unterschiedlichen Copolymerzusammensetzungen F_{Styrol} ; *): a - und K -Werte der Homopolymere aus der Literatur [9]

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Verwendung der a_{Copo} - und K_{Copo} -Werte ist deren Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung. Die hier benötigten Mark-Houwink-Parameter wurden zwar über den gesamten Bereich der Copolymerzusammensetzungen von $0 \leq F_{\text{Styrol}} \leq 1$ bestimmt, aber es ist kein theoretisch begründeter Ausdruck bekannt, der den Verlauf von a_{Copo} und K_{Copo} bei Variation der Copolymerzusammensetzung beschreibt. Zur Auswertung der PLP-SEC-Experimente werden aber auch Mark-Houwink-Koeffizienten für Copolymere benötigt, deren Zusammensetzung geringfügig von den in Tabelle 11.1 angegebenen F_{Styrol} -Werten abweicht. Es gibt im wesentlichen drei Verfahren zur Bestimmung dieser Koeffizienten: (i) Gewichtung der a - und K -Werte aus den Homopolymer-Kalibrierungen mit den Anteilen der Monomere im Copolymer, (ii) Anpassung der a_{Copo} - und K_{Copo} -Werte in Abhängigkeit von F_{Styrol} mit einem Polynom und (iii) Spline-Interpolation zwischen jeweils zwei Mark-Houwink-Parametern, die für Copolymere mit dem nächsthöheren und dem nächstniedrigeren F_{Styrol} -Wert bestimmt wurden.

Gegenüber (i) gibt es einige Vorbehalte. So konnte für BA/MMA-Copolymerisationen gezeigt werden, daß mit der Näherung über ein gewichtetes Mittel aus den Homopolymer-

Kalibrierungen die erhaltenen k_p -Werte um bis zu 30 % überschätzt werden [10]. Ein Fehler tritt vor allem für Copolymere mit hohem BA-Gehalt auf. Diese Beobachtung ist um so bemerkenswerter, als die beiden Homopolymer-Kalibrierungen nahezu identisch sind. Im Gegensatz dazu konnten Coote et al. [11] feststellen, daß für die SEC-Analyse von Styrol/MMA-Copolymeren eine Kalibrierungskurve ausreicht, die sich aus den gewichteten Homopolymer-Kalibrierungskurven zusammensetzt. Es wird aber darauf hingewiesen, daß bei der SEC-Analyse anderer Copolymere jeweils überprüft werden muß, ob eine solche Näherung zulässig ist.

Ein Polynom-Fit (ii) der a_{Copo} - und K_{Copo} -Werte als Funktion von F_{Styrol} hat im Prinzip keinen physikalischen Hintergrund. Eine derartige Anpassung wird vermutlich vor allem dann problematisch, wenn die gemessenen a_{Copo} - und K_{Copo} -Werte eine sehr unterschiedliche F_{Styrol} -Abhängigkeit zeigen, d.h. wenn z.B. a_{Copo} gut durch das gewichtete Mittel der Homopolymer-Kalibrierungen beschrieben wird, K_{Copo} dagegen nicht. Dann würde der Polynomfit (ii) für a_{Copo} ähnliche Werte ergeben wie die Näherung über (i), der Fit (ii) für k_{Copo} würde zu stark abweichenden Werten führen, so daß die beiden Verfahren (i) und (ii) völlig unterschiedliche Ergebnisse in den Molmassen der Copolymere liefern können. Hinzu kommt, daß die Güte der Anpassung über ein Polynom sehr stark von dessen Grad n abhängt. Ein Polynom höheren Grades ($n > 3$) beschreibt zwar die Datenpunkte in der Regel besser als ein Polynom zweiten oder dritten Grades, aber es treten dann zusätzliche Extrema und Wendepunkte auf, die sich physikalisch nicht begründen lassen. Außerdem nähert sich die Polynom-Anpassung bei Wahl eines Polynoms höheren Grades der Spline-Interpolation an.

Die Spline-Interpolation (iii) zur Bestimmung der Copolymer-Mark-Houwink-Parameter liegt insofern nahe, als man die gemessenen a_{Copo} - und K_{Copo} -Werte von solchen Copolymeren zur Näherung heranzieht, die dem untersuchten Copolymer in der Zusammensetzung möglichst ähnlich sind. In Abbildung 11.1 sind die drei beschriebenen Verfahren gegenübergestellt. Im oberen Bild ist der Verlauf der experimentell bestimmten a_{Copo} -Werte in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung F_{Styrol} gezeigt, im unteren Bild ist K_{Copo} gegen F_{Styrol} aufgetragen. Ebenfalls eingezeichnet sind die gewichtete Näherung über die a - und K -Werte der Homopolymere (i, gepunktete Linie), die Polynom-Anpassung (ii, gestrichelte Linie) und die Spline-Interpolation (iii, durchgezogene Linie).

Es wird deutlich, daß sowohl Polynom-Fit als auch Spline-Interpolation den Verlauf der a_{Copo} - und K_{Copo} -Werte relativ gut wiedergeben, lediglich bei niedrigen Werten für F_{Styrol} sind

die Abweichungen etwas größer. Dagegen liefert die gewichtete Mittelung der Homopolymer-Daten keine gute Beschreibung des Verlaufs der Datenpunkte.

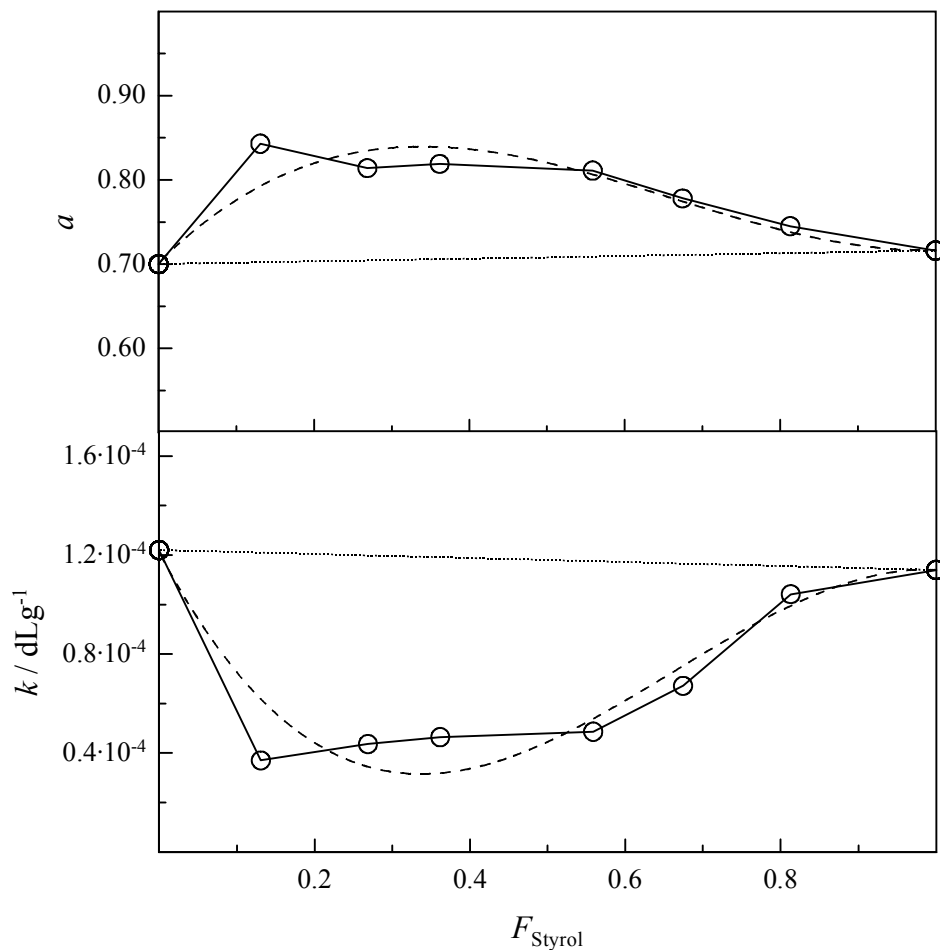


Abb. 11.1: Abhängigkeit der Mark-Houwink-Parameter α_{Copo} und K_{Copo} für das System Styrol/BA von der Copolymerzusammensetzung F_{Styrol} ;: Näherung über das gewichtete Mittel der Homopolymer-Kalibrierungen (i), ----: Polynom-Fit (ii, Grad: 3), —: Spline-Interpolation (iii)

Wie bereits erwähnt, hat die Wahl des Näherungsverfahrens, das zur Bestimmung der Mark-Houwink-Parameter bei verschiedenen Copolymerzusammensetzungen F_{Styrol} verwendet wird, Auswirkungen auf die gemäß Gleichung 11.1 berechneten Molmassen der Copolymere M_{Copo} . Das Ausmaß des Einflusses auf M_{Copo} für Styrol/BA-Copolymere soll im folgenden überprüft werden. Dazu wird eine ausgewählte Molmasse M_{PS} des Copolymeren, die man aus einer Kalibrierung gegen PS erhält, nach der universellen Kalibrierung gemäß Gleichung 11.1 umgerechnet. Diese Umrechnung erfolgt mit den Mark-Houwink-Parametern, die man über die drei

beschriebenen Verfahren (i - iii) zur Berechnung der a_{Copo} - und K_{Copo} -Werte in Abhängigkeit von F_{Styrol} bestimmt. Dabei entsprechen die Copolymerzusammensetzungen den F_{Styrol} -Werten, bei denen auch Mark-Houwink-Koeffizienten bestimmt wurden. Man erhält damit die Molmasse M_{Copo} in Abhängigkeit von F_{Styrol} für die drei genannten Verfahren zur Bestimmung der Mark-Houwink-Koeffizienten des Copolymeren. Abbildung 11.2 zeigt eine Auftragung von M_{Copo} gegen F_{Styrol} , wobei zwei verschiedene Molmassen M_{PS} (10 000 und 30 000) betrachtet wurden. Als Kreuze sind die M_{Copo} -Werte eingetragen, die aus der gewichteten Homopolymerkalibrierung erhalten wurden. Die Quadrate repräsentieren die Daten aus der Polynom-Anpassung, und die Kreise stammen aus der Umrechnung der Molmassen unter Verwendung von Mark-Houwink-Parametern, wie sie aus einer Spline-Interpolation erhalten wurden.

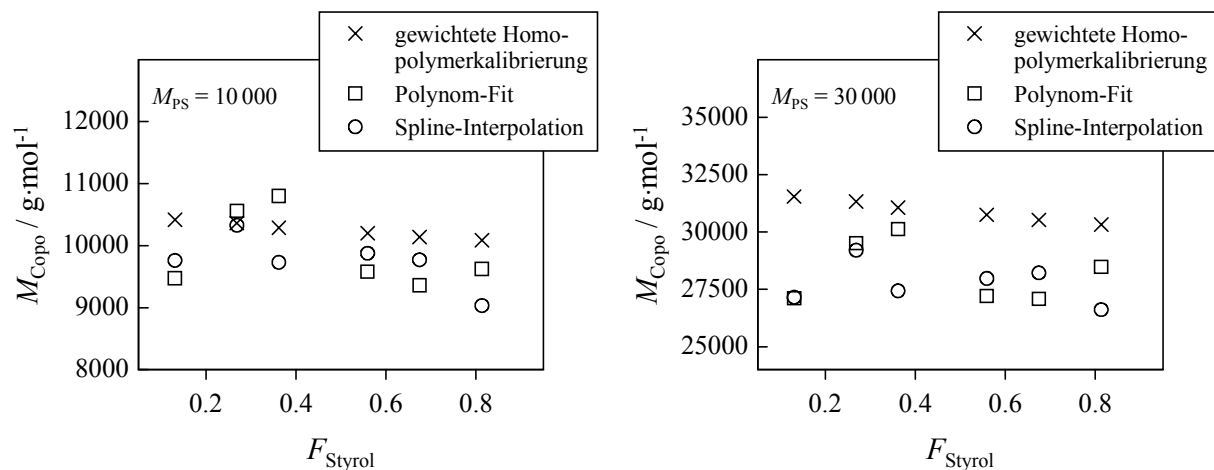


Abb. 11.2: Abhängigkeit der „tatsächlichen“ Copolymermolmasse M_{Copo} für Styrol/BA-Copolymere von dem gewählten Verfahren zur Bestimmung der Mark-Houwink-Parameter a_{Copo} und K_{Copo} für unterschiedliche Copolymerzusammensetzungen F_{Styrol} ; M_{PS} : Molmasse des Copolymeren aus der Kalibrierung gegen PS; in der Legende sind die drei Verfahren angegeben, nach denen die Mark-Houwink-Parameter zur Berechnung von M_{Copo} aus M_{PS} nach Gleichung 11.1 erhalten wurden.

Es ist zu erkennen, daß die Wahl des Verfahrens zur Bestimmung der Mark-Houwink-Parameter bei verschiedenen Copolymerzusammensetzungen F_{Styrol} Einfluß auf die Molmasse M_{Copo} hat, die über die universelle Kalibrierung aus M_{PS} berechnet wird. Bei beiden Molmassen $M_{\text{PS}} = 10\,000$ bzw. $30\,000$ beträgt der maximale Unterschied in den berechneten Molmassen M_{Copo} über den gesamten Bereich von F_{Styrol} allerdings nur etwa 10 %. Vor allem die

M_{Copo} -Daten, die mit Mark-Houwink-Parametern aus dem Polynom-Fit berechnet wurden, weisen in ihrer F_{Styrol} -Abhängigkeit eine relativ große Streuung auf. Die über die gewichtete Homopolymerkalibrierung erhaltenen M_{Copo} -Werte liegen in der Regel über denen, die man durch Anwendung des Polynom-Fits und der Spline-Interpolation berechnet. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch von Hutchinson et al. [10] gemacht, die bei der Analyse von BA/MMA-Copolymerisationen festgestellt haben, daß bei einer Auswertung auf der Basis der gewichteten Homopolymerkalibrierung die Wachstumskoeffizienten $k_{\text{p Copo}}$ (und damit die Molmassen der Copolymere) um bis zu 30 % überschätzt werden. Der Effekt ist für das vorliegende System nicht so groß wie für BA/MMA-Copolymerisationen, die Tendenz ist allerdings dieselbe. Da die Molmassen am Wendepunkt der Molmassenverteilungen direkt proportional zu k_{p} sind, wirkt sich der Fehler in M_{Copo} direkt auf die $k_{\text{p Copo}}$ -Werte aus. Um dies zu veranschaulichen, wurden die Wachstumskoeffizienten aus Molmassen basierend auf den drei vorgestellten Verfahren (i - iii) zur Berechnung der a_{Copo} - und K_{Copo} -Werte bestimmt. Abbildung 11.3 zeigt die Ergebnisse in Form einer Auftragung von $k_{\text{p Copo}}$ gegen F_{Styrol} . Im linken Teil der Abbildung sind die $k_{\text{p Copo}}$ -Daten für Styrol/BA-Copolymerisationen bei 80 °C und 300 bar in Gegenwart von 41 Gew.% CO_2 dargestellt, rechts sind die Wachstumskoeffizienten für Substanz-Polymerisationen ebenfalls bei 80 °C und 300 bar abgebildet. Die Monomere lagen jeweils im Stoffmengenverhältnis von 1:1 vor. Näheres zur Bestimmung der $k_{\text{p Copo}}$ -Werte findet sich in den folgenden Abschnitten.

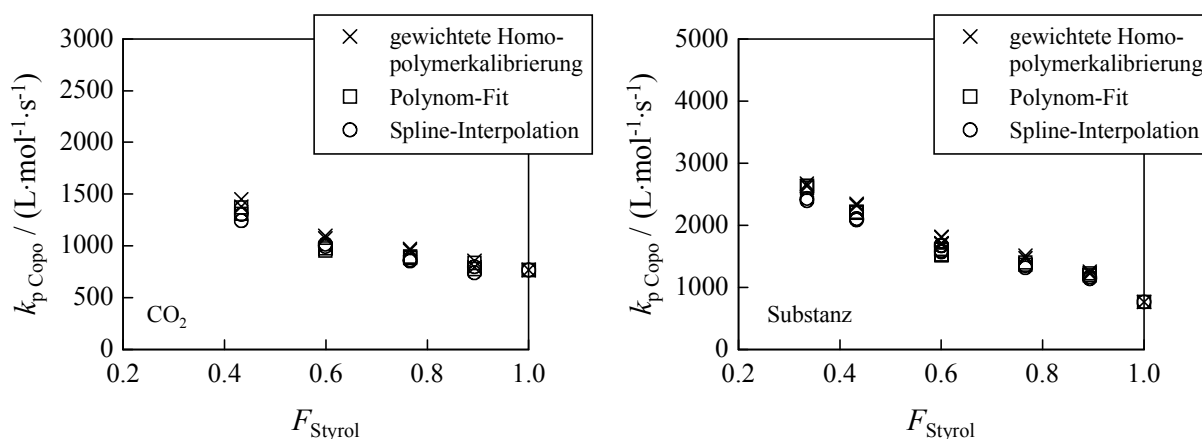


Abb. 11.3: $k_{\text{p Copo}}$ -Werte für Styrol/BA-Copolymerisationen bei 80 °C, 300 bar und einem Stoffmengenverhältnis der Monomere von 1:1; links: 41 Gew.% CO_2 ; rechts: Substanz; in der Legende ist das Näherungsverfahren angegeben, über welches die zur $k_{\text{p Copo}}$ -Bestimmung benötigten Mark-Houwink-Parameter berechnet wurden.

Die über die gewichtete Homopolymerkalibrierung erhaltenen $k_{p\text{ Copo}}$ -Werte liegen für alle Copolymerzusammensetzungen geringfügig über den mittels eines Polynom-Fits und einer Spline-Interpolation bestimmten Werten. Allerdings ist der Effekt, der wie im Falle von M_{Copo} über den gesamten Zusammensetzungsbereich nicht mehr als 11 % beträgt, deutlich weniger ausgeprägt als für BA/MMA-Copolymerisationen [10] und liegt noch innerhalb der experimentellen Unsicherheit, die man für die $k_{p\text{ Copo}}$ -Daten annehmen muß. Im Vergleich zu dem großen Unterschied in den Homopolymerisations- k_p -Werten von Styrol und BA ist der Effekt ohnehin sehr klein. Bei der Untersuchung von BA/MMA-Copolymerisationen konnte festgestellt werden, daß mit der gewichteten Homopolymerkalibrierung vor allem $k_{p\text{ Copo}}$ -Werte zu hohen BA-Gehalten im Copolymer überschätzt werden [10]. Eine ähnliche Tendenz deutet sich auch für die in CO_2 bestimmten $k_{p\text{ Copo}}$ -Werte ebenfalls an, für die in Substanz bestimmten Daten ist ein solcher Effekt dagegen innerhalb der Streuung der Datenpunkte nicht zu erkennen. Insgesamt ist der Einfluß auf $k_{p\text{ Copo}}$ durch die Art der Näherung zur Bestimmung von Mark-Houwink-Parametern bei F_{Styrol} -Werten, zu denen keine experimentelle a_{Copo} - und K_{Copo} -Daten existieren, als nicht signifikant anzusehen. Das gilt auch für Copolymere, die aus Experimenten mit einem hohen BA-Anteil in der Monomerausgangsmischung stammen.

An dem vorliegenden Beispiel wird besonders klar, daß die beiden Mark-Houwink-Parameter stark gekoppelt sind, so daß auch Paare von a - und K -Werten, die vom Absolutwert her nicht übereinstimmen, dieselben Molmassen und damit k_p -Werte ergeben können. Eine Entscheidung für eines der drei genannten Verfahren zur Berechnung der Mark-Houwink-Parameter in Abhängigkeit von F_{Styrol} anhand der vorgestellten Ergebnisse ist nicht ganz einfach. Der Polynom-Fit kann verworfen werden, da die über einen solchen Fit erhaltenen a - und K -Werte zu einer großen Streuung in den M_{Copo} vs. F_{Styrol} -Daten führen (siehe Abbildung 11.2). Außerdem hängen die über einen Polynom-Fit berechneten Mark-Houwink-Parameter sehr stark vom Grad des Polynoms ab, das zur Anpassung der experimentellen Punkte verwendet wird. Mit den aus der gewichteten Homopolymerkalibrierung bestimmten a_{Copo} - und K_{Copo} -Werten werden die M_{Copo} - und $k_{p\text{ Copo}}$ -Werte tendenziell überschätzt, was auch mit Befunden aus der Literatur [10] übereinstimmt. Diese Näherungsmethode findet daher im Rahmen der vorliegenden Arbeit ebenfalls keine weitere Anwendung. Zur Auswertung werden im folgenden die Mark-Houwink-Parameter verwendet, die sich aus der Spline-Interpolation ergeben. Dieses Verfahren wird auch für die Copolymerisation von Acrylaten und Methacrylaten verwendet [15,16].

11.2 Geschwindigkeitskoeffizient der Wachstumsreaktion, k_p Copo

11.2.1 Temperaturabhängigkeit von k_p Copo

Die Temperaturvariation von k_p Copo für Styrol/BA-Copolymerisationen wurde in CO₂ und in Substanz bei 300 bar und einem Molverhältnis der Monomere von 1:1 mit der PLP-SEC-Methode untersucht. Bei den Experimenten in Gegenwart von CO₂ im Temperaturbereich von 40 bis 120 °C wurden zwei verschiedene Laserpulsfolgeraten ν , 25 und 60 Hz, verwendet. Der CO₂-Gehalt betrug ca. 41 Gew.%. Die Substanz-Copolymerisationen wurden bei 70 Hz und Temperaturen von 40 bis 80 °C durchgeführt. Bei allen Experimenten lag der Monomerumsatz U unterhalb von 4 %, die Laserenergie betrug 2-4 mJ/Puls. Als Photoinitiator diente DMPA mit einer Konzentration von $c_1 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bezogen auf die Monomere.

In Abbildung 11.4 ist eine Serie von Molmassenverteilungen gezeigt, wie sie für Copolymerisationen in CO₂ bei 300 bar, 41 Gew.% CO₂ und Temperaturen von 40 bis 80°C erhalten wurden. Es handelt sich um die gegen PS gemessenen Verteilungen, die noch nicht nach Gleichung 11.1 umgerechnet wurden. Im unteren Teil der Abbildung sind die zugehörigen ersten Ableitungen der MWDs dargestellt. Die MWDs sind gut strukturiert und weisen auf der hochmolekularen Seite alle ein zweites Maximum oder eine Schulter auf. In den entsprechenden Ableitungen findet man daher mindestens zwei, bei 40 und 60 °C sogar drei Maxima, die die Wendepunkte der MWDs repräsentieren. Die Molmasse M_1 am ersten Maximum, welches dem Wendepunkt der MWD auf der niedermolekularen Seite entspricht, wird zur k_p -Bestimmung nach den Gleichungen 6.19, 6.20 und 6.21 herangezogen. Das Auftreten weiterer Maxima bei dem ganzzahligen Vielfachen von M_1 dient als Konsistenzkriterium für die k_p -Bestimmung [17] (siehe auch Abschnitt 6.2.2).

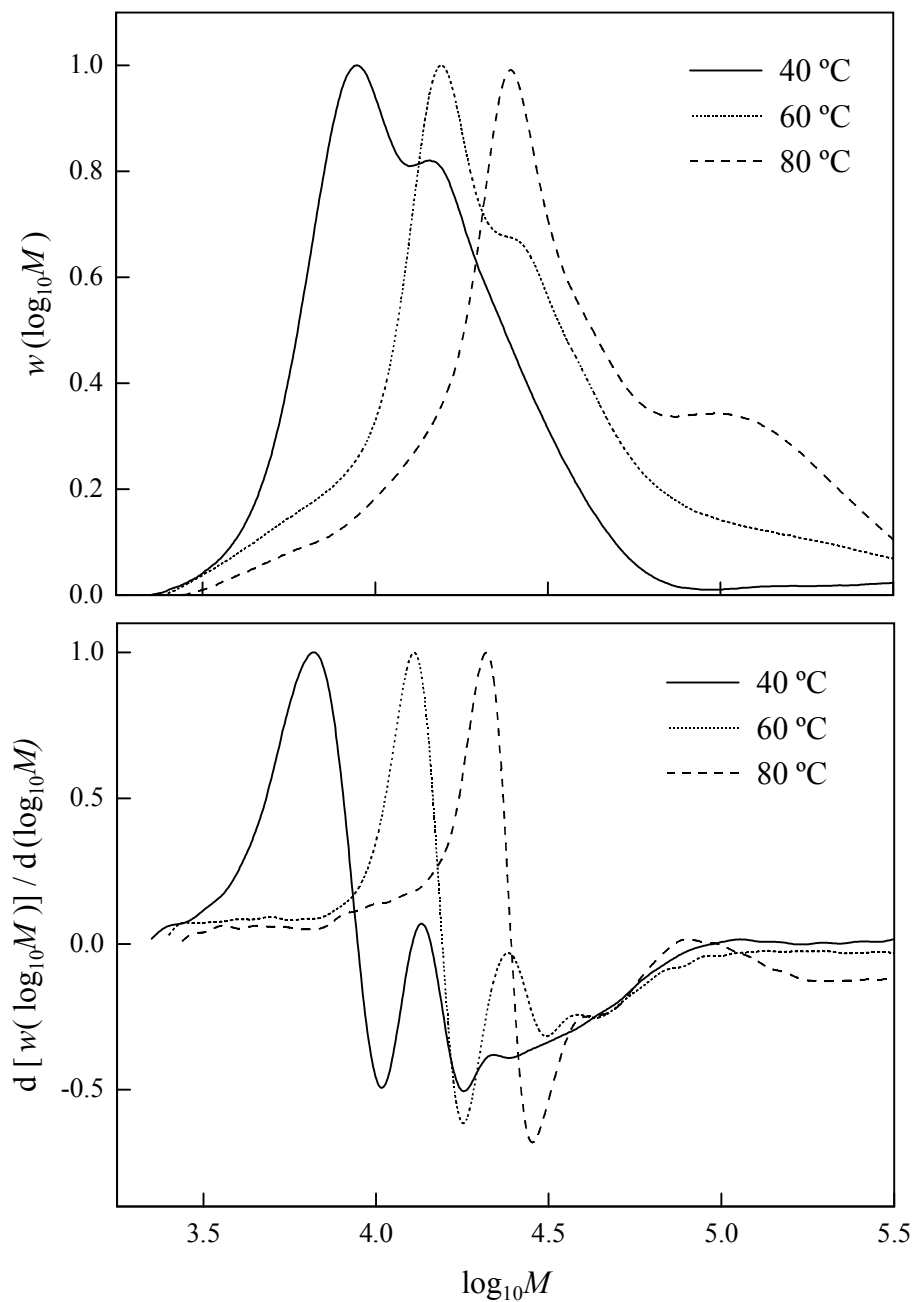


Abb. 11.4: Molmassenverteilungen (oben) und zugehörige erste Ableitungen (unten) von Styrol/BA-Copolymeren, die aus Experimenten bei 300 bar in Gegenwart von 41 Gew.% CO_2 erhalten wurden; weitere experimentelle Bedingungen: $\nu = 25 \text{ Hz}$, Laserenergie: $2\text{-}4 \text{ mJ/Puls}$, $c_I = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Wie in Abschnitt 6.2.2 beschrieben, werden die Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{p \text{ Copo}}$ für die Copolymerisationen mit der Molmasse am ersten Wendepunkt der MWDs und einer mittleren Monomerkonzentration \bar{c}_M (siehe Gleichung 6.20) berechnet. Die genauen

Reaktionsbedingungen für die Experimente zur Temperaturvariation von $k_{p \text{ Copo}}$ in CO_2 und in Substanz wie Temperatur T , Laserpulsfrequenz ν und Gesamtmonomerkonzentration \bar{c}_M sowie die Molmassen M_1 und M_2 an den Wendepunkten der gegen PS kalibrierten MWDs sind in Anhang B in den Tabellen B.1 und B.4 angegeben. Ebenfalls aufgeführt ist die Molmasse $M_{1 \text{ Copo}}$, die aus M_1 mit Hilfe der entsprechenden Mark-Houwink-Parameter berechnet wurde, und der aus $M_{1 \text{ Copo}}$ resultierende $k_{p \text{ Copo}}$ -Wert. Für die in CO_2 bei 100 °C und 25 Hz sowie bei 120 °C und 60 Hz durchgeführten Experimente wird ebenso wie für Substanzexperimente bei 100 °C kein $k_{p \text{ Copo}}$ -Wert angegeben. Die Datenpunkte würden zwar auf den entsprechenden, in Abbildung 11.3 eingezeichneten Ausgleichsgeraden liegen, aber da kein zweiter Wendepunkt in den MWDs vorhanden ist, bleiben diese Punkte aufgrund der nicht erfüllten Konsistenzkriterien zur k_p -Bestimmung [17] unberücksichtigt.

In Abbildung 11.5 sind die Ergebnisse der Copolymerisationsexperimente in Form einer Arrhenius-Auftragung gezeigt. Dargestellt sind Daten für Styrol/BA-Copolymerisationen in CO_2 bei 25 (Kreise) und 60 Hz (Dreiecke) sowie in Substanz bei 70 Hz (Quadrate).

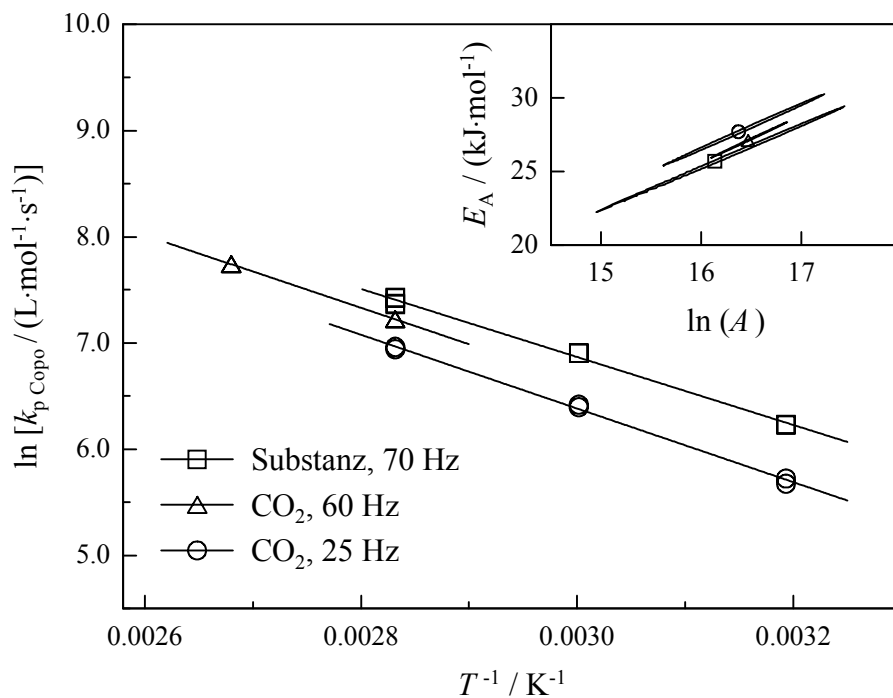


Abb. 11.5: Arrhenius-Auftragung von $k_{p \text{ Copo}}$ für Styrol/BA-Copolymerisationen in 41 Gew.% CO_2 und in Substanz bei 300 bar, einem Stoffmengenverhältnis der Monomere von 1:1 und verschiedenen Laserpulsfrequenzen: O: CO_2 , 25 Hz, Δ : CO_2 , 60 Hz, \square : Substanz, 70 Hz

Als Insertion sind die 95 % Konfidenzellipsoide der Aktivierungsparameter abgebildet, die mit dem Programm CONTOUR [18] bei der Annahme konstanter relativer Fehler der k_p -Werte berechnet wurden. Die Absolutwerte von $k_{p \text{ Copo}}$ liegen für Polymerisationen in CO_2 etwas unterhalb der Daten in Substanz, allerdings zeigen die Koeffizienten in CO_2 eine deutliche Abhängigkeit von der Pulsfolgerate. Bei Erhöhung der Laserpulsfolgerate von 25 auf 60 Hz steigen die k_p -Werte in CO_2 ebenfalls an. Die bei 60 Hz und 80 °C erhaltenen $k_{p \text{ Copo}}$ -Werte in CO_2 unterscheiden sich von den Substanz-Werten nur um 16 %. Der hier beobachtete Einfluß von ν ist als signifikant anzusehen, zumal der Anstieg der $k_{p \text{ Copo}}$ -Werte bei Erhöhung von ν sehr systematisch ist. Eine eingehendere Untersuchung und Diskussion dieses Effektes findet sich in den Abschnitten 11.2.3 und 11.2.5. Der in Abbildung 11.5 beobachtbare Unterschied zwischen den in Substanz und in CO_2 erhaltenen $k_{p \text{ Copo}}$ -Werte wird nicht auf die Gegenwart des CO_2 verursacht werden. Diese Einschätzung beruht auf den ähnlichen Werten für $k_{p \text{ Copo}}$ und k_p von Styrol-Homopolymerisationen und auf den nicht vorhandenen CO_2 -Einfluß auf k_p von Styrol (siehe Kapitel 10).

Die Temperaturabhängigkeit der $k_{p \text{ Copo}}$ -Werte von Styrol/BA-Copolymerisationen läßt sich für die einzelnen Datensätze durch die folgenden Gleichungen beschreiben:

Substanz: 70 Hz, 300 bar, $40 \leq \Theta \leq 80 \text{ °C}$

$$\ln [k_{p \text{ Copo}} / (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})] = (16.46 \pm 1.79) - (3197 \pm 207) \cdot (T^{-1} / \text{K}^{-1}) \quad (11.2)$$

CO_2 : 60 Hz, 300 bar, $80 \leq \Theta \leq 100 \text{ °C}$

$$\ln [k_{p \text{ Copo}} / (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})] = (16.91 \pm 0.55) - (3423 \pm 121) \cdot (T^{-1} / \text{K}^{-1}) \quad (11.3)$$

25 Hz, 300 bar, $40 \leq \Theta \leq 80 \text{ °C}$

$$\ln [k_{p \text{ Copo}} / (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})] = (16.78 \pm 1.62) - (3409 \pm 195) \cdot (T^{-1} / \text{K}^{-1}) \quad (11.4)$$

Es wird im Diskussionsteil (Abschnitt 11.2.5) ausführlich darauf eingegangen, welche der für die unterschiedlichen Laserpulsfolgeraten erhaltenen Gleichungen zur Abschätzung von $k_{p \text{ Copo}}$ geeignet ist. Die Aktivierungsenergien, die gemäß $\partial (\ln k_p) / \partial T^{-1} = -E_A / R$ für die drei Datensätze berechnet werden, stimmen wie erwartet innerhalb der Fehler überein, was sich durch die Konfidenzellipsoide in Abbildung 11.5 schon angedeutet hat. Sie sind neben den Aktivierungsenergien der k_p -Werte der Homopolymerisationen in Tabelle 11.2 aufgeführt. Die E_A -Werte für k_p von Styrol in Substanz (250 bar) sowie von BA in Substanz (1 bar) und in CO_2

(1000 bar) sind der Literatur entnommen [1,9,19], die Aktivierungsenergie von k_p für Styrol in CO_2 wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmt (siehe auch Kapitel 10).

$E_A(k_p) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Styrol/BA	Styrol	BA
Substanz	(26.6 ± 1.7)	$30.7^{[19]}$	$17.4^{[9]}$
CO_2	$(28.5 \pm 1.0)^{60 \text{ Hz}}$ $(28.3 \pm 1.6)^{25 \text{ Hz}}$	(30.4 ± 2.1)	$(17.0 \pm 1.2)^{[1]}$

Tab. 11.2: Aktivierungsenergien von k_p für Styrol/BA-Copolymerisationen in Substanz und in CO_2 (Angaben zu den experimentellen Bedingungen siehe Text); Daten für Styrol in Substanz (250 bar) und für BA in Substanz (1 bar) sowie in CO_2 (1000 bar) stammen aus der Literatur; $E_A(k_p)$ für Styrol in CO_2 siehe auch Abschnitt 10.1.1

Aus Tabelle 11.2 ist ersichtlich, daß die Aktivierungsenergie für k_p der Styrol/BA-Copolymerisation zwischen den beiden Werten für die Homopolymerisationen liegt. Da sowohl für Styrol (siehe Abschnitt 10.1.1) als auch für BA [2] kein Einfluß des CO_2 auf die Aktivierungsenergie der Wachstumsreaktion gefunden werden konnte, entspricht es den Erwartungen, daß diese auch im Fall der Copolymerisation beider Monomere insensitiv gegenüber dem Lösungsmittel ist.

Ein direkter Vergleich der im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmten $k_{p \text{ Copo}}$ -Werte mit Literaturdaten ist schwierig, da kaum Untersuchungen der Wachstumskoeffizienten vorliegen, die mit der PLP-SEC-Technik durchgeführt wurden. Lediglich von Davis et al. [5] existieren $k_{p \text{ Copo}}$ -Daten für die Systeme Styrol/MA und Styrol/BA in Substanz bei Atmosphärendruck und zwei verschiedenen Temperaturen (25 und 50 °C). Zur Berechnung der Molmassen wurde mangels der Mark-Houwink-Koeffizienten für die Copolymere je eine Molmassenbestimmung auf Basis der beiden Homopolymer-Kalibrierungen durchgeführt. Die beiden erhaltenen Werte wurden danach mit den Anteilen der Monomere im Copolymer gewichtet und so die Copolymer-Molmasse berechnet. Für BA wurden dabei a - und K -Werte verwendet, die im Vergleich zu Literaturdaten [9, 20] um bis zu einen Faktor zwei kleinere k_p -Werte liefern und daher zur Umrechnung der Molmassen nach der universellen Kalibrierung nicht geeignet sind [21]. Zudem wurden die Experimente bei einer Laserpulsfolge von

10 Hz durchgeführt, während für die Copolymerisationen im Rahmen der vorliegenden Arbeit 25, 60 und 70 Hz verwendet wurden und die Laserpulsfolgerate Einfluß auf die Größe von $k_{p\text{ Copo}}$ hat (siehe auch Abschnitt 11.2.3). Die von Davis et al. [5] erhaltenen Daten werden daher nicht zu einem Vergleich der Absolutwerte der Geschwindigkeitskoeffizienten herangezogen. Ein Vergleich der Datensätze in Bezug auf die Abhängigkeit der $k_{p\text{ Copo}}$ -Werte von der Zusammensetzung der Monormischung findet sich in den Abschnitten 11.2.4 und 11.2.5.

11.2.2 Druckabhängigkeit von $k_{p\text{ Copo}}$

Die Druckabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p von Styrol/BA-Copolymerisationen wurde in CO_2 und in Substanz bei 80 °C und einem Stoffmengenverhältnis der Monomere von 1:1 untersucht. Die Experimente mit ca. 41 Gew.% CO_2 wurden unter Verwendung einer Laserpulsfolgerate von 25 bzw. 60 Hz, diejenigen in Substanz mit $\nu = 70$ Hz durchgeführt. Der Monomerumsatz U lag jeweils unterhalb von 4 %, die Laserenergie betrug 2-4 mJ/Puls, und die Initiatorkonzentration (DMPA) lag bei $9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Die Reaktionsbedingungen (Druck p , Laserpulsfolgerate ν und Gesamtmonomerkonzentration \bar{c}_M) sowie die Molmassen M_1 und M_2 an den Wendepunkten der gegen PS kalibrierten Verteilungen sind im Anhang B in den Tabellen B.2 und B.5 aufgelistet. In der vorletzten Spalte der Tabelle ist die aus M_1 mit den Mark-Houwink-Parametern a_{Copo} und K_{Copo} (siehe Abschnitt 11.1) berechnete Molmasse $M_{1\text{ Copo}}$ angegeben, die letzte Spalte enthält den daraus berechneten $k_{p\text{ Copo}}$ -Wert.

Abbildung 11.6 zeigt eine Auftragung der $k_{p\text{ Copo}}$ -Werte für die Styrol/BA-Copolymerisationen gegen den Druck im Druckbereich von 300 bis 1500 bar. Als Quadrate sind die Ergebnisse der Substanz-Polymerisationen, als Kreise die der Experimente in CO_2 eingetragen. Ein Datenpunkt aus einer Polymerisation in CO_2 bei 300 bar, 80 °C und mit einer Laserpulsfrequenz von 60 Hz ist als Dreieck ebenfalls eingezeichnet. Zusätzlich sind die mit dem Programm CONTOUR [18] berechneten Konfidenzellipse der Aktivierungsparameter für die in Substanz bei 70 Hz und in CO_2 bei 25 Hz erhaltenen k_p -Werte dargestellt. Sie verdeutlichen den kleinen statistischen Fehler der hier bestimmten Aktivierungsvolumina (siehe unten).

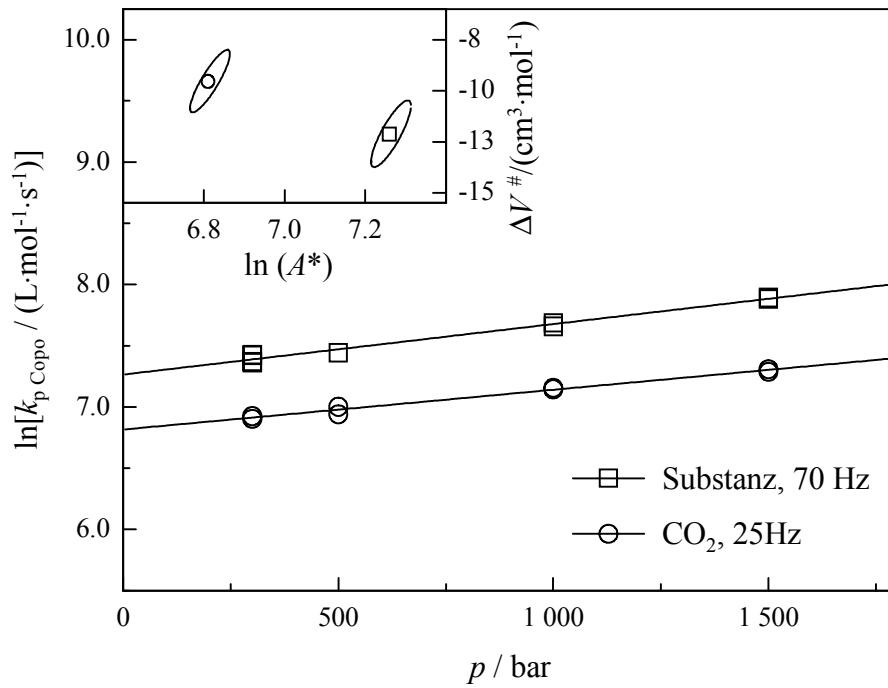


Abb. 11.6: Druckabhängigkeit von $k_{p \text{ Copo}}$ für Styrol/BA-Copolymerisationen bei 80 °C und einem Stoffmengenverhältnis der Monomere von 1:1 in 41 Gew.% CO₂ (O: $\nu = 25 \text{ Hz}$) und in Substanz (\square : $\nu = 70 \text{ Hz}$)

Wie bei der Temperaturabhängigkeit schon beobachtet, liegen die in CO₂ bestimmten $k_{p \text{ Copo}}$ -Werte unterhalb der Substanz-Daten. Die Werte in Substanz und in CO₂ wurden jedoch bei unterschiedlichen Laserpulsfolgeraten erhalten (vergl. Abschnitt 11.2.5, Diskussion). Ebenso wie im Fall der Temperaturvariation kann auch bei der Druckvariation anhand der gezeigten Daten der Einfluß des Lösungsmittels CO₂ auf $k_{p \text{ Copo}}$ nicht eindeutig quantifiziert werden, da die $k_{p \text{ Copo}}$ -Werte in Gegenwart von CO₂ bei Variation der Laserpulsfolgerate nicht konstant bleiben. Dieses Phänomen wird im nächsten Abschnitt näher untersucht. Die Datenpunkte lassen sich durch folgende Gleichungen sehr gut anpassen:

Substanz: 70 Hz, 80 °C, $300 \leq p \leq 1500 \text{ bar}$

$$\ln [k_{p \text{ Copo}} / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})] = (7.26 \pm 0.06) + (4.12 \pm 0.40) \cdot 10^{-4} \cdot (p / \text{bar}) \quad (11.5)$$

CO₂: 25 Hz, 80 °C, $300 \leq p \leq 1500 \text{ bar}$

$$\ln [k_{p \text{ Copo}} / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})] = (6.81 \pm 0.06) + (3.25 \pm 0.39) \cdot 10^{-4} \cdot (p / \text{bar}) \quad (11.6)$$

Aus den Gleichungen berechnet man nach $\partial (\ln k_p)/\partial p = -\Delta V^\#/(R \cdot T)$ ein Aktivierungsvolumen für $k_{p \text{ Copo}}$ von $\Delta V^\#(k_{p \text{ Copo}}, \text{Substanz}) = -(12.1 \pm 1.2) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ in Substanz und $\Delta V^\#(k_{p \text{ Copo}}, \text{CO}_2) = -(9.6 \pm 1.1) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ in CO_2 . Der Wert in CO_2 liegt etwas unterhalb des Substanz-Wertes, aber innerhalb der Fehler stimmen die beiden Aktivierungsvolumina fast überein. Diese Beobachtung deckt sich mit Befunden zu den Homopolymerisationen von Styrol (siehe Kapitel 10 und [19]) und BA [2]. Für Styrol findet man $\Delta V^\#(k_p)$ -Werte von $-(11.3 \pm 1.1) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ in CO_2 und $-(11.3 \pm 1.0) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [19] in Substanz. Für BA wird ein Aktivierungsvolumen von $-(12.2 \pm 1.5) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ in CO_2 [1,2] angegeben, für Acrylate in Substanz liegt $\Delta V^\#(k_p)$ zwischen -11.2 und $-11.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [22]. Auch die Aktivierungsvolumina von k_p der Homopolymerisationen von Acrylaten und Styrol unterscheiden sich demnach nicht. Ein Vergleich der Aktivierungsvolumina von $k_{p \text{ Copo}}$ mit denen der Homopolymerisationen zeigt, daß $\Delta V^\#(k_{p \text{ Copo}})$ mit den $\Delta V^\#$ -Werten für die Homopolymerisationen übereinstimmt.

11.2.3 Einfluß der Laserpulsfolgerate auf $k_{p \text{ Copo}}$

In den Abschnitten zur Temperatur- und Druckabhängigkeit des $k_{p \text{ Copo}}$ -Wertes von Styrol/BA-Copolymerisationen ist deutlich geworden, daß für Polymerisationen in CO_2 die Laserpulsfolgerate einen Einfluß auf den Wachstumskoeffizienten hat. Ein solcher Effekt konnte auch schon für PLP-SEC-Experimente von Styrol in CO_2 (siehe Abschnitte 10.1.3 und 10.1.4) und für Homopolymerisationen verschiedener Methacrylate [23,24,25] und Styrol in Substanz [26] festgestellt werden.

Um zu überprüfen, ob für Styrol/BA-Copolymerisationen ein (geringer) Lösungsmittel-einfluß auf $k_{p \text{ Copo}}$ durch das CO_2 vorliegt oder ob es sich um einen Effekt der Laserpulsfolgerate handelt, wurden PLP-SEC-Experimente unter Variation von ν durchgeführt. Auch für einige Substanz-Copolymerisationen wurde die Laserpulsfolgerate variiert. Die Experimente in Gegenwart von CO_2 fanden bei 300 bar, einem CO_2 -Gehalt von ca. 41 Gew.% sowie 80 und 100 °C statt, die Laserpulsfolgerate betrug dabei 25 bzw. 60 Hz. Die Substanz-Copolymerisationen wurden bei 300 bar, 80 °C, zwei Initiatorkonzentrationen ($9 \cdot 10^{-3}$ und $3.7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) und bei Laserpulsfolgeraten von 20 bis 100 Hz durchgeführt. Das Monomermischungsverhältnis betrug bei sämtlichen Polymerisationen 1:1, während alle anderen experimentellen Bedingungen wie Umsatz und Laserenergie entsprechend den bei der Temperatur- und Druckabhängigkeit (Abschnitt 11.2.1 und 11.2.2) genannten Bedingungen gewählt wurden. Eine Zusammenstellung der Meßbedingungen sowie der Ergebnisse für $k_{p \text{ Copo}}$ findet

sich in den Tabellen B.1 und B.6 in Anhang B. Der Einfluß der Laserpulsfrequenz auf $k_{p \text{ Copo}}$ ist in Abbildung 11.7 veranschaulicht. Dargestellt sind als ausgefüllte Marker Daten bei 80 und 100 °C in Gegenwart von ca. 41 Gew.% CO₂ sowie als offene Marker Werte bei 80 °C in Substanz bei zwei Initiatorkonzentrationen c_I . Durch die Meßdaten wurden Geraden gelegt, um den Effekt der Laserpulsfolgerate deutlich zu machen. Es wird jedoch darauf hingewiesen, daß die Abhängigkeit der $\ln k_{p \text{ Copo}}$ -Werte von ν nicht linear sein muß.

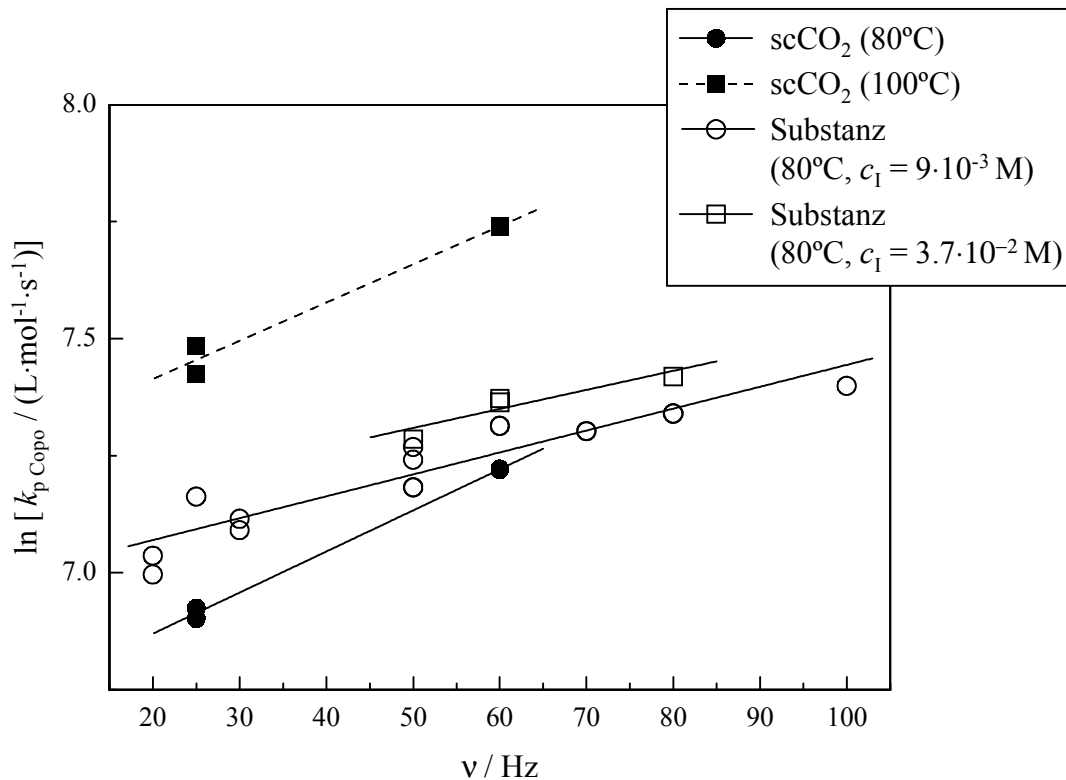


Abb. 11.7: Abhängigkeit des $k_{p \text{ Copo}}$ -Wertes des Systems Styrol/BA von der Laserpulsfolgerate in PLP-SEC-Experimenten bei 300 bar und den angegebenen Temperaturen in Gegenwart von 41 Gew.% CO₂ (ausgefüllte Marker) und in Substanz (offene Marker); Polymerisationen in Substanz wurden bei den angegebenen Initiatorkonzentrationen c_I durchgeführt (weitere Informationen siehe Text).

Aus der Abbildung wird deutlich, daß ein signifikanter Einfluß der Pulsfolgerate auf $k_{p \text{ Copo}}$ besteht. So steigt der Wachstumskoeffizient der Copolymerisation um 26 bzw. 25 % an, wenn bei 80 und 100 °C die Laserpulsrepetitionsrate ν von 25 auf 60 Hz erhöht wird. Für Styrol-Homopolymerisationen in CO₂ wird unter diesen Bedingungen (80 °C, 300 bar) kein signifikanter Anstieg von k_p mit ν gefunden, allerdings wurde die Laserpulsfolgerate auch nur im

Bereich von 5 bis 20 Hz variiert (siehe Kapitel 10). Bei Polymerisationen in Substanz beobachtet man in einem vergleichbaren Bereich der Laserpulsfolgeraten einen etwas weniger steilen Anstieg von $k_{p\text{ Copo}}$ mit der Laserpulsfolgerate als in CO_2 . Er beträgt für die bei einer Initiatorkonzentration von $c_I = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ erhaltenen $k_{p\text{ Copo}}$ -Werte zwischen 20 bis 50 Hz ca. 13 %, über den gesamten betrachteten Frequenzbereich (20 bis 100 Hz) ca. 30 %. Der Anstieg tritt bei beiden verwendeten Initiatorkonzentrationen auf. Zusätzlich findet man ein erhöhtes $k_{p\text{ Copo}}$ in Substanz bei der höheren Initiatorkonzentration von $c_I = 3.7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Die Erhöhung beträgt allerdings nur ca. 7 % gegenüber den mit der niedrigeren Initiatorkonzentration erhaltenen $k_{p\text{ Copo}}$ -Werten in Substanz und liegt somit innerhalb der Unsicherheit, die man für mit der PLP-SEC-Methode bestimmte k_p -Werte zugrundelegen muß. Wie bereits erwähnt, deutet sich auch für Substanz-Homopolymerisationen von Styrol ein Anstieg von k_p mit ν an. Er beträgt bei 70 °C und 1000 bar ca. 7 % bei Erhöhung der Laserpulsfolgerate von 9.9 auf 52 Hz. Der Anstieg ist zwar systematisch, liegt aber innerhalb der experimentellen Unsicherheit.

Aus den in Abbildung 11.7 gezeigten Datenpunkten läßt sich die Änderung von $\ln k_{p\text{ Copo}}$ mit der Laserpulsfolgerate, $\Delta \ln k_{p\text{ Copo}} / \Delta \nu$, in dem jeweils betrachteten Frequenzbereich angeben. Es ist zu beobachten, daß der Einfluß von ν auf $k_{p\text{ Copo}}$ in Gegenwart von CO_2 mit $\Delta \ln k_{p\text{ Copo}} / \Delta \nu = 0.0085 \text{ Hz}^{-1}$ etwa doppelt so groß ist wie in Substanz, wo $\Delta \ln k_{p\text{ Copo}} / \Delta \nu = 0.0044 \text{ Hz}^{-1}$ gilt.

Ein Anstieg von $k_{p\text{ Copo}}$ mit der Laserpulsfolgerate konnte auch von C. Isemer für die Copolymerisationen von Styrol/MMA und Styrol/BMA in Substanz und in CO_2 gefunden werden [27]. Wie für das in der vorliegenden Arbeit untersuchte System die k_p -Erhöhung in CO_2 etwas deutlicher ausgeprägt als in Substanz. Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich der Anstieg in $k_{p\text{ Copo}}$ bei Erhöhung der Laserpulsfolgerate nicht auf die Verwendung fehlerbehafteter oder ungeeigneter Mark-Houwink-Parameter zurückführen läßt. Es hat sich gezeigt, daß die Abhängigkeit der $k_{p\text{ Copo}}$ -Werte von ν bereits in etwa demselben Ausmaß wie hier dargestellt zu beobachten ist, wenn man die direkt aus den gegen PS kalibrierten MWDs bestimmten Molmassen am Wendepunkt (M_{PS}) zur Berechnung eines $k_{p\text{ Copo}}$ verwendet. Größere Fehler der Mark-Houwink-Parameter hätten sich auch in der Temperatur- und Druckabhängigkeit von $k_{p\text{ Copo}}$ widerspiegelt, da dort für Polymerisationen in Substanz und in CO_2 ebenfalls unterschiedliche Molmassenbereiche der Polymere vorlagen.

Die signifikante Abhängigkeit der mit der PLP-SEC-Methode bestimmten k_p -Werte von der Laserpulsfolgerate ist ein wichtiges Phänomen, welches sich nicht auf das hier untersuchte Copolymerisationssystem Styrol/BA beschränkt. Auf mögliche Erklärungen dieses Effektes und einen Vergleich mit anderen systematischen Untersuchungen zu diesem Thema wird in der Diskussion ausführlich eingegangen (siehe Abschnitt 11.2.5).

11.2.4 Variation der Zusammensetzung der Monomermischung

Zur kinetischen Analyse und vor allem zur Überprüfung von Copolymerisationsmodellen sind $k_{p\text{ Copo}}$ -Daten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Monomergemisches unerlässlich. Aus diesem Grund wurden bei 300 bar und 80 °C in Substanz und in CO₂ PLP-SEC-Experimente bei unterschiedlichen Molverhältnissen der Monomere durchgeführt. Bei den Polymerisationen in Gegenwart von ca. 41 Gew.% CO₂ wurde eine Laserpulsfolgerate von 25 Hz, bei denen in Substanz von 70 Hz verwendet. Bei diesen Pulsfolgeraten ist gewährleistet, daß für ein Reaktionsmedium die Bestimmung von $k_{p\text{ Copo}}$ über einen sehr großen Bereich von f_{Styrol} unter Verwendung desselben ν möglich ist. Alle übrigen experimentellen Bedingungen sind in den Abschnitten 11.2.1 und 11.2.2 angegeben. Der niedrigste Styrol-Gehalt f_{Styrol} in der Monomerausgangsmischung betrug 25 mol%. In Richtung noch niedrigerer Werte für f_{Styrol} steigt $k_{p\text{ Copo}}$ stark an. Wie für BA-Homopolymerisationen treten außerdem vermehrt Transferreaktionen auf, und MWDs mit einer ausgeprägten PLP-Struktur können nur noch unter Verwendung höherer Laserpulsfolgeraten erhalten werden. Wie allerdings im vorherigen Abschnitt 11.2.3 festgestellt wurde, führt dies zu einem überlagerten Effekt der Pulsfolgerate auf $k_{p\text{ Copo}}$. Die bei verschiedenen Werten von ν erhaltenen Koeffizienten könnten zwar auf eine gemeinsame Laserpulsfolgerate korrigiert werden, was aber zu zusätzlichen Unsicherheiten in $k_{p\text{ Copo}}$ führen würde. Für Experimente in CO₂ wurde daher darauf verzichtet, bei Styrol-Gehalten unterhalb von 25 mol% mit einer höheren Laserpulsfolgerate zu messen. Für Substanz-Copolymerisationen hat die Laserpulsfrequenz keinen so starken Einfluß auf $k_{p\text{ Copo}}$ wie für Polymerisationen in Gegenwart von CO₂ (siehe Abschnitt 11.2.3), daher wurde für die Experimente mit $0.25 \leq f_{\text{Styrol}} \leq 1.0$ eine Laserpulsfolgerate von 70 Hz gewählt, während die Experimente bei $f_{\text{Styrol}} = 0.15$ mit $\nu = 90$ Hz durchgeführt wurden. Bei einem noch niedrigeren Styrol-Gehalt (5 mol%) konnten selbst mit dieser erhöhten Pulsfolgerate keine strukturierten MWDs mehr erhalten werden.

In Abbildung 11.8 sind die Ergebnisse der Variation der Monomermischung für Copolymerisationen bei 80 °C und 300 bar in Substanz und in Gegenwart von ca. 41 Gew.% CO₂ darge-

stellt. In der Abbildung ist der natürliche Logarithmus von $k_{p\text{ Copo}}$ gegen f_{Styrol} aufgetragen, wobei die k_p -Werte für BA ($f_{\text{Styrol}} = 0$) in Substanz und CO_2 ausgehend von Literaturdaten extrapoliert wurden. Zur Berechnung von k_p für BA in CO_2 bei 80 °C und 300 bar wurde ein Aktivierungsvolumen von $\Delta V^\#(k_p) = -12.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ und eine Aktivierungsenergie von $E_A(k_p) = 17.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ verwendet [2]. Die Extrapolation des Substanz- k_p -Wertes erfolgte ausgehend von einem gemeinsamen Fit der k_p -Daten von Beuermann et al. [9] und Lyons et al. [28] in Abhängigkeit von der Temperatur sowie mit einem Aktivierungsvolumen von $\Delta V^\#(k_p) = -12.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [21].

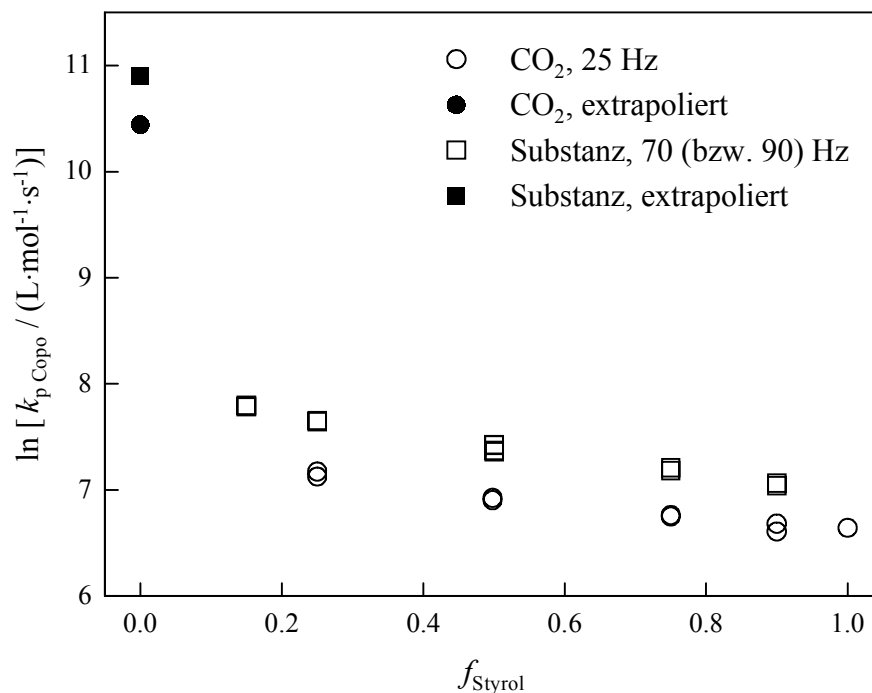


Abb. 11.8: Variation von $k_{p\text{ Copo}}$ mit f_{Styrol} für Styrol/BA-Copolymerisationen in Substanz und in Gegenwart von ca. 41 Gew.% CO_2 bei 80 °C, 300 bar und den angegebenen Laserpulsfolgeraten (Substanz-Messung bei $f_{\text{Styrol}} = 0.15$: $\nu = 90 \text{ Hz}$); zur Extrapolation der k_p -Daten von BA siehe Text

Die in Gegenwart von CO_2 erhaltenen $k_{p\text{ Copo}}$ -Daten liegen unterhalb der Werte in Substanz, allerdings wurden bei den Experimenten unterschiedliche Laserpulsfolgeraten verwendet. Diese haben einen signifikanten Einfluß auf $k_{p\text{ Copo}}$ (siehe auch Abschnitt 11.2.3), so daß ein direkter Vergleich der Daten in CO_2 und in Substanz nicht möglich ist. Eine Diskussion der Effekte von Laserpulsfolgerate und CO_2 findet sich in Abschnitt 11.2.5. Der Verlauf von $k_{p\text{ Copo}}$ bei Variation von f_{Styrol} ist für die beiden Datensätze aber sehr ähnlich. Der Wach-

stumsgeschwindigkeitskoeffizient steigt bei wachsendem BA-Gehalt im Monomergemisch zunächst nur mäßig an, und bis hin zu hohen BA- und dementsprechend niedrigen Styrol-Gehalten ist nur ein relativ geringer Einfluß von f_{Styrol} zu erkennen. Während sich die k_p -Werte der BA- und Styrol-Homopolymerisation in CO_2 und in Substanz um einen Faktor 45 bzw. 70 unterscheiden, beträgt der Unterschied zwischen den gezeigten $k_{p \text{ Copo}}$ -Werten und k_p von Styrol in beiden Lösungsmitteln maximal einen Faktor zwei bis drei. Der Einfluß des BA, welches im Vergleich zu Styrol einen sehr hohen Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten besitzt, kommt also erst bei relativ hohen Gehalten des Acrylats in der Monomermischung zum tragen. Diese Beobachtung wurde auch schon von Davis et al. [5] bei der Untersuchung der Wachstumskinetik von Styrol/MA- und Styrol/BA-Copolymerisationen in Substanz bei Atmosphärendruck mit der PLP-SEC-Technik gemacht. Vor allem für Messungen bei einer Temperatur von 50 °C, die der hier verwendeten Temperatur von 80°C am nächsten kommt, stiegen die $k_{p \text{ Copo}}$ -Werte für beide Systeme erst unterhalb von 20 mol% Acrylat deutlich an.

11.2.5 Diskussion

In diesem Abschnitt wird zunächst auf die Aktivierungsparameter des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten für Styrol/BA-Copolymerisationen eingegangen. Es folgt eine Diskussion des Einflusses der Pulsfolgerate auf $k_{p \text{ Copo}}$, und schließlich wird die Abhängigkeit der $k_{p \text{ Copo}}$ -Werte von der Zusammensetzung der Monomerausgangsmischung f_{Styrol} behandelt. Es wird darauf hingewiesen, daß die PLP-SEC-Technik lediglich die Bestimmung des Produktes aus Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient und Monomerkonzentration ($k_p \cdot c_M$) erlaubt. Daher kann vor allem bei Lösungspolymerisationen nicht immer unterschieden werden, ob eventuell auftretende Effekte tatsächlich durch eine Änderung von k_p zustandekommen, oder ob sie auf Variationen z.B. der lokalen Monomerkonzentration beruhen. Im Verlauf der Diskussion wird auf diese Tatsache allerdings nicht immer ausdrücklich hingewiesen. Um die Diskussion nicht durch umständliche Formulierungen zu verkomplizieren, wird anstelle des Ausdrucks $k_p \cdot c_M$ oder $k_{p \text{ Copo}} \cdot c_M$ häufig die verkürzte Form k_p oder $k_{p \text{ Copo}}$ gewählt.

Aktivierungsparameter $E_A(k_{p \text{ Copo}})$ und $\Delta V^\#(k_{p \text{ Copo}})$

Für die in Abschnitt 11.2.1 bestimmten Aktivierungsenergien von $k_{p \text{ Copo}}$ kann ebenso wie für die entsprechenden Werte der Homopolymerisationen (siehe Abschnitt 10.1.1 und [2,19]) kein Einfluß des CO_2 festgestellt werden. Die Aktivierungsenergien von k_p für die Styrol/BA-Copolymerisationen in Substanz und in CO_2 liegen außerdem zwischen den Werten für die Homopolymerisationen, allerdings unterscheiden sie sich stärker von $E_A(k_p)$ für BA als von

dem entsprechenden Styrol-Wert. Der Grund dafür kann sein, daß durch den bei $f_{\text{Styrol}} = 0.5$ verstärkten Einbau von Styrol in das Copolymer und der Fähigkeit des Styrols, sehr stabile Radikale zu bilden, die Aktivierungsenergie für die Wachstumsreaktion der Copolymerisation heraufgesetzt wird, da E_A unter anderem durch die Radikalstabilität bestimmt wird. Es ist zu erwarten, daß sich bei Monomermischungen mit einem wachsenden BA-Anteil die Aktivierungsenergie von $k_p \text{ Copo}$ dem Wert für reines BA annähert.

Die Aktivierungsvolumina von k_p für Styrol- und Acrylat-Homopolymerisationen sind sowohl in Substanz als auch in Gegenwart von CO_2 innerhalb der experimentellen Unsicherheit nicht zu unterscheiden [1,2,19,22]. Als Erklärung dafür kann die Tatsache herangezogen werden, daß (im Gegensatz zu den Methacrylaten) durch das Wasserstoff-Atom in α -Stellung die gleiche Substitution an der Doppelbindung vorliegt und so eine vergleichbare sterische Hinderung des Übergangszustandes zu beobachten ist [29]. Die Aktivierungsvolumina der Styrol/BA-Copolymerisationen bei 80 °C stimmen daher erwartungsgemäß innerhalb der experimentellen Ungenauigkeiten mit den ΔV^\ddagger -Werten der Homopolymerisationen überein. Sie sind außerdem in Gegenwart von CO_2 und in Substanz identisch, was ebenfalls für die entsprechenden Werte der Homopolymerisationen von Styrol und BA beobachtet wurde. Sowohl Aktivierungsvolumina als auch Aktivierungsenergien sind unabhängig von der Laserpulsfolgerate.

Einfluß der Laserpulsfolgerate auf $k_p \text{ Copo}$

Abschnitt 11.2.3 macht deutlich, daß ein signifikanter Einfluß der Laserpulsfolgerate auf $k_p \text{ Copo}$ zu beobachten ist. Dieser ist vor allem für Copolymerisationen in CO_2 besonders ausgeprägt und tritt wie schon erwähnt auch für Homo- und Copolymerisationen einer Reihe anderer Systeme auf [23,24,26,27]. Beuermann et al. [23] haben den Einfluß der Laserpulsfolgerate auf den k_p -Wert von verschiedenen Methacrylaten (Butylmethacrylat (BMA), Dodecylmethacrylat (DMA), Glycidylmethacrylat (GMA), Hydroxypropylacrylat (HPMA) und Cyclohexylmethacrylat (CHMA)) aus PLP-SEC-Experimenten untersucht. Für DMA und GMA wurde ein Anstieg von k_p um bis zu 20 % bei Erhöhung der Laserpulsfolgerate von 10 auf 100 Hz festgestellt, für HPMA wurde ein Abfall von k_p um 13 % im gleichen ν -Bereich beobachtet. Für CHMA konnte dagegen bei Variation der Laserpulsfolgerate von 10 bis 100 Hz kein Einfluß auf k_p festgestellt werden. Der Einfluß der Pulsfolgerate auf k_p ist demnach kein systemspezifischer Effekt, der ausschließlich für Styrol/BA-Copolymerisationen bzw. nur in Gegenwart von CO_2 auftritt. Er wurde auch bei der Untersuchung von Sty-

rol/Methacrylat-Copolymerisationen in CO_2 [27] und von Methacrylat-Homopolymerisationen in Substanz und in Lösung von Toluol gefunden [23]. Von Beuermann et al. wurden verschiedene Faktoren, die über ν zu einer Erhöhung von k_p beitragen könnten, experimentell überprüft. Auf diese soll im folgenden kurz eingegangen werden.

(i) Fehler in den verwendeten Mark-Houwink-Parametern:

Wenn sich Fehler in den Mark-Houwink-Parametern auf kleine und große Molmassen unterschiedlich auswirken, kann dies zu Ungenauigkeiten in den k_p -Werten führen, die aus Experimenten mit verschiedenen Pulsfolgeraten und damit unterschiedlich großen Molmassen am Wendepunkt der MWDs erhalten wurden. Es kann jedoch weitgehend ausgeschlossen werden, daß der Effekt der Pulsfolgerate auf k_p durch fehlerhafte Mark-Houwink-Parameter entsteht. Beuermann et al. [9,23] haben zur Umrechnung der Molmassen verschiedener Polymethacrylate α - und K -Werte verwendet, die über ein „triple detector“-SEC-Gerät [9] erhalten wurden. Diese lieferten MWDs, die in sehr guter Übereinstimmung mit Verteilungen aus direkter Kalibrierung der SEC sind [30]. Auch bei Verwendung sehr verlässlicher Mark-Houwink-Parameter ist also ein Einfluß der Laserpulsfolgerate auf k_p zu beobachten. Es kommt hinzu, daß für die Styrol/BA-Copolymerisationen im Rahmen der vorliegenden Arbeit derselbe ν -Effekt auf $k_{p \text{ Copo}}$ festgestellt wird, wenn $k_{p \text{ Copo}}$ aus den zweiten Wendepunkten der MWDs bestimmt wird, welche bei deutlich höheren Molmassen liegen als die ersten Wendepunkte. Der beobachtete Effekt ist also unabhängig von dem betrachteten Molmassenbereich.

(ii) Form der MWD:

Bei der Verwendung unterschiedlicher Laserpulsfolgeraten im Rahmen von PLP-SEC-Experimenten tritt eine starke Veränderung der Form der durch SEC-Analyse erhaltenen MWDs auf. Es wäre denkbar, daß es über die experimentelle SEC-Verbreiterung je nach Form der MWDs zu einer unterschiedlichen Beeinflussung der Wendepunktlage kommt. Zur Überprüfung dieser Vermutung haben Beuermann et al. [23] in ihren Experimenten bei verschiedenen Laserpulsfolgeraten (25, 50 und 100 Hz) jeweils die Initiatorkonzentration um bis zu einen Faktor 20 variiert. Dies führte zu Verteilungen unterschiedlicher Breite mit sehr unterschiedlichen Peakhöhenverhältnissen. Dennoch konnte innerhalb einer Meßreihe mit konstanter Laserpulsfolgerate kein Einfluß der Form der MWD auf die Lage der Wendepunkte und damit auf k_p beobachtet werden.

(iii) Aufheizen der PLP-Proben bei hohen Laserpulsfolgeraten:

Ein Aufheizen der Proben bei Laserbestrahlung mit hohen Pulsfolgeraten könnte ebenfalls zu einer Erhöhung in k_p beitragen. Der ν -Effekt sollte dann bei verschiedenen Monomerumsätzen unterschiedlich stark ausgeprägt sein. Polymerisationen von Methacrylaten, die bis zu Monomerumsätzen von ca. 0.5 bis 4 % durchgeführt wurden, haben bei jeweils konstanter Laserpulsfolgerate (10 bzw. 100 Hz) allerdings keinen Unterschied in k_p ergeben [23]. Bei den PLP-SEC-Experimenten im Rahmen der vorliegenden Arbeit erscheint ein Aufheizen der Proben aufgrund des hohen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses unwahrscheinlich [1,31]. Außerdem wurde auch bei Verwendung relativ hoher Laserpulsfolgeraten von 60 bis 100 Hz ca. 1 bis 2 min gepulst. Insbesondere bei Experimenten in CO_2 , wo das Thermoelement direkten Kontakt zur Reaktionsmischung hat, hätte eine Temperaturerhöhung in dieser Zeit meßbar sein sollen.

Es wird deutlich, daß keiner der genannten Faktoren die Abhängigkeit der k_p -Werte von der Laserpulsfolgerate zufriedenstellend erklären kann. Wie aus der unterschiedlichen Frequenzabhängigkeit der $k_{p \text{ Copo}}$ -Werte in CO_2 und in Substanz (siehe Abbildung 11.7) ersichtlich wird, handelt es sich offenbar um einen überlagerten Effekt auf $k_{p \text{ Copo}}$, der sowohl durch das Lösungsmittel (CO_2) als auch durch die Laserpulsfolgerate zustandekommt. Ähnliches wurde bereits von Beuermann et al. [23] für DMA-Homopolymerisationen in Toluol und in Substanz beobachtet. Auch für herkömmliche Lösungsmittel ist offenbar der Lösungsmiteleinfluß auf k_p durch einem Einfluß der Laserpulsfolgerate überlagert. Für die Styrol/BA-Copolymerisationen im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll der ν -Effekt nun in CO_2 und in Substanz für unterschiedliche Bereiche von Laserpulsfolgeraten und damit Copolymer-Molmassen genauer betrachtet werden. Zum Vergleich werden die Molmassen an den ersten Wendepunkten der MWDs herangezogen. Da die erhaltenen Molmassenverteilungen relativ eng sind, liefert dieser Wert eine befriedigende Abschätzung für die Molmassen der Copolymerproben. Es werden nur $k_{p \text{ Copo}}$ -Werte bei 300 bar und 80 °C verglichen. Für Laserpulsfolgeraten von 50 bis 70 Hz erhält man in CO_2 und in Substanz $k_{p \text{ Copo}}$ -Werte, die innerhalb der Fehler nahezu übereinstimmen. Bei diesen Werten von ν betragen die Copolymer-Molmassen am ersten Wendepunkt der MWDs in CO_2 ca. 11 000 und in Substanz 18 000 bis 23 000. Die Anwendung niedriger Laserpulsfolgeraten von 20 bis 30 Hz führt dagegen in CO_2 und in Substanz zu $k_{p \text{ Copo}}$ -Werten, die sich um ca. 16 % unterscheiden. Die in CO_2 erhaltenen Werte liegen dabei unterhalb der Substanz-Daten. Bei diesen niedrigen ν -Werten ergeben sich in CO_2 Molmassen am

ersten Wendepunkt der MWDs von ca. 20 000, in Substanz erhält man Molmassen von ca. 35 000 bis 50 000. Eine Erklärung für diese Beobachtungen könnte sein, daß bei höheren Laserpulsfolgeraten von 50 bis 70 Hz so kleine Molmassen der Copolymere entstehen, daß sich die Lösungsmittelqualität nicht auf die Knäueldimensionen [32] und auf die lokale Monomerkonzentration auswirkt. Daher tritt keine Änderung der Wachstumskinetik der Copolymerisation auf. Bei Anwendung niedriger Laserpulsfolgeraten erhält man dagegen Polymere höherer Molmassen, so daß die geringe Lösungsmittelgüte des CO₂ zum Tragen kommen kann und ein Effekt des CO₂ auf die Wachstumsgeschwindigkeit einsetzt. Es bietet sich an, $k_{p \text{ Copo}}$ -Werte in CO₂ und in Substanz zu vergleichen, die bei verschiedenen Laserpulsfolgeraten aber etwa gleichen Molmassen am Wendepunkt der MWD erhalten wurden. Für relativ kleine Molmassen mit Werten von 11 000 bis 14 000 am ersten Wendepunkt, die sich durch Anwendung einer Laserpulsfolgerate von 60 Hz in CO₂ und 100 Hz in Substanz ergeben, wird in CO₂ ein gegenüber dem Substanzwert um 20 % erniedrigter $k_{p \text{ Copo}}$ -Wert bestimmt. Für höhere Molmassen von ca. 21 000 bis 22 000 (CO₂: 25 Hz, Substanz: 60 Hz) ist der Effekt des CO₂ sogar noch größer. Es ergibt sich eine Erniedrigung von $k_{p \text{ Copo}}$ in Gegenwart von CO₂ um fast 30 %. Als Erklärung für den größeren CO₂-Effekt auf $k_{p \text{ Copo}}$ bei höheren Polymermolmassen kann man wiederum die schlechtere Löslichkeit höhermolekularer Polymere in CO₂ anführen.

Die bisher präsentierten Ergebnisse zur Styrol/BA-Copolymerisation in CO₂ und in Substanz haben gezeigt, daß für niedrige Laserpulsfolgeraten ($\nu = 20\text{--}30$ Hz) ein Einfluß des Lösungsmittels auf den Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{p \text{ Copo}}$ festgestellt werden kann, für höhere Pulsfolgeraten von ca. 60 Hz findet man dagegen keinen Unterschied in $k_{p \text{ Copo}}$ für Polymerisationen in Substanz und in CO₂. Die Vermutung liegt nahe, daß bei noch höheren Werten von ν kein Unterschied zwischen k_p in Substanz und in CO₂ mehr beobachtet wird, da dann sehr kleine Molmassen der Polymere erhalten werden und ein Einfluß der Knäueldimensionen unwahrscheinlich ist. Diese Vermutung kann experimentell nicht überprüft werden, da bei sehr hohen Pulsfolgeraten keine geeigneten MWDs mehr erhalten werden.

Die Änderung von $k_{p \text{ Copo}}$ für das System Styrol/BA bei Zugabe von CO₂ zur Reaktionsmischung ist, wenn sie auftritt, kleiner als der z.B. für BA-Homopolymerisationen beobachtete Effekt. Der Wachstumskoeffizient von BA wird signifikant durch CO₂ beeinflusst [2,3]. Ebenso wie für MMA [2] findet sich in Gegenwart von CO₂ ein gegenüber dem Substanz-Wert um ca. 40 % erniedrigtes k_p . Im Gegensatz dazu kann für die Homopolymerisation von Styrol keine Änderung von k_p bei Zugabe von CO₂ zum Reaktionssystem beobachtet werden (siehe

Abschnitt 10.1). Aufgrund des Einflusses der Laserpulsfolgerate ist es allerdings nicht zweifelsfrei möglich, die beobachtete Änderung in $k_{p\text{ Copo}}$ der Anwesenheit von CO_2 zuzuschreiben. Allerdings ist es unwahrscheinlich, daß das CO_2 für die beobachteten Effekte verantwortlich ist, weil $k_{p\text{ Copo}}$ und k_p von reinem Styrol sehr ähnlich sind und für Styrol-Homopolymerisationen kein CO_2 -Einfluß gefunden wurde. Zudem liegen relativ kleine Molmassen der Copolymere vor. Aufgrund dieser kleinen Molmassen ist kein großer Einfluß auf deren Knäueldimensionen zu erwarten [32]. Das kann zu einer verbesserten Löslichkeit der Copolymere in CO_2 beitragen und damit einen Einfluß des CO_2 auf die Wachstumsgeschwindigkeit vermindern. Es sei schließlich darauf hingewiesen, daß der Wachstumskoeffizient aus PLP-SEC-Experimenten sicherlich nicht direkt von der Laserpulsfolgerate abhängt, sondern daß es sich bei den beobachteten Effekten vermutlich um den Einfluß anderer, über v kontrollierter Größen wie der Molmasse handelt.

Der überlagerte Einfluß der Laserpulsfolgerate auf die Wachstumskinetik von Styrol/BA-Copolymerisationen kann allerdings auch unter Berücksichtigung der Lösungspolymerisationen mit CO_2 im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht vollständig erklärt werden. Es bietet sich an, die Befunde zunächst für einige Homopolymerisationen zu überprüfen. Bei der Angabe von k_p -Daten aus PLP-SEC-Messungen ist es bis zur Klärung des beobachteten Phänomens wichtig, die jeweils verwendete Laserpulsfolgerate zu nennen. Es empfiehlt sich außerdem, zur Auswertung anderer Experimente bzw. für Modellierungen k_p -Werte zu benutzen, die für Polymere ähnlicher Molmassen erhalten wurden. Für Polymerisationen in CO_2 werden in der Regel kleine Molmassen auftreten, da sonst die Polymerlöslichkeit zu gering ist und bei hohen Molmassen nur geringe Umsätze erreicht werden können. Für den Fall kleiner Molmassen werden die Gleichungen 11.2 und 11.5 zur Abschätzung von $k_{p\text{ Copo}}$ empfohlen, die aus Experimenten in Substanz erhalten wurden.

Variation der Monomermischung

Eine Variation der Monomerzusammensetzung (siehe Abschnitt 11.2.4) zeigt, daß die $k_{p\text{ Copo}}$ -Werte in CO_2 und in Substanz auch bis zu BA-Gehalten von 75 bzw. 85 mol% maximal um einen Faktor 3 von k_p für die Styrol-Homopolymerisation abweichen. Der Unterschied der k_p -Werte der Homopolymerisationen von Styrol und BA beträgt dagegen deutlich mehr als eine Größenordnung. Einen qualitativ ähnlichen Verlauf von $k_{p\text{ Copo}}$ mit f_{Styrol} wie in der vorliegenden Arbeit findet man in der Literatur nicht nur für Styrol/BA-Polymerisationen [5], sondern auch für PLP-SEC-Copolymerisationsexperimente von Styrol mit MA [5], MMA [11,33] und

BMA [33]. Als Begründung für den beobachteten Verlauf von $k_{p \text{ Copo}}$ in Abhängigkeit von f_{Styrol} kann die Fähigkeit des Styrols herangezogen werden, sehr stabile Radikale zu bilden. Anhand der Copolymerisationsparameter (siehe Kapitel 9) wird deutlich, daß bis zu hohen BA-Anteilen in der Monomerausgangsmischung aufgrund der Radikalstabilität im Verhältnis zum Monomeranteil mehr Styrol in das Copolymer eingebaut wird. Es leuchtet daher ein, daß die $k_{p \text{ Copo}}$ -Werte auch bis zu hohen BA-Gehalten im Copolymer in der Größenordnung des k_p -Wertes für Styrol bleiben.

Abschließend soll der Einfluß des CO_2 auf $k_{p \text{ Copo}}$ in Abhängigkeit von f_{Styrol} diskutiert werden. Wie bereits erwähnt, beobachtet man bei der Homopolymerisation von BA ($f_{\text{Styrol}} = 0$) eine Erniedrigung von k_p in Gegenwart von CO_2 um ca. 40 %. Die in Abschnitt 11.2.3 vorgestellten Ergebnisse zur Variation von $k_{p \text{ Copo}}$ mit der Laserpulsfolgerate ν zeigen, daß bei 300 bar, 80 °C, einer äquimolaren Monomermischung ($f_{\text{Styrol}} = 0.5$) und 60 Hz kein Effekt des CO_2 auf $k_{p \text{ Copo}}$ erkennbar ist. Bei ansonsten gleichen Bedingungen und einer Laserpulsfolgerate von 20-30 Hz verringert sich $k_{p \text{ Copo}}$ in CO_2 gegenüber dem Substanzwert um ca. 16 %. Für die Styrol-Homopolymerisation ($f_{\text{Styrol}} = 1$) beobachtet man keine Änderung von k_p in Gegenwart von CO_2 . Es ist also zu vermuten, daß der Einfluß des CO_2 mit steigendem BA-Anteil in der Monomermischung zunimmt. Die gezeigten Ergebnisse reichen allerdings nicht aus, um eine solche Vermutung zu belegen. Der zu erwartende Effekt des CO_2 ist jedoch im Vergleich zu dem starken Anstieg der $k_{p \text{ Copo}}$ -Werte bei BA-Gehalten von 85-100 mol% nicht sehr groß. Die Verringerung von $k_{p \text{ Copo}}$ aufgrund des CO_2 dürfte selbst bei BA-Anteilen von 85 mol% im Bereich von höchstens 20 % liegen. Messungen von $k_{p \text{ Copo}}$ bei höheren BA-Anteilen als 75 mol% erfordern höhere Laserpulsfolgeraten, was sich wiederum vor allem in CO_2 stark auf die Größe von $k_{p \text{ Copo}}$ auswirkt. Da durch Korrekturen des Effektes durch die Laserpulsfolgerate zusätzliche Unsicherheiten in den entsprechenden $k_{p \text{ Copo}}$ -Werten auftreten, liegt der zu erwartende Effekt schon innerhalb der experimentellen Ungenauigkeit. Das System Styrol/BA ist zur Untersuchung der Größe des CO_2 -Effektes in Abhängigkeit von f_{Styrol} nicht sehr gut geeignet, weil bei sehr hohen BA-Gehalten in der Monomermischung kleine Unsicherheiten im Mischungsverhältnis großen Einfluß auf $k_{p \text{ Copo}}$ haben, da sich dieses bei hohen BA-Gehalten sehr stark mit der Mischungszusammensetzung ändert.

Es bietet sich daher an, den Einfluß von CO_2 auf $k_{p \text{ Copo}}$ in Abhängigkeit von der Monomerzusammensetzung für andere Copolymerisations-Systeme zu überprüfen. Styrol/MMA wäre ein geeigneter Kandidat für derartige Untersuchungen, da sich die k_p -Werte der jeweiligen Homopolymerisationen bei 80 °C und 300 bar nur um einen Faktor 1.9 unterscheiden.

Somit sollte es möglich sein, $k_{p \text{ Copo}}$ -Werte für dieses System in CO_2 und in Substanz über den gesamten Bereich von f_{Styrol} unter Verwendung derselben Laserpulsfolgerate zu messen. Zudem sollten Variationen von $k_{p \text{ Copo}}$ aufgrund der Gegenwart von CO_2 sicher detektiert werden können.

Eine genaue Analyse der $k_{p \text{ Copo}}$ -Daten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Monomermischung auf Basis verschiedener Modelle zur Beschreibung der Copolymerisationskinetik findet sich im folgenden Abschnitt.

11.3 Analyse der Wachstumskinetik des Systems Styrol/BA auf Basis verschiedener Copolymerisations-Modelle

In diesem Kapitel wird die Wachstumsreaktion für Styrol/BA-Copolymerisationen anhand verschiedener Modelle zur Beschreibung der Copolymerisationskinetik untersucht. Die Mechanismen, die die Polymerisationsgeschwindigkeit und die Produktzusammensetzung bei Copolymerisationen kontrollieren, werden in der Literatur schon lange diskutiert. Ihre Aufklärung ist unter anderem für die Extrapolation von Daten, für Simulationsrechnungen und im Hinblick auf die Eigenschaften der entstehenden Polymere wichtig.

Aufgrund einer Vielzahl von Veröffentlichungen ist bekannt, daß das „Terminal“ Modell zwar in der Regel Copolymerzusammensetzung und Sequenzlängenverteilung gut beschreibt, daß es aber den mittleren Wachstumskoeffizienten $k_{p \text{ Copo}}$ entweder über- oder unterschätzt (siehe z.B. [5,34,35,36]). Es hat sich gezeigt, daß das „Penultimate“ Modell, welches den Einfluß der vorletzten (penultimate) Monomereinheit in der wachsenden Kette auf die Reaktivität des Polymerradikals berücksichtigt, die $k_{p \text{ Copo}}$ -Daten für viele Systeme besser repräsentiert. Oft reicht zur Anpassung das sogenannte „Implizite Penultimate“ Modell aus [5,33,34,37,38,39,40,41]. Im Gegensatz zum vollständigen „Expliziten Penultimate“ Modell, welches 6 Parameter enthält (r_{11} , r_{21} , r_{22} , r_{12} , s_1 , s_2), verwendet das „Implizite Penultimate“ Modell nur 4 Parameter ($\bar{r}_1 (= r_{11} = r_{21} \equiv r_1)$, $\bar{r}_2 (= r_{22} = r_{12} \equiv r_1)$, s_1 , und s_2). Dabei sind r_{ij} ($i,j = 1,2$) die Copolymerisationsparameter und s_1 und s_2 die Radikalreaktivitäten (siehe auch Kapitel 6.1). Zur Begründung der Reduzierung des „Penultimate“ Modells auf das „Implizite Penultimate“ Modell existieren im wesentlichen zwei verschiedene Ansätze. Das Enthalpie-Modell von Fukuda et al. [42], geht davon aus, daß die „penultimate“ Einheit im Polymerradikal nur die Stabilität des Radikals beeinflusst und keinen Effekt auf das anzulagernde Monomer ausübt. Heuts et al. [43] postulieren in einem Entropie-Modell, daß die „penultimate“ Einheit den Stoßfaktor der Wachstumsreaktion beeinflusst. Der Effekt wird nur in den s -Werten (Radikalreaktivitäten) sichtbar, während die r -Werte (Monomerreaktivitäten) unverändert bleiben, wenn sich die Monomere in ihrer Größe nicht zu stark unterscheiden. Da die Modelle dasselbe Verhalten voraussagen, war es bislang sehr schwierig, anhand relativ unsicherer s -Werte eine Unterscheidung zwischen den beiden „Impliziten Penultimate“ Modellen zu treffen [44]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird das „Explizite Penultimate“ Modell nicht weiter berücksichtigt, da sich gezeigt hat, daß das „Implizite Penultimate“ Modell zur Beschreibung der experimentell erhaltenen Meßdaten ausreicht.

Aus der unzureichenden Beschreibung der Wachstumskinetik von Copolymerisationen mit dem „Terminal“ Modell folgt allerdings nicht zwangsläufig, daß ein (Impliziter) Penultimate Unit Effekt (IPUE) existiert. So konnte von Maxwell et al. [45] gezeigt werden, daß Zusammensetzungs- und $k_{p\text{ Copo}}$ -Daten für das System Styrol/MMA auch mit anderen Modellen beschrieben werden können. Die Autoren haben in einem Ansatz z.B. das „Terminal“- mit dem „Bootstrap“ Modell kombiniert. Bei letzterem wird angenommen, daß sich das Verhältnis der „lokalen“ Monomerkonzentrationen am Ort der Polymerisation vom Konzentrationsverhältnis im gesamten System unterscheidet. Das resultierende Modell besitzt je nachdem, ob ein einfacher oder erweiterter „Bootstrap“-Effekt zugrundegelegt wird, 3 oder 4 Modellparameter. Allerdings führt dieser Ansatz im Falle des Systems Styrol/MMA zu Copolymerisationsparametern r_1 und r_2 , die sich deutlich von denen unterscheiden, die sowohl vom „Terminal“- als auch vom „Penultimate“ Modell vorhergesagt werden.

Im folgenden werden das „Terminal“- und das „Implizite Penultimate“-Modell durch eine Anpassung der in Abschnitt 11.2 vorgestellten $k_{p\text{ Copo}}$ -Daten sowie der Copolymerzusammensetzungsdaten (siehe Kapitel 9) für das System Styrol/BA in Substanz und in CO₂ überprüft. Beim „Impliziten Penultimate“ Modell wird außerdem die von Fukuda vorgeschlagene Näherung $r_1 \cdot r_2 = s_1 \cdot s_2$ berücksichtigt. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit Lösungspolymerisationen mit CO₂ als Cosolvens durchgeführt wurden, liegt es nahe, eine Anpassung der Daten auch unter Berücksichtigung des „Bootstrap“-Effektes durchzuführen, der zur Erklärung von Lösungsmiteleinflüssen auf die Wachstumskinetik herangezogen werden kann [46].

Inzwischen konnte M. van Boxtel [47] bei der Untersuchung von Ethen/MA-Copolymerisationen zeigen, daß die Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{p\text{ Copo}}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Montermischung auf mindestens 3 % genau bekannt sein müssen, damit sich für das „Impliziten Penultimate“ Modell über eine Sensitivitätsanalyse der Radikalreaktivitäten s_i eine eindeutige Lösung und ein geschlossenes Konfidenzintervall der s -Werte ergibt (siehe auch Abschnitt 11.3.3). Eine solche Genauigkeit kann selbst durch die Anwendung der verlässlichen und robusten PLP-SEC-Methode nicht erzielt werden. Es ist also wahrscheinlich nur in Ausnahmefällen möglich, aus dem Fit von $k_{p\text{ Copo}}$ -Daten eindeutige Modellparameter zu bestimmen und eine tatsächliche Modellüberprüfung durchzuführen. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen $k_{p\text{ Copo}}$ -Daten werden dennoch auf Basis der verschiedenen Modelle gefittet, da sich über die Anpassungen zumindest solche Modelle ausschließen lassen, die zu physikalisch nicht sinnvollen Modellparametern führen. Außerdem ergibt sich die Möglichkeit, die Ergebnisse auf anderer Bedingungen

von Druck und Temperatur sowie auch auf andere Copolymerisationssysteme, z.B. Styrol/Acrylat-Systeme, zu übertragen. Somit können $k_{p \text{ Copo}}$ -Daten abgeschätzt und für Modellierungen oder zur Auswertung anderer Experimente verwendet werden. Damit die Darstellung übersichtlich bleibt, werden im folgenden die Indizes 1 (= Styrol) und 2 (= BA) verwendet (siehe auch Theorieteil Abschnitt 6.1).

11.3.1 Anpassung der $k_{p \text{ Copo}}$ vs. f_1 - sowie der F_1 vs. f_1 -Daten

Die Modellierungen erfolgen durch simultane Anpassung der $k_{p \text{ Copo}}$ - und der Zusammensetzungsdaten. Durch diese Vorgehensweise, die unter anderem von Hutchinson et al. [10] empfohlen wird, vermeidet man, daß die separate Anwendung der Fits auf die $k_{p \text{ Copo}}$ - und die Zusammensetzungsdaten zu Modellparametern führt, die den jeweils anderen Datensatz nicht befriedigend beschreiben. Bei der Anpassung werden die Abweichungen der vom Modell vorgeschlagenen und der gemessenen $k_{p \text{ Copo}}$ - und F_1 -Werte gebildet, diese quadriert und aufsummiert. Die Summen der Fehlerquadrate werden gewichtet, damit man Zahlenwerte gleicher Größenordnung erhält. Es schließt sich ein Least Squares Fit an, so daß man schließlich zu einem Satz von Modellparametern die beste Anpassung von $k_{p \text{ Copo}}$ und F_1 in Abhängigkeit von f_1 erhält. Das folgende Schema, in dem die verwendeten Fehlerfunktionen angegeben sind, verdeutlicht dieses Vorgehen:

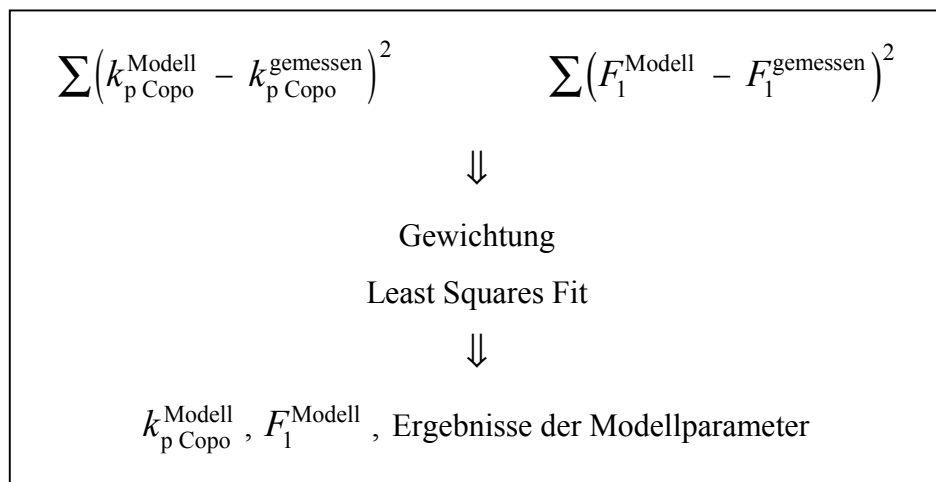


Abb. 11.9: Schema zur Anpassung der gemessenen $k_{p \text{ Copo}}$ - und F_1 -Werte mit Hilfe eines kinetischen Modells

Die Grundlagen der Modelle zur Beschreibung der Wachstumskinetik von Copolymerisationen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht werden, sind im Theorieteil zusammen-

mengestellt (siehe Kapitel 3.1). Für das „Terminal“ Modell werden nur zwei anzupassende Größen, die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 benötigt. Beim „Impliziten Penultimate“ Modell werden mit den 4 Parametern r_1 , r_2 , s_1 , und s_2 zunächst die Koeffizienten \bar{k}_{p11} und \bar{k}_{p22} ermittelt und danach $k_{p\text{ Copo}}$ und F_1 nach den Gleichungen 6.5 und 6.7 berechnet. Wird die Näherung $r_1 \cdot r_2 = s_1 \cdot s_2$ berücksichtigt, benötigt man nur 3 Parameter. Das „Bootstrap“ Modell wird mit dem „Terminal“ Modell kombiniert, das resultierende Modell wird im folgenden als „Terminal-Bootstrap“ Modell bezeichnet. In der vorliegenden Arbeit wurde der einfache „Bootstrap“-Ansatz nach Gleichung 6.10 verwendet. Je nachdem, ob die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 beim Fit der Daten zur Anpassung freigegeben werden (simultane Anpassung von $k_{p\text{ Copo}}$ - und F_1 -Daten) oder ob bei Verwendung der r -Werte aus dem Lewis-Mayo-Fit nur die $k_{p\text{ Copo}}$ -Daten angepaßt werden, benötigt das „Terminal-Bootstrap“-Modell 3 Parameter (r_1 , r_2 und K) oder einen Parameter (K).

Das „Terminal-Bootstrap“ Modell mit einem Parameter K bei unveränderlichen r -Werten führt in der Anpassung der Substanz- und CO_2 -Daten zu Werten für K von etwa 1. Das bedeutet, daß weder in Substanz noch in CO_2 eine Änderung der lokalen Monomerkonzentrationen festgestellt werden kann und die Fit-Kurven des „Terminal-Bootstrap“ Modells denen des „Terminal“ Modells (siehe unten) entsprechen. Die Anpassung der Meßdaten mit dem „Terminal-Bootstrap“ Modell mit 3 Parametern führt sowohl für die in Substanz als auch für die in CO_2 erhaltenen Daten zu r -Werten, die um ca. 30-60 % von den Werten abweichen, die aus dem Lewis-Mayo-Fit der F_1 vs. f_1 -Daten stammen (siehe Kapitel 9). Für den Parameter K erhält man Werte von ca. 0.7. Dieser Wert ist vor allem bezüglich des Systems Styrol/BA in Substanz sehr niedrig. Da die Homopolymere PS und PBA in den entsprechenden Monomeren gut löslich sind, würde man in Substanz eher Werte von $K = 1$ erwarten. Eine gute Beschreibung der Meßdaten erreicht man allerdings auch mit physikalisch völlig unrealistischen Werten für r_1 , r_2 und K von $r_1 = 0.002$, $r_2 = 61$ und $K = 310$ (Substanz) sowie $r_1 = 0.003$, $r_2 = 67$ und $K = 267$ (CO_2). Wenn angenommen wird, daß die Copolymerzusammensetzung durch das „Terminal“ Modell richtig beschrieben werden kann, stellt das „Bootstrap“ Modell keine sinnvolle Alternative zur Beschreibung der Wachstumskinetik der Styrol/BA-Copolymerisation in Substanz und in CO_2 dar. Darauf wird auch in der Literatur bei der Untersuchung der Wachstumsreaktion von Styrol/MMA-Copolymerisationen in Substanz hingewiesen [44]. Das „Bootstrap“ Modell wird daher im folgenden nicht weiter berücksichtigt.

In Abbildung 11.10 sind die Ergebnisse der Anpassungen von drei Copolymerisations-Modellen an die bei 80 °C und 300 bar in Substanz gemessenen F_1 - (links) und $k_{p\text{ Copo}}$ -Werte (rechts) dargestellt. Als Marker sind die Mittelwerte der jeweils experimentell erhaltenen Ergebnisse eingetragen. Die $k_{p\text{ Copo}}$ -Werte stammen aus Messungen mit jeweils konstanter Laserpulsfolgerate, daher spielen Ungenauigkeiten in den Werten aufgrund einer Abhängigkeit von v , wie sie in Kapitel 11.2 beschrieben wurde, keine Rolle. Die k_p -Werte für reines BA wurden ausgehend von Literaturdaten extrapoliert (siehe Abschnitt 11.2.4). Als gepunktete Linie ist der Fit des „Terminal“ Modells eingezeichnet, die durchgezogene und gestrichelte Linie stellen Fits des „Impliziten Penultimate“ Modells ohne bzw. mit der Näherung $s_1 \cdot s_2 = r_1 \cdot r_2$ dar (siehe auch Gleichung 6.8).

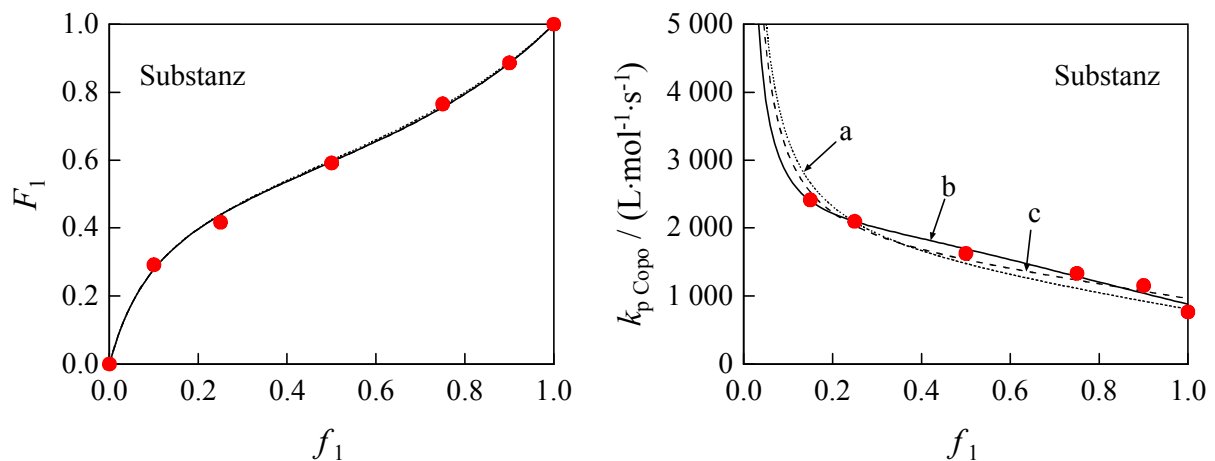


Abb. 11.10: Anpassung verschiedener Copolymerisationsmodelle an $k_{p\text{ Copo}}$ - und F_1 -Daten für Styrol/BA-Copolymerisationen in Substanz bei 80 °C und 300 bar; Marker: Meßdaten;: Terminal Modell (a), —: IPUE (b), -----: IPUE mit $s_1 \cdot s_2 = r_1 \cdot r_2$ (c)

Aus dem linken Teil der Abbildung wird deutlich, daß sich unabhängig von der Wahl des Modells eine sehr gute Beschreibung der F_1 vs. f_1 -Werte ergibt. Jedes der Modelle liefert also innerhalb der Meßgenauigkeiten dieselben r -Werte. Die aus den simultanen Fits der $k_{p\text{ Copo}}$ - und F_1 -Daten erhaltenen Copolymerisationsparameter unterscheiden sich nicht signifikant von den in Kapitel 9 angegebenen r -Werten, die aus der separaten Anpassung der F_1 -Werte stammen ($r_1 = 0.76$, $r_2 = 0.20$). Es wird deutlich, daß die Copolymerisationsparameter aus dem „Terminal“ Modell auch zur Beschreibung von Systemen mit einem IPUE geeignet sind. Dieselbe Beobachtung wurde beim Vergleich des „Terminal“- und „Penultimate“ Modells zur Anpassung an $k_{p\text{ Copo}}$ - und F -Daten für BA/MMA-Copolymerisationen gemacht [10].

Die Auftragung von $k_{p\text{ Copo}}$ gegen f_1 im rechten Teil von Abbildung 11.10 zeigt, daß das „Terminal“ Modell (a) eine nicht ganz optimale Anpassung der Meßdaten darstellt. Das Modell überschätzt die $k_{p\text{ Copo}}$ -Werte bei höheren BA-Gehalten in der Monomermischung etwas, während $k_{p\text{ Copo}}$ bei hohen Styrol-Gehalten unterschätzt wird, diese Tendenz ist allerdings nicht sehr ausgeprägt. Sie wird auch in Untersuchungen der Styrol/BA-Copolymerisation von Davis et al. [5] bei einer Anpassung mit dem „Terminal“ Modell gefunden. Bei anderen Systemen mit vergleichbaren Homopolymerisations- k_p -Werten stellt das „Terminal“ Modell in der Regel einen deutlich schlechteren Fit der experimentellen Ergebnisse dar (z.B. [10,44]). Es ist daher davon auszugehen, daß die Abweichungen des „Terminal Modell“-Fits von den Meßdaten signifikant sind. Das „Implizite Penultimate“ Modell mit und ohne Näherung ermöglicht eine gute Beschreibung der Meßdaten. Die dargestellten Kurven (b, c) unterscheiden sich nur geringfügig. Die Kurve aus dem Fit des „Impliziten Penultimate“ Modells ohne Näherung (b) stellt die beste Anpassung der Meßdaten dar. Die mit den einzelnen Modellen erhaltenen s -Werte sind in Tabelle 11.3 zusammengestellt. Auf diese Daten wird später näher eingegangen.

Abbildung 11.11 zeigt Auftragungen von $k_{p\text{ Copo}}$ und F_1 gegen f_1 für Styrol/BA-Copolymerisationen in Gegenwart von CO_2 bei 80 °C und 300 bar. Die Anpassungen der Meßdaten mit den genannten Modellen sind auf dieselbe Weise dargestellt, wie es in Abbildung 11.10 für die Substanz-Daten bereits beschrieben wurde.

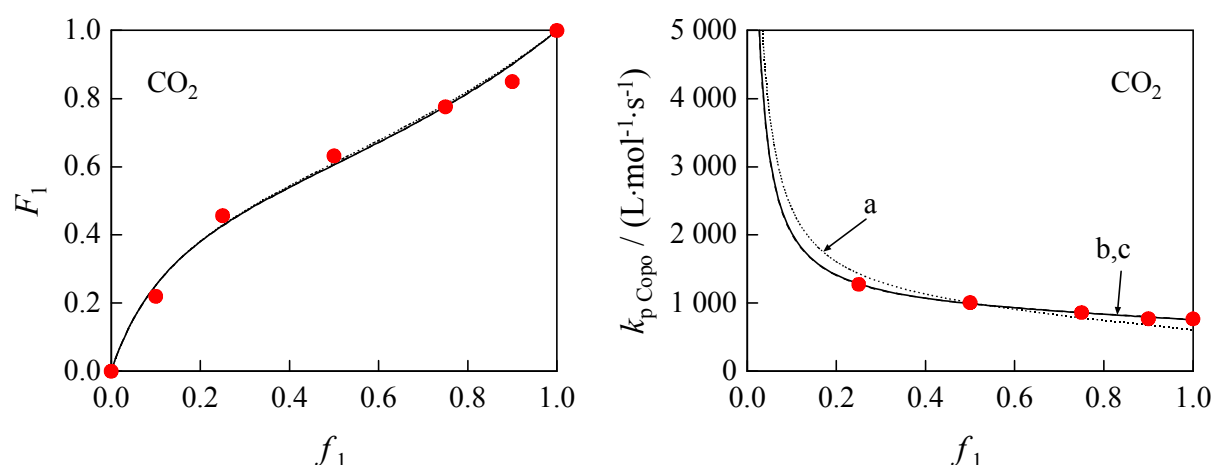


Abb. 11.11: Anpassung verschiedener Copolymerisationsmodelle an $k_{p\text{ Copo}}$ - und F_1 -Daten für Styrol/BA-Copolymerisationen in CO_2 bei 80 °C und 300 bar; Marker: Meßdaten;: Terminal Modell (a), —: IPUE (c), ----: IPUE mit $s_1 \cdot s_2 = r_1 \cdot r_2$ (d)

Wie im Falle der Substanz-Copolymerisationen beschreiben alle verwendeten Modelle die F_1 - f_1 -Daten gleich gut, während der Verlauf von $k_{p\text{ Copo}}$ in Abhängigkeit von f_1 nur von den „Impliziten Penultimate“ Modellen sehr gut wiedergegeben wird. Die entsprechenden Kurven (b, und c) im linken Teil von Abbildung 11.11 überlappen, während sich die Kurve des „Terminal“ Modell-Fits (a) signifikant von den Fitkurven b und c unterscheidet. Die aus den simultanen Fits der $k_{p\text{ Copo}}$ - und F_1 -Daten erhaltenen r -Werte unterscheiden sich wie im Falle der Substanz-Copolymerisationen nicht signifikant von den in Kapitel 9 angegebenen Werten aus dem Lewis-Mayo-Fit der Zusammensetzungsdaten ($r_1 = 0.93$, $r_2 = 0.25$).

In Tabelle 11.3 sind die mit den verschiedenen Modellen erhaltenen Parameter (r - und s -Werte) zusammengestellt. In der ersten Spalte ist das verwendete kinetische Modell genannt, in der zweiten Spalte die Anzahl (#) der benötigten Parameter, und die übrigen Spalten enthalten die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 sowie die Radikalreaktivitäten s_1 und s_2 . Die s -Werte, die aus der Anpassung mit dem „Impliziten Penultimate“ Modell ohne Näherung bestimmt wurden, sind mit einer Markierung (\dagger) versehen, um zu kennzeichnen, daß es sich um vorläufige Ergebnisse handelt. Die nach der beschriebenen Methode erhaltenen Radikalreaktivitäten sind nicht eindeutig bestimmbar, so daß die Ergebnisse erst durch eine Sensitivitätsanalyse verifiziert werden müssen (siehe Abschnitt 11.3.3).

Modell	# (Par.)	r_1	r_2	s_1	s_2
Substanz					
Terminal	2	0.81	0.20	-	-
IPUE	4	0.77	0.20	1.35^\dagger	0.02^\dagger
IPUE*	3	0.76	0.20	0.74	0.20
CO ₂					
Terminal	2	0.96	0.25	-	-
IPUE	4	0.93	0.25	0.81^\dagger	0.03^\dagger
IPUE*	3	0.92	0.25	0.64	0.37

Tab. 11.3: Zusammenstellung der durch die Anpassung der kinetischen Modelle an $k_{p\text{ Copo}}$ - und F_1 -Daten erhaltenen Parameter; r_i = Copolymerisationsparameter, s_i = Radikalreaktivitäten, ($i = 1,2$); *: IPUE mit Näherung $s_1 \cdot s_2 = r_1 \cdot r_2$; \dagger : s -Werte nicht eindeutig bestimmbar

11.3.2 Beurteilung der Modelle und der ermittelten Parameter

Die Abbildungen 11.11 und 11.12 haben gezeigt, daß eine simultane Anpassung der $k_{p \text{ Copo}}$ - und F_1 -Daten auf Basis des „Terminal“ Modells keinen optimalen Fit der Meßdaten darstellt. Wie erwähnt, wird $k_{p \text{ Copo}}$ sowohl für Polymerisationen in Substanz als auch in CO_2 durch das „Terminal“ Modell bei niedrigen Styrol-Gehalten leicht überschätzt, während die Meßwerte bei höheren f_{Styrol} -Werten unterschätzt werden. Diese Tendenz wird durch Literaturdaten bestätigt [5]. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die $k_{p \text{ Copo}}$ -Werte in Abhängigkeit von f_1 , die zur Anpassung im Rahmen dieses Kapitels verwendet wurden, in CO_2 und in Substanz jeweils bei einer konstanten Laserpulsfolgerate erhalten wurden. Die Daten sind daher nicht mit einer zusätzlichen Unsicherheit aufgrund einer Abhängigkeit von v behaftet, so daß der „Terminal Modell“-Fit die Charakteristik des Datenverlaufs signifikant schlechter beschreibt als die „Impliziten Penultimate“ Modelle. Die r -Werte aus der simultanen Anpassung an $k_{p \text{ Copo}}$ - und F_1 -Daten stimmen zwar innerhalb der Ungenauigkeiten mit den Werten überein, die bei einem separaten Fit der F_1 -Daten gefunden werden. Das „Terminal“ Modell scheint dennoch insgesamt zur Beschreibung der Wachstumskinetik von Styrol/BA-Copolymerisationen in Substanz und CO_2 nicht geeignet, da die anderen Modelle eine bessere Anpassung der Meßdaten liefern. Dies wird, wie zu Anfang des Kapitels 11.3 erwähnt, durch eine Vielzahl von Veröffentlichungen bestätigt.

Das „Implizite Penultimate“ Modell führt mit und ohne Näherung zu einer guten Anpassung der Meßdaten. In Substanz wird mit dem „Impliziten Penultimate“ Modell ohne Näherung ein s_1 -Wert etwas größer als 1 und ein s_2 -Werte deutlich kleiner als 1 erhalten. Bei Verwendung der Näherung $r_1 \cdot r_2 = s_1 \cdot s_2$ ergibt sich $s_1 < 1$ (wobei noch immer $s_1 \approx 1$ gilt) und $s_2 < 1$. In beiden Fällen ist s_2 signifikant kleiner als s_1 . Für die Anpassung an die in CO_2 bestimmten Meßdaten ergibt sich ein s_1 -Wert wenig unterhalb von 1 und $s_2 < 1$. Das „Implizite Penultimate“ Modell ohne die Berücksichtigung von $r_1 \cdot r_2 = s_1 \cdot s_2$ führt dabei zu einem deutlichen Unterschied in s_1 und s_2 mit $s_2 < s_1$. Es ist sehr schwierig, insbesondere den Parameter s_2 aus den vorliegenden Daten mit einer ausreichenden Genauigkeit zu bestimmen, da bei sehr kleinem s_2 die Anpassung fast insensitiv gegenüber Variationen in s_2 ist. Auf dieses Problem wird auch von Fernández-García et al. [6] und Hutchinson et al. [10] hingewiesen. Bevor näher auf eine Sensitivitätsanalyse zur eindeutigen Bestimmbarkeit der s -Werte anhand der verfügbaren Meßdaten eingegangen wird, soll ein Vergleich mit Literaturdaten stattfinden.

Davis et al. [5] haben über einen Penultimate-Fit von $k_{p \text{ Copo}}$ -Daten des Systems Styrol/BA aus PLP-SEC-Experimenten s -Werte bestimmt, allerdings fand keine simultane Anpassung von $k_{p \text{ Copo}}$ - und Zusammensetzungsdaten statt. Sie erhielten $0.90 \leq s_1 \leq 1.89$ und $0.11 \leq s_2 \leq 0.21$. Aufgrund einer Fehlerabschätzung wird als Ergebnis $s_1 \approx 1$ und $s_2 < 1$ festgehalten, es deutet sich außerdem eine Korrelation zwischen $r_1 \cdot r_2$ und $s_1 \cdot s_2$ an. Diese Ergebnisse sind in relativ guter Übereinstimmung mit den s -Werten, die in der vorliegenden Arbeit mit dem „Impliziten Penultimate“ Modell unter Verwendung der Näherung $r_1 \cdot r_2 = s_1 \cdot s_2$ erhalten wurden: $s_1 = 0.74$, $s_2 = 0.20$ (Substanz); $s_1 = 0.64$, $s_2 = 0.37$ (CO₂). Fernández-García et al. [6] haben eine Anpassung des „Impliziten Penultimate“ Modells an $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ -Daten aus chemisch initiierten Experimenten in Substanz vorgenommen. Sie erhielten $s_1 = 1.153$ und $s_2 = 0.009$, was tendenziell mit den von Davis et al. [5] angegebenen Werten übereinstimmt. Es findet sich auch eine relativ gute Übereinstimmung mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen s -Werten von $s_1 = 1.35$ und $s_2 = 0.02$ in Substanz sowie $s_1 = 0.83$ und $s_2 = 0.03$ in CO₂. Die Autoren gehen außerdem davon aus, daß keine Korrelation zwischen $r_1 \cdot r_2$ und $s_1 \cdot s_2$ vorliegt [6]. In Anbetracht der Unsicherheiten in der Bestimmung von s -Werten kann man also insgesamt von einer guten Übereinstimmung mit den Literaturwerten sprechen.

Anhand der vorliegenden Daten ist es nicht möglich zu beurteilen, ob die zusätzliche Einschränkung des „Impliziten Penultimate“ Modells über die Näherung $r_1 \cdot r_2 = s_1 \cdot s_2$ zulässig ist oder nicht. Ein Problem bei der Bestimmung verlässlicher s -Werte ist, daß bei der in Abschnitt 11.3.1 beschriebenen Vorgehensweise das Ergebnis für s_1 und s_2 nicht eindeutig ist, da sich offenbar Nebenminima für die Fehlervariablen ergeben. Diese Schwierigkeit tritt auch bei der Anpassung kinetischer Modelle an $k_{p \text{ Copo}}$ -Daten für Acrylat- und Methacrylat-Copolymerisationen auf [15]. Eine mechanistische Interpretation auf Basis der in Tabelle 11.3 aufgelisteten s -Werte ist beeinträchtigt durch die Unbestimmtheit der Werte. Es wird daher eine Sensitivitätsanalyse zur Bestimmung der Konfidenzintervalle der s -Werte durchgeführt.

11.3.3 Sensitivitätsanalyse der s -Werte aus dem „Impliziten Penultimate“ Modell

Zur Sensitivitätsanalyse der s -Werte stand ein in die Programmiersprache MATLAB[®] implementiertes Programm von M. van Boxtel [47] zur Verfügung. Dieses Programm erlaubt die Untersuchung der Fehlerstruktur einer Anpassung von $k_{p \text{ Copo}}$ vs. f_1 -Daten mit dem „Impliziten Penultimate“ Modell. Zur Analyse der Daten wird ein Intervall für s_1 und s_2 und eine Schrittweite zur Variation der s -Werte in diesen Intervallen vorgegeben. Für jedes mögliche Paar von s -Werten wird eine Lösung für $k_{p \text{ Copo}}$ nach dem „Impliziten Penultimate“ Modell berech-

net und mit dem Meßwert verglichen. Die Abweichung zwischen berechneten und gemessenen $k_{p \text{ Copo}}$ -Werten dient zur Bestimmung des Fehlers ε_r der Anpassung nach der folgenden Fehlerfunktion:

$$\varepsilon_r = \sum \frac{\left(k_{p \text{ Copo}}^{\text{gemessen}} - k_{p \text{ Copo}}^{\text{Modell}}\right)^2}{\left(k_{p \text{ Copo}}^{\text{Modell}}\right)^2} \quad (11.7)$$

Für jedes Paar von s -Werten ergibt sich gemäß Gleichung 11.7 ein Fehler des „Impliziten Penultimate“-Fits, so daß die beiden s -Werte eine Fehlerfläche aufspannen. Diese sollte bei eindeutig bestimmbar s_1 und s_2 aus $k_{p \text{ Copo}}$ vs. f_1 -Daten ein Minimum aufweisen.

In Abbildung 11.12 ist die Fehlerfläche für die Anpassung des „Impliziten Penultimate“-Modells an $k_{p \text{ Copo}}$ bei 80 °C und 300 bar in Substanz gezeigt. Es handelt sich um eine Auftragung von s_2 gegen s_1 , wobei die Höhenlinien und die Grauabstufungen der Fläche die Größe des berechneten Fehlers angeben. Der Bereich eines Konfidenzintervalls (KI) von ca. 98 % ist weiß hervorgehoben.

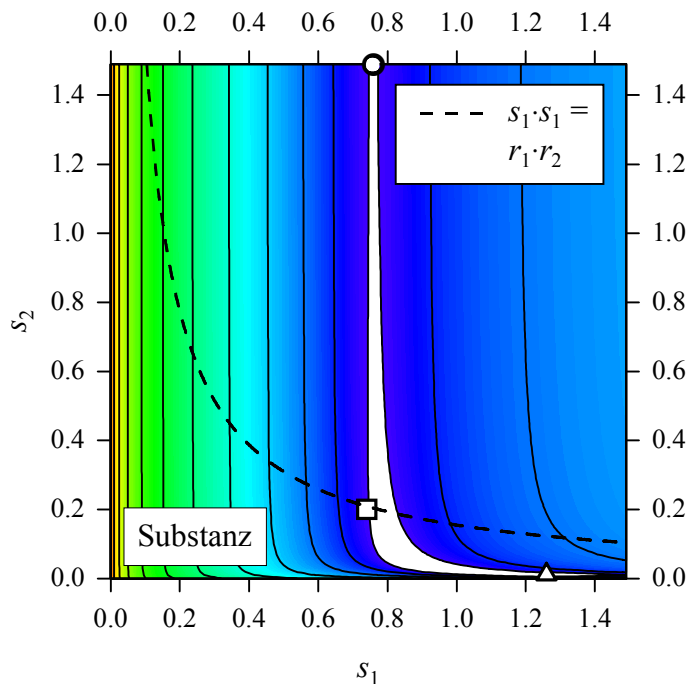


Abb. 11.12: Fehlerfläche für den „Impliziten Penultimate“ Modell-Fit an $k_{p \text{ Copo}}$ -Daten für Styrol/BA-Copolymerisationen bei 300 bar und 80 °C in Substanz; weiß hervorgehoben: Bereich des kleinsten Fehlers der Anpassung ($\approx 98\%$ KI); Dreieck: $s_1 = 1.26$, $s_2 = 0.02$ (Minimum); Quadrat: $s_1 = 0.74$, $s_2 = 0.20$ (Lösung bei Verwendung der Näherung $r_1 \cdot r_2 = s_1 \cdot s_2$); Kreis: $s_1 = 0.75$, $s_2 = 1.5$; -----: $r_1 \cdot r_2 = s_1 \cdot s_2$

In Abbildung 11.12 ist zusätzlich als Dreieck der Punkt (s_1, s_2) eingezeichnet, für den das Programm den minimalen Fehler der Anpassung ermittelt hat. Die zugehörigen s -Werte lauten: $s_1 = 1.26$, $s_2 = 0.02$. Diese s -Werte stimmen gut mit den Werten in Tabelle 11.3 überein, die aus der in Abschnitt 11.3.1 beschriebenen Anpassung mit dem „Impliziten Penultimate“-Modell für die Substanz-Daten stammen. Es werden keine Nebenminima des Fehlers ε_f gefunden. Als Quadrat ist die Lösung für s_1 und s_2 eingetragen, die sich bei Verwendung der Näherung $r_1 \cdot r_2 = s_1 \cdot s_2$ (siehe gestrichelte Linie) ergibt ($s_1 = 0.74$, $s_2 = 0.20$). Der Kreis bei $s_1 = 0.75$ und $s_2 = 1.5$ stellt eine weitere akzeptable Lösung dar, auf diese Werte wird im folgenden näher eingegangen.

Es wird unmittelbar deutlich, daß sich keine geschlossene Fehlerfläche für s_1 und s_2 ergibt. Es ist daher nicht möglich, die Werte s_1 und s_2 gleichzeitig aus den vorliegenden Meßdaten für $k_{p \text{ Copo}}$ in Abhängigkeit von f_1 eindeutig zu bestimmen. Für s_1 kann ein unterer und oberer Grenzwert von ca. 0.74 bzw. ca. 1.5 abgeschätzt werden, während es nicht möglich ist, einen realistischen Fehler für s_2 anzugeben. Sämtliche Paare von s_1 und s_2 innerhalb der weiß hervorgehobenen Fläche in Abbildung 11.12 ergeben eine gute Anpassung der Meßdaten mit dem „Impliziten Penultimate“-Modell. Auch die unter Verwendung der Näherung $r_1 \cdot r_2 = s_1 \cdot s_2$ erhaltene Lösung von $s_1 = 0.74$ und $s_2 = 0.20$ (siehe Quadrat in Abbildung 11.12) liegt im Bereich des kleinsten Fehlers der Anpassung. Auf das Problem der eindeutigen Bestimmbarkeit verlässlicher s -Werte aus $k_{p \text{ Copo}}$ -Daten wurde auch von Coote et al. [44] und von van Boxtel et al. [47] hingewiesen. Wie zu Beginn des Kapitels 11.3 erwähnt, wurde von M. van Boxtel abgeschätzt, daß die Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten in Abhängigkeit von f_1 auf mindestens 3 % genau bestimmt sein müssen, damit sich ein geschlossenes Konfidenzintervall der s -Werte ergibt [47]. Dies kann allerdings nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand durch keine der bis jetzt bekannten Methoden zur Bestimmung von Wachstumskoeffizienten geleistet werden.

Um zu veranschaulichen, daß tatsächlich verschiedene Paare von s -Werten gute Anpassungen der Meßdaten von $k_{p \text{ Copo}}$ in Abhängigkeit von f_1 ermöglichen, wurden die s -Werte ausgewählt, die in Abbildung 11.12 durch Marker (Dreieck, Quadrat und Kreis) gekennzeichnet sind. Die mit diesen Werten berechneten Fitkurven sind in Abbildung 11.13 in Form einer Auftragung von $k_{p \text{ Copo}}$ gegen f_1 gezeigt. Als Marker sind die Meßdaten eingetragen.

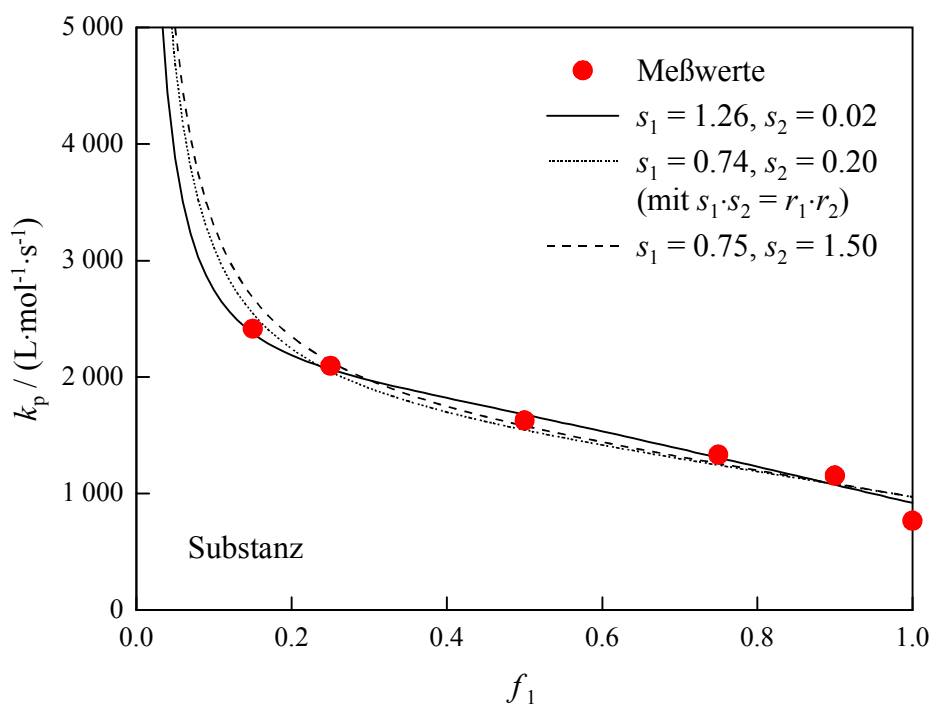


Abb. 11.13: Vergleich der „Impliziten Penultimate“-Fits an $k_{p\text{ Copo}}$ -Daten in Substanz mit unterschiedlichen Paaren von s -Werten; die jeweils verwendeten s -Werte sind in der Legende angegeben ($r_1 = 0.76$, $r_2 = 0.20$).

Wenn man sich die Unsicherheiten in den $k_{p\text{ Copo}}$ -Werten vergegenwärtigt, wird deutlich, daß es schwer ist zu beurteilen, über welche der Anpassungen die „richtigen“ s -Werte bestimmt werden. Es wird ebenfalls klar, daß die s -Werte untereinander sehr stark korreliert sind, so daß sogar der Fit mit $s_1 < 1$ und $s_2 > 1$ (gestrichelte Linie) eine akzeptable Anpassung der Meßdaten liefert. Dennoch stellen die Werte $s_1 = 1.26$ und $s_2 = 0.02$ die wahrscheinlichste Lösung dar, weil die Anpassung auf Basis dieser Werte den Verlauf der Meßdaten am besten beschreibt. Außerdem zeigen sie die beste Übereinstimmung mit Literaturdaten [5,6], die allerdings mit einer ähnlichen Unsicherheit behaftet sein dürften wie die im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmten Werte.

Für die Anpassung der in CO_2 erhaltenen $k_{p\text{ Copo}}$ -Werte kann man ein ähnliches Verhalten der s -Werte beobachten. Leider ist die Fehlerstruktur bei einem „Impliziten Penultimate“-Fit an die Daten in CO_2 so ungünstig, daß sich auch bei Verwendung des von M. van Boxtel geschriebenen MATLAB[®]-Programms kein eindeutiges Minimum der Abweichung zwischen gemessenen und berechneten $k_{p\text{ Copo}}$ -Werten ergibt. Die Anpassung ist zu insensitiv gegenüber Variationen in s_1 und s_2 . Das wird auch schon durch die in Abbildung 11.11 gezeigten Fitkurven deutlich, die bis auf das „Terminal“ Modell alle eine sehr gute Beschreibung der Meßda-

ten ermöglichen. Es sind allerdings keine spezifischen Wechselwirkungen zwischen den Radikalen und CO_2 zu erwarten. Darauf wurde schon im Zusammenhang mit Styrol-Homopolymerisationen in Substanz und in CO_2 hingewiesen (siehe auch Kapitel 10 und Abschnitt 10.2.5). Außerdem gilt für die Radikalreaktivitäten die Gleichung $s_i = k_{p\text{ jii}}/k_{p\text{ iii}}$. Man bildet also das Verhältnis von Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten für die Anlagerung von Monomer i an Radikale mit derselben „terminalen“ Einheit i . Es ist unwahrscheinlich, daß das Verhältnis dieser k_p -Werte durch die Zugabe von CO_2 beeinflusst wird. Es liegt daher nahe, die in Substanz bestimmten Radikalreaktivitäten auch für die Anpassung der in Gegenwart von CO_2 erhaltenen $k_{p\text{ Copo}}$ -Daten zu verwenden. In Abbildung 11.14 sind die resultierenden Fitkurven als Auftragung von $k_{p\text{ Copo}}$ gegen f_1 dargestellt.

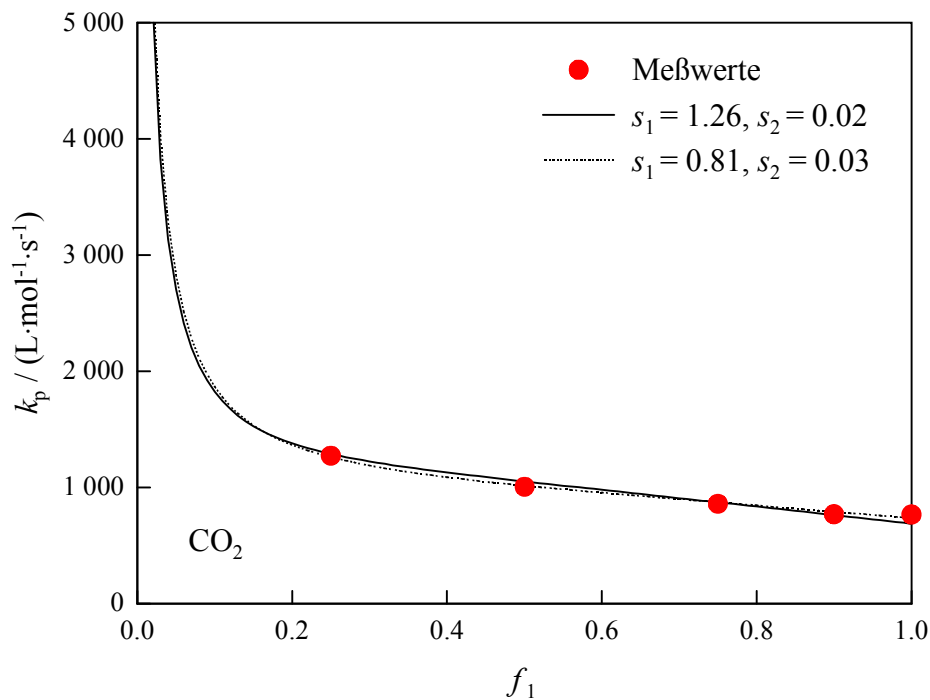


Abb. 11.14: Vergleich der „Impliziten Penultimate“-Fits an $k_{p\text{ Copo}}$ -Daten in CO_2 unter Verwendung unterschiedlicher s -Werte; —: IPUE mit $s_1 = 1.26$ und $s_2 = 0.02$;: IPUE mit $s_1 = 0.82$ und $s_2 = 0.03$ ($r_1 = 0.93$, $r_2 = 0.25$)

Als Marker sind die Meßdaten eingetragen, die durchgezogene Linie stellt den Verlauf der Daten auf Basis des „Impliziten Penultimate“ Modell unter direkter Verwendung der s -Werte dar, die aus dem entsprechenden Fit an die Substanz-Daten stammen ($s_1 = 1.26$, $s_2 = 0.02$). Die gepunktete Linie zeigt die Ergebnisse des „Impliziten Penultimate“-Fits mit den Werten

$s_1 = 0.82$ und $s_2 = 0.03$, die schon in Tabelle 11.3 angegeben sind. Es ist zu erkennen, daß beide Kurven eine sehr gute Anpassung der Meßdaten ermöglichen.

Die Ergebnisse der vorgestellten Untersuchungen und Vergleiche mit der Literatur zeigen, daß sich das „Implizite Penultimate“ Modell gut zur Beschreibung der Wachstumskinetik von Styrol/BA-Copolymerisationen eignet. Es wird aber auch deutlich, daß es sehr schwierig ist, s_1 und s_2 aus den mittleren Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{p \text{ Copo}}$ und den Copolymerzusammensetzungen F_1 eindeutig zu bestimmen. Bei der Analyse von Styrol/MMA-Copolymerisationen in Substanz stießen Coote et al. [44] ebenfalls auf Schwierigkeiten. Die Autoren haben $k_{p \text{ Copo}}$ -Werte für identische Polymerproben mit unterschiedlichen Methoden zur Molmassenbestimmung erhalten, die im Rahmen der experimentellen Streuung sehr gut übereinstimmten. Dennoch haben die Fits des „Impliziten Penultimate“ Modells an die $k_{p \text{ Copo}}$ -Datensätze, die über die verschiedenen Methoden erhalten wurden, zu teilweise sehr unterschiedlichen s -Werten geführt. Da innerhalb der experimentellen Unsicherheit keine eindeutige Temperaturabhängigkeit der s -Werte festgestellt wurde, konnte auch keine Aussage über die Richtigkeit des Enthalpie- [42] oder Entropie-Modells [43] als Begründung für einen IPUE gemacht werden. Man muß daher wie Coote et al. [44] zu dem Schluß kommen, daß $k_{p \text{ Copo}}$ - und Zusammensetzungsdaten für die bisher untersuchten Systeme nicht ausreichen, um physikalisch sinnvolle, eindeutige s -Werte zu erhalten und relativ feine Effekte in den Modellparametern zu detektieren. Es bleibt festzuhalten, daß für die Substanz-Copolymerisation von Styrol und BA bei 80 °C und 300 bar Werte von $s_1 = 1.26$ und $s_2 = 0.02$ abgeschätzt werden können, die in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturdaten sind [5,6]. Für Copolymerisationen in Gegenwart von CO₂ unter ansonsten gleichen Bedingungen ergeben sich ähnliche Werte von $s_1 \approx 1$ und $s_2 < 1$. Zum tatsächlichen Beweis eines „Penultimate Unit“-Effektes und zur eindeutigen Bestimmung von Radikalreaktivitäten sind zusätzliche Informationen über die kinetischen Koeffizienten nötig.

Es liegt nahe, andere Ansätze zur Bestimmung von s -Werten auf ihre Anwendbarkeit auf das System Styrol/BA zu überprüfen. Eine Möglichkeit besteht darin, ESR-Messungen durchzuführen, um einen „Penultimate Unit“ Effekt gegebenenfalls direkt zu detektieren. Dazu ist eine Zuordnung der ESR-Signale der sich in ihrer „penultimate“ Einheit unterscheidenden Radikalspezies für die untersuchte Copolymerisation nötig. Im stationären Zustand könnte dann ein Vergleich der Peakintensitäten bzw. der Peakflächen unmittelbar Auskunft über die Existenz eines „Penultimate“ Effekts geben. Für eine ESR-Untersuchung bieten sich Substanzen an, die sich in ihrer chemischen Umgebung der Radikalfunktion möglichst stark unter-

scheiden, da dann separierte Peaks im ESR-Spektrum zu erwarten sind. Falls dies bei Styrol/DMA-Copolymerisationen in ausreichendem Maß gegeben ist, wäre das z.B. ein sehr geeignetes System, da die Monomere Styrol und DMA in ihren Homopolymerisationen jeweils durch ESR- und PLP-Messungen sehr gut charakterisiert sind [48,49]. Für Styrol und DMA konnte zudem gezeigt werden, daß eine gute Übereinstimmung von Homopolymerisations- k_p -Daten vorliegt, die über die PLP-SEC-Methode und über ESR-Spektroskopie erhalten wurden.

11.4 Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierungsreaktion, $k_{t \text{ Copo}}$

Neben der Wachstumsreaktion soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch die Terminierungskinetik von Styrol/BA-Copolymerisationen untersucht werden. Während PLP-SEC-Experimente zur Bestimmung von $k_{p \text{ Copo}}$ nur bis zu Umsätzen von maximal 5 % durchgeführt werden, können bei den Untersuchungen zur Messung von $k_{t \text{ Copo}}$ deutlich höhere Monomerumsätze erreicht werden. Die Bestimmung von $k_{t \text{ Copo}}$ bei verschiedenen Monomerausgangsmischungen erlaubt außerdem Rückschlüsse auf die der Terminierungsreaktion zugrundeliegenden Mechanismen.

Zur Bestimmung von $k_{t \text{ Copo}}$ mit den zur Verfügung stehenden experimentellen Techniken wird die Änderung der Gesamtmonomerkonzentration in Abhängigkeit von der Reaktionszeit benötigt. Diese wird im Rahmen dieser Arbeit NIR-spektroskopisch über die Absorbanz des ersten Obertons der CH-Streckschwingung an der Doppelbindung bei 6100 bis 6200 cm^{-1} erhalten. Ein Problem bei der Bestimmung von $k_{t \text{ Copo}}$ für Styrol/BA-Copolymerisationen ist das Auftreten eines bimodalen Peaks im NIR-Spektrum in diesem Wellenzahlenbereich. Dies erschwert die Bestimmung der Monomerkonzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit, da nicht nur eine Überlagerung der Monomerbanden bei 6145 cm^{-1} (Styrol) bzw. 6170 cm^{-1} (BA) stattfindet, sondern sich die Maxima der Peaks bei Variation der Monomerezusammensetzung leicht verschieben. Die Monomerkonzentrationen bzw. -umsätze werden daher über das in Kapitel 5 beschriebene Verfahren bestimmt, wobei eine Korrektur der direkt durch Integration der Spektren erhaltenen Ergebnisse über die B -Werte der Monomere und die Copolymerisationsparameter durchgeführt wird.

Der Geschwindigkeitskoeffizient k_t kann auf mehreren Wegen ermittelt werden. Zur Auswahl stehen die SP-PLP-Technik, die Bestimmung von k_t aus Molmassenverteilungen, die durch SEC-Analyse des durch Puls laser-Polymerisationen erhaltenen Polymeren ermittelt werden, sowie Polymerisationen, die durch thermischen Zerfall eines Initiators gestartet werden. Die SP-PLP-Technik wurde für Styrol/BA-Copolymerisationen nicht angewendet, da bei Nutzung der momentan verfügbaren Apparatur eine Korrektur der Monomerkonzentrationen für jeden Datenpunkt eines Einzelpulssignals vorgenommen werden müsste. Dazu empfiehlt es sich, das zur Verfügung stehenden Meßprogramm zu modifizieren, was aber über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinausgehen würde. Zudem müssten für SP-PLP-Experimente wegen der niedrigen $k_{p \text{ Copo}}$ -Werte für das System Styrol/BA sehr hohe Drücke und Temperaturen gewählt werden, was die Messungen erschwert und den zugänglichen Druck- und Tem-

peraturbereich stark einschränkt. Die Bestimmung von k_t aus MWDs nach Olaj [41,50] bzw. Lämmel [51] erfordert unter anderem die genaue Kenntnis von M_w bzw. des Verhältnisses von Umsatz und Anzahl der Laserpulse. Beide Größen sind aufgrund von hochmolekularen Anteilen in den MWDs oder beginnenden Inhomogenitäten bei Polymerisationen in CO_2 oft nicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmbar. Es kommt hinzu, daß man von einer zu vernachlässigenden Kettenübertragungsreaktion ausgehen muß, was vor allem im Fall des BA nicht gegeben ist. Diese Methoden finden daher im Rahmen der vorliegenden Arbeit ebenfalls keine Anwendung.

Es wurden daher chemisch initiierte Polymerisationen unter Verwendung des Initiators AIBN durchgeführt, wobei die Zusammensetzung der Monomermischung variiert wurde. AIBN wurde unter anderem deshalb verwendet, weil Daten zum Initiatorzerfall und der Initiatoreffektivität mit Styrol als Lösungsmittel in einem weiten Zustandsbereich zur Verfügung stehen [26,52]. Um bei Reaktionen in CO_2 in homogener Phase möglichst hohe Umsätze zu erreichen und trotzdem im Bereich technisch relevanter Drücke zu bleiben, fanden diese Experimente bei 80 °C und 300 bar sowie unter Verwendung des Kettenüberträgers CBr_4 statt. Bei diesen Bedingungen sind auch $k_{p \text{ Copo}}$ -Daten verfügbar (siehe Kapitel 11.2.4 sowie Anhang B Tabelle B.3), die man zur Berechnung von $k_{t \text{ Copo}}$ aus dem gekoppelten Parameter $k_{p \text{ Copo}} \cdot k_{t \text{ Copo}}^{-0.5}$ benötigt. Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit der Substanzpolymerisation insbesondere von BA bei 80 °C und 300 bar ist zu hoch, so daß Experimente in Substanz zur Bestimmung von $k_{t \text{ Copo}}$ bei diesen Bedingungen nicht durchgeführt wurden. Ein direkter Vergleich der Ergebnisse der chemisch initiierten Polymerisationen in Gegenwart von CO_2 mit $k_{t \text{ Copo}}$ in Substanz ist daher nicht möglich. Es liegen allerdings Literaturdaten für $k_{p \text{ Copo}} \cdot k_{t \text{ Copo}}^{-0.5}$ bei 50 °C und Atmosphärendruck vor, die zu einem Vergleich herangezogen werden können.

11.4.1 Ergebnisse für $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ aus chemisch mit AIBN initiierten Copolymerisationen

Chemisch initiierte Polymerisationen von Styrol und BA wurden bei 80 °C und 300 bar in Gegenwart von ca. 41 Gew.% CO_2 unter Variation der Zusammensetzung der Monomermischung durchgeführt. Es wurde ca. 1 mol% CBr_4 als Übertragungsreagenz zugefügt. In Tabelle 11.4 sind die Reaktionsbedingungen (Stoffmengenanteil f_1 von Styrol in der Ausgangsmonomermischung, Gesamt-Anfangsmonomerkonzentration $c_{M, \text{ges}}^0$, AIBN-Konzentration bei Reaktionsbeginn c_{AIBN}^0 und maximal in homogener Phase erreichbarer Umsatz U_{max}) zusammengestellt. Aus der letzten Spalte von Tabelle 11.4 wird deutlich, daß der maximal in homo-

gener Phase erreichbare Umsatz U_{\max} mit zunehmendem BA-Anteil in der Monomermischung ansteigt. Dieser Effekt läßt sich über die unterschiedliche Löslichkeit der Styrol- und BA-Homopolymere in CO_2 erklären. PBA löst sich in CO_2 besser als PS, so daß zu erwarten ist, daß sich ein BA-reicheres Copolymer ebenfalls besser in der Reaktionsmischung löst als eines mit hohem Styrol-Gehalt.

Exp.	f_1	$c_{\text{M,ges}}^0 / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c_{\text{AIBN}}^0 / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$U_{\max} / \%$
1	0	3.70	1.19	43.7
2	0	3.70	1.18	45.9
3	0.1	3.74	1.22	-
4	0.1	3.74	1.22	33.6
5	0.25	3.89	1.20	36.5
6	0.33	3.96	1.20	30.6
7	0.33	3.96	1.20	28.9
8	0.67	4.28	1.22	24.0
9	1.0	4.31	3.28	18.4
10	1.0	4.64	3.57	16.7

Tab. 11.4: Reaktionsbedingungen für chemisch (AIBN) initiierte Styrol/BA-Copolymerisationen bei 80 °C und 300 bar in Gegenwart von ca. 41 Gew.% CO_2 sowie ca. 1 mol% CBr_4 : Stoffmengenanteil f_1 von Styrol in der Anfangsmonomermischung, Gesamt-Anfangsmonomerkonzentration $c_{\text{M,ges}}^0$, AIBN-Konzentration bei Reaktionsbeginn c_{AIBN}^0 und maximal in homogener Phase erreichbarer Umsatz U_{\max}

Die kinetische Auswertung der aus den Experimenten erhaltenen Umsatz-Zeit-Kurven ist in Kapitel 10.2 zum Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten der Styrol-Homopolymerisation in CO_2 ausführlich beschrieben. Bei der Auswertung der chemisch initiierten BA-Homopolymerisations- bzw. der Copolymerisationsexperimente (siehe auch Kapitel 6) wird analog vorgegangen. Im Falle der BA-Homopolymerisationen werden zur spektroskopischen Konzentrationsbestimmung die von C. Schmaltz [1] angegebenen integralen Molarabsorptivitäten B verwendet. Wie bei der Styrol-Homopolymerisation in CO_2 werden die Werte für

die Initiatorzerfallskonstante k_d und die Initiatoreffektivität f_{AIBN} einigen Publikationen zur Homopolymerisation von Styrol in Substanz entnommen [26,52]. Die Auswirkung von Unsicherheiten in k_d und f_{AIBN} wird später diskutiert. Gemäß der idealen Polymerisationskinetik erhält man aus den experimentell bestimmten Umsatz-Zeit-Verläufen die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit der Copolymerisationen und die Umsatzabhängigkeit des gekoppelten Parameters $k_p \cdot k_t^{-0.5}$. In Abbildung 11.15 sind die Umsatz-Zeit-Verläufe (links) und die resultierenden Umsatzabhängigkeiten von $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ (rechts) für vier Ausgangsmonomermischungen dargestellt. Es wird deutlich, daß die BA-Homopolymerisation ($f_1 = 0$) sehr schnell zu hohen Umsätzen führt und sich dementsprechend hohe Werte für $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ ergeben. Schon bei relativ geringen Styrol-Anteilen in der Monomerausgangsmischung verlangsamt sich die Polymerisation stark, und die Parameter $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ für $f_1 = 0.333$, 0.667 und 1.0 sind sehr ähnlich.

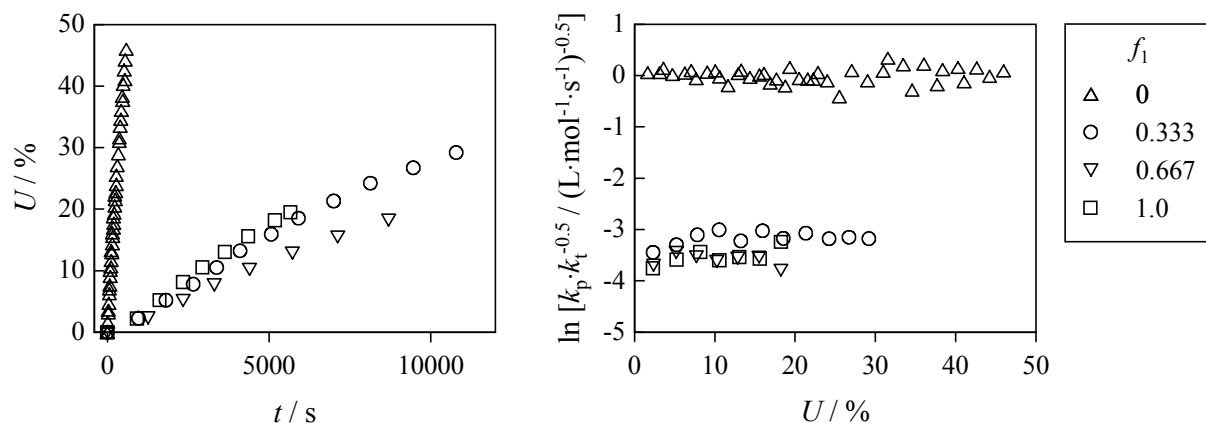


Abb. 11.15: Umsatz-Zeit-Verläufe (links) und Umsatzabhängigkeit von $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ (rechts) für Styrol/BA-(Co)Polymerisationen bei 80 °C und 300 bar in Gegenwart von ca. 41 Gew.% CO_2 sowie ca. 1 mol% CBr_4 ; die Zusammensetzung der Monomerausgangsmischung f_1 ist in der Legende (rechts) angegeben.

Der Parameter $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ bleibt über den in homogener Phase zugänglichen Umsatzbereich nahezu konstant. Auch die Daten für $f_1 = 0$ (BA), die aus zwei unabhängigen Experimenten stammen und gut reproduzierbar sind, zeigen einen horizontalen Verlauf. Dieser Befund stellt eine deutliche Diskrepanz zu Beobachtungen von Schmaltz [1] und Beuermann et al. [4] dar. Von diesen Autoren wird für die Homopolymerisation von BA sowohl in CO_2 als auch in Substanz ein anfänglicher Anstieg des mit der SP-PLP-Technik bestimmten Parameters $k_t \cdot k_p^{-1}$ mit dem Umsatz beobachtet. Dieser wurde über die in Gegenwart von CO_2 verringerten

Knäueldimensionen der Polymere begründet. Ein derartiger Effekt kann hier nicht beobachtet werden. Es kommt hinzu, daß sich die $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ -Daten für BA in CO₂ aus chemisch initiierten Polymerisationen (diese Arbeit) auch in ihren Absolutwerten deutlich von $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ für BA in CO₂ unterscheiden, welches aus k_p - und k_t -Daten bei photochemischer Initiierung berechnet wurde. Extrapoliert man die in der Literatur angegebenen k_p - und k_t -Daten von BA in CO₂ aus photochemischer Initiierung [2,4] und berechnet den Parameter $k_p \cdot k_t^{-0.5}$, so ergibt sich ein Wert, der um fast einen Faktor 4 über $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ aus chemisch initiierten Polymerisationen der vorliegenden Arbeit liegt. Auf diese Diskrepanz der Daten von BA in CO₂ der vorliegenden Arbeit zu den bei photochemischer Initiierung erhaltenen Werten aus der Literatur wird später noch eingegangen. Zunächst werden aus den experimentell erhaltenen Daten für die Umsatzabhängigkeit von $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ Mittelwerte für die Parameter $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ als Funktion der Zusammensetzung der Monomermischung bestimmt und diese mit Literaturdaten aus chemischer Initiierung verglichen.

Exp.	f_1	f_{AIBN}	$k_d /$ $10^{-4} \cdot s^{-1}$	$k_p \cdot k_t^{-0.5} /$ $10^{-2} \cdot (L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})^{-0.5}$
1	0	0.69	1.22	108.1
2	0	0.69	1.22	99.98
3	0.1	0.69	1.22	6.06
4	0.1	0.69	1.22	5.78
5	0.25	0.69	1.22	4.73
6	0.33	0.69	1.22	3.87
7	0.33	0.69	1.22	4.19
8	0.67	0.69	1.22	2.84
9	1.0	0.69	1.22	2.51
10	1.0	0.69	1.22	2.79

Tab. 11.5: Auswerteparameter und Ergebnisse für chemisch (AIBN) initiierte Styrol/BA-Copolymerisationen bei 80 °C und 300 bar in Gegenwart von ca. 41 Gew.% CO₂ sowie ca. 1 mol% CBr₄: f_1 = Stoffmengenanteil Styrol in der Monomerausgangsmischung, f_{AIBN} = Initiatoreffektivität von AIBN, k_d = Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizient des AIBN-Zerfalls und $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ = gekoppelter Parameter für die Copolymerisation

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden zur Berechnung eines mittleren $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ -Wertes die $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ vs. U -Daten im Umsatzbereich bis 20 % gemittelt. In diesem Bereich wurde auch für Styrol-Homopolymerisationen in Substanz und in CO_2 keine signifikante Variation der Parameter $k_p \cdot k_t^{-1}$ bzw. $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ mit dem Umsatz gefunden (siehe [53] und Kapitel 10.2). Die zur Auswertung verwendeten Parameter und die Ergebnisse für den gekoppelten Parameter $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ sind in Tabelle 11.5 zusammengestellt.

Abbildung 11.16 zeigt eine Auftragung von $\ln k_p \cdot k_t^{-0.5}$ gegen den Styrol-Gehalt in der Monomermischung, f_1 , für die in CO_2 bei 80 °C und 300 bar erhaltenen Daten. Zusätzlich sind als Insertion Literaturdaten dargestellt, die aus Substanz-Copolymerisationen von Styrol und BA bei 50 °C und 1 bar [6] erhalten wurden. Es zeigt sich ein sehr ähnlicher Verlauf der Meßdaten. Die Werte für $(k_p \cdot k_t^{-0.5})_{\text{Copo}}$ sind bis zu BA-Anteilen von ca. 90 mol% etwa ebenso groß wie der reine Styrol-Wert und steigen erst bei sehr niedrigen Styrol-Gehalten steil an. Ein derartiger Verlauf wurde auch für $k_{p \text{ Copo}}$ in Abhängigkeit von f_1 gefunden (siehe Abschnitt 11.2.4).

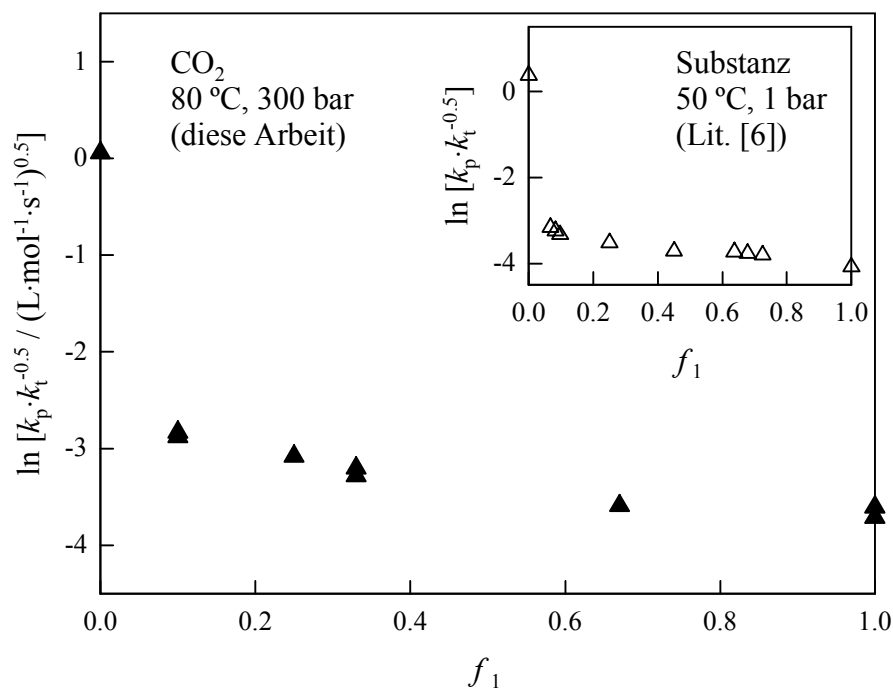


Abb. 11.16: Variation von $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ mit dem Styrol-Gehalt f_1 für chemisch initiierte Styrol/BA-Copolymerisationen bei 80 °C und 300 bar in Gegenwart von ca. 41 Gew.% CO_2 und ca. 1 mol% CBr_4 ; ausgefüllte Dreiecke: Meßdaten; kleines Bild: Literaturdaten [6] aus Substanz-Copolymerisationen bei 50 °C und 1 bar

Die Extrapolation der $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ -Werte in Substanz auf 80 °C und 300 bar mit Aktivierungsenergien und -volumina aus der Literatur [2,4,53] ergibt, daß $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ in Substanz über den entsprechenden Daten in CO₂ liegt. Dieser Effekt wird auch erwartet, wenn man berücksichtigt, daß k_p in Gegenwart von CO₂ tendenziell leicht erniedrigt wird bzw. unverändert bleibt (siehe auch Kapitel 10 und 11.2) und k_t für Styrol- und BA-Homopolymerisationen in CO₂ ansteigt (siehe Kapitel 10 und [4]).

Ein Vergleich der $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ -Daten aus chemisch initiierten Polymerisationen im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit Literaturdaten, die ebenfalls aus chemisch initiierten Polymerisationen erhalten wurden, ergibt also das erwartete Bild. Es wurde allerdings bereits darauf hingewiesen, daß für die BA-Homopolymerisation in CO₂ eine deutliche Diskrepanz zu Daten aus Experimenten mit photochemischer Initiierung (siehe [1,4]) zu beobachten ist. Auf diese Problematik soll im folgenden näher eingegangen werden. Zunächst werden aus den hier erhaltenen $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ -Daten für die Styrol/BA-Copolymerisationen in CO₂ $k_{t \text{ Copo}}$ -Werte berechnet und mit den k_t -Daten der Homopolymerisationen verglichen.

11.4.2 Ergebnisse für $k_{t \text{ Copo}}$ aus chemisch mit AIBN initiierten Copolymerisationen

Die aus dem gekoppelten Parameter $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ berechneten $k_{t \text{ Copo}}$ -Werte für Styrol/BA-Copolymerisationen bei 80 °C und 300 bar in Gegenwart von ca. 41 Gew.% CO₂ sind in Tabelle 11.6 zusammengestellt. Zur Bestimmung dieser Daten wurden $k_{p \text{ Copo}}$ -Werte verwendet, die aus einem „Impliziten Penultimate“ Modell-Fit von Meßdaten mit $r_1 = 0.93$, $r_2 = 0.25$, $s_1 = 1.26$ und $s_2 = 0.02$ stammen. Es konnte gezeigt werden, daß diese Parameter eine gute Beschreibung der experimentell erhaltenen $k_{p \text{ Copo}}$ -Daten in CO₂ ermöglichen (siehe Kapitel 11.3). Der k_p -Wert für Styrol stammt aus Substanzpolymerisationen, es hat sich aber gezeigt, daß CO₂ keinen Einfluß auf k_p von Styrol hat (siehe Kapitel 10).

Wie aus der f_1 -Abhängigkeit der Parameter $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ und $k_{p \text{ Copo}}$ schon abzusehen ist, ergeben sich Werte für $k_{t \text{ Copo}}$, die innerhalb der experimentellen Unsicherheiten fast über den gesamten Bereich der Monomermischungen konstant bleiben. Für die jeweiligen Homopolymerisationen erhält man k_t -Werte in CO₂ von $11.0 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für BA bzw. $8.4 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für Styrol (Mittelwerte aus den Exp. 1 und 2 bzw. 9 und 10). Der k_t -Wert für BA in CO₂ ist damit etwa ebenso groß wie der entsprechende Wert für Styrol. Photochemisch initiierte Substanz-Polymerisationen beider Monomere haben dagegen gezeigt, daß k_t für BA kleiner ist als für Styrol [1,4,53]. In Gegenwart von CO₂ konnte zwar für beide Monomere eine Erhöhung

von k_t beobachtet werden (siehe Kapitel 10 sowie [4,54]), diese ist aber im Fall des Styrols viel deutlicher ausgeprägt als beim BA.

Exp.	f_1	$k_p \cdot k_t^{-0.5} /$ $10^{-2} \cdot (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})^{-0.5}$	$k_{p \text{ Copo}} (\text{IPUE}) /$ $10^3 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_{t \text{ Copo}} /$ $10^8 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	0	108.1	34.35	10.1
2	0	99.89	34.35	11.8
3	0.10	6.06	1.895	9.78
4	0.10	5.78	1.895	10.7
5	0.25	4.73	1.355	8.23
6	0.33	3.87	1.260	10.6
7	0.33	4.19	1.260	9.04
8	0.67	2.84	0.994	12.3
9	1.0	2.51	0.767	9.31
10	1.0	2.79	0.767	7.52

Tab. 11.6: Ergebnisse für den Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{t \text{ Copo}}$ von chemisch mit AIBN initiierten Styrol/BA-Copolymerisationen bei 80 °C und 300 bar in Gegenwart von ca. 41 Gew.% CO_2 sowie ca. 1 mol% CBr_4 : f_1 = Stoffmengenanteil von Styrol in der Monomerausgangsmischung, $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ = gekoppelter Parameter für die Copolymerisation, $k_{p \text{ Copo}} (\text{IPUE})$ = über das „Implizite Penultimate“ Modell berechneter $k_{p \text{ Copo}}$ -Wert (r- und s-Werte siehe Text)

Abbildung 11.17 zeigt den Umsatzverlauf von $k_{t \text{ Copo}}$ für Styrol/BA-Copolymerisationen bei 80 °C und 300 bar in ca. 41 Gew.% CO_2 . Die Daten wurden unter Verwendung von $k_{p \text{ Copo}}$ (siehe Tabelle 11.6) aus den in Abbildung 11.15 dargestellten Werten für $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ in Abhängigkeit vom Umsatz berechnet. Der Stoffmengenanteil f_1 von Styrol in der Monomerausgangsmischung ist in der Legende (rechts) angegeben. Neben den im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen Daten (offene Marker) ist als gestrichelte Linie der k_t -Wert von BA in CO_2 für photochemisch initiierte Polymerisationen aus der Literatur [4] eingetragen. Es zeigt sich, daß die k_t -Werte für Styrol/BA-Copolymerisationen sowie die k_t -Werte der Homopolymerisationen ($f_1 = 0$ bzw. 1) nahezu gleich sind.

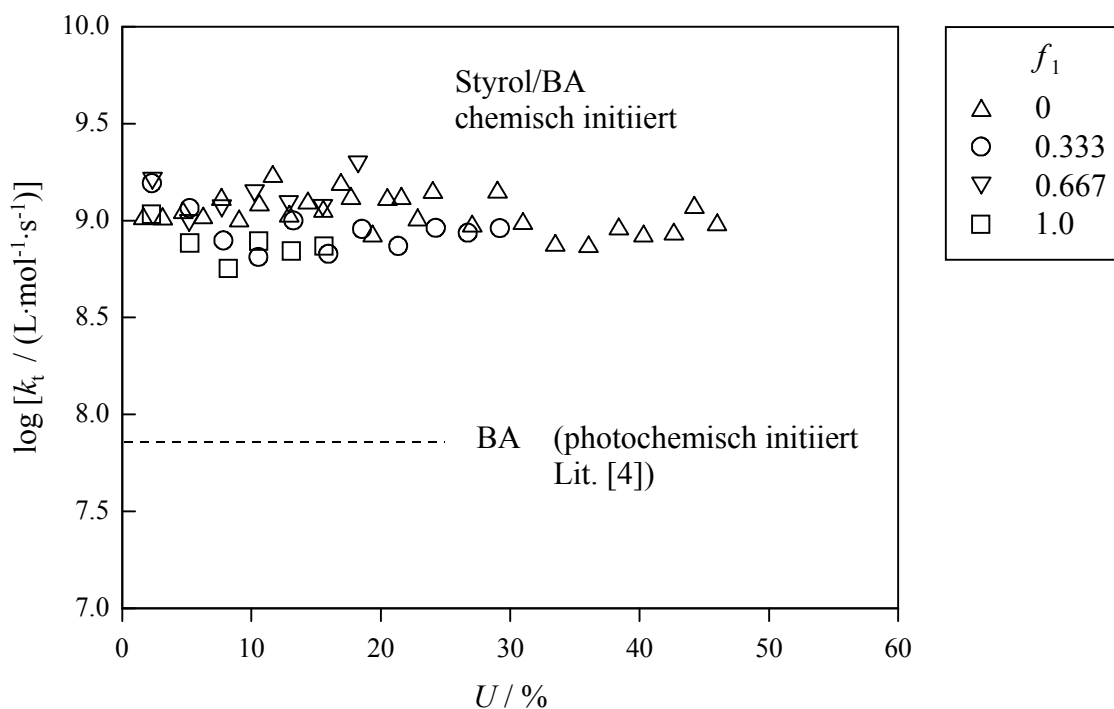


Abb. 11.17: Umsatzabhängigkeit von $k_{t \text{ Copo}}$ für chemisch (AIBN) initiierte Styrol/BA-Copolymerisationen bei 80 °C und 300 bar mit 41 Gew.% CO_2 und 1 mol% CBr_4 (offene Marker); Zusammensetzung der Monomerausgangsmischung siehe Legende (f_1 = Stoffmengenanteil von Styrol in der Monomermischung); gestrichelte Linie: k_t von BA aus photochemisch initiierten Polymerisationen (Lit. [4])

Der k_t -Wert für BA in Gegenwart von CO_2 aus chemisch initiierten Polymerisationen ist demnach um mehr als einen Faktor 10 größer als der entsprechende Wert von $7.2 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, der aus SP-PLP-Experimenten von BA in CO_2 mit photochemischer Initiierung [4] extrapoliert wurde (gestrichelte Linie in Abbildung 11.17). Dieser deutliche Unterschied in k_t für BA in CO_2 bei unterschiedlicher Initiierungsart wird im folgenden Abschnitt analysiert.

11.5 Vergleich von k_t -Daten aus chemisch und photochemisch initiierten Polymerisationen

11.5.1 Chemisch mit AIBN und photochemisch mit DMPA initiierte Polymerisationen

Die Ergebnisse des vorherigen Abschnitts haben gezeigt, daß für die Polymerisation von BA in CO₂ je nach Art der Initiierung signifikant unterschiedliche k_t -Werte erhalten werden. Bei chemischer Initiierung mit AIBN ergeben sich Werte, die um mehr als einen Faktor 10 über Daten liegen, die aus photochemisch initiierten Polymerisationen stammen. Ein solcher Effekt war aufgrund der in der Literatur zugänglichen Daten für Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten nicht zu erwarten.

So haben Untersuchungen der Homopolymerisation von Styrol in Substanz von Buback und Kuchta [53] ergeben, daß für dieses Monomer eine sehr gute Übereinstimmung der aus chemisch und photochemisch initiierten Polymerisationen erhaltenen k_t -Daten vorliegt. Zudem konnte in Kapitel 10 gezeigt werden, daß der Literaturwert für k_t bei 80 °C und 300 bar in Substanz aus chemisch und photochemisch initiierten Experimenten gut mit dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen Wert bei chemischer Initiierung übereinstimmt (siehe [53] und Abbildung 10.9). Man kann also davon ausgehen, daß die k_t -Daten aus Styrol-Homopolymerisationen in Substanz und in CO₂ bei chemischer Initiierung zuverlässig sind. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen $(k_p \cdot k_t^{-0.5})_{\text{Copo-}}$ und $k_{t \text{ Copo-}}$ -Werte (ebenso wie $k_{p \text{ Copo-}}$, siehe Abschnitt 11.2.4) sind auch bei hohen BA-Gehalten (bis 90 %) den Werten von Styrol sehr ähnlich. Sie bleiben daher vermutlich von den Faktoren, die bei der BA-Homopolymerisation zu der beobachteten Diskrepanz der k_t -Werte bei unterschiedlicher Initiierung führen, weitgehend unbeeinflusst. Meßdaten für $k_{t \text{ Copo-}}$ bei photochemischer Initiierung liegen allerdings nicht vor (zu Beginn von Kapitel 11.4 wurde bereits auf die Probleme bei der Bestimmung von $k_{t \text{ Copo-}}$ mit der SP-PLP-Technik hingewiesen).

Die weiteren Betrachtungen konzentrieren sich demgemäß auf die Diskrepanz der k_t -Daten von BA-Homopolymerisationen bei chemischer und photochemischer Initiierung. Es können eine Reihe von Faktoren für diesen Unterschied in den kinetischen Koeffizienten verantwortlich sein. Sie sollen im folgenden diskutiert werden.

(A) *Einfluß des CO₂*

Um zu überprüfen, ob die Diskrepanz in den k_t -Werten von BA auf die Gegenwart des CO₂ zurückzuführen ist, wurden sowohl chemisch als auch photochemisch initiierte Polymerisationen von BA in Substanz bei 50 °C und 1 bar durchgeführt. Die Messungen ergaben, daß die k_t -Werte aus chemischer Initiierung um ca. einen Faktor 4 über k_t aus photochemischer Initiierung liegen. Der Unterschied in k_t von BA bleibt also auch für Polymerisationen in Substanz bestehen, auch wenn der Effekt etwas geringer ist. Es sei darauf hingewiesen, daß die hier bestimmten k_t -Daten für Substanzpolymerisationen sowohl bei chemischer als auch bei photochemischer Initiierung sehr gut mit den jeweiligen Literaturwerten bei gleicher Initiierungsart übereinstimmen [4,6] (auch bei einem Vergleich der Literaturdaten findet man also etwa einen Faktor 4 zwischen k_t aus chemischer und photochemischer Initiierung). Im Falle der chemischen Initiierung mit AIBN beträgt die Abweichung der hier gemessenen Werte von Literaturdaten [6] nur 15 %. Bei photochemischer Initiierung unterscheiden sich die k_t -Werte zwar um ca. 35 % von den Literaturwerten [4], da letztere allerdings von 1000 bar auf Normaldruck extrapoliert werden mußten, kann dies als zufriedenstellende Übereinstimmung betrachtet werden. Der Unterschied in den k_t -Werten von BA bei chemischer und photochemischer Initiierung in CO₂ kann damit nicht ausschließlich auf die Gegenwart des CO₂ zurückzuführen sein.

(B) *Gegenwart des Übertragungsreagens CBr₄*

Eine Erhöhung von k_t aus chemisch initiierten Polymerisationen von BA durch die Gegenwart Kettenüberträgers CBr₄ kann ausgeschlossen werden, weil der Effekt auch bei Polymerisationen von BA in Substanz (siehe A) und in Gegenwart von CO₂ (siehe C) ohne Verwendung eines Molmassenreglers auftritt. Außerdem haben auch Experimente mit Styrol in Substanz und in CO₂ gezeigt, daß eine Variation des CBr₄-Gehalts keinen Einfluß auf das erhaltene k_t hat (siehe Abschnitte 10.2.4 und 10.3.3).

(C) *Einfluß der Polymermolmasse*

Die Experimente zur k_t -Bestimmung in CO₂ bei chemischer Initiierung mit AIBN wurden unter Verwendung des Molmassenreglers CBr₄ durchgeführt. Man könnte daher vermuten, daß die über den Regler kontrollierten, niedrigen Molmassen der Polymere für die sehr hohen k_t -Werte des BA verantwortlich sind. Es ist allerdings nicht vorstellbar, daß eine Kettenlän-

genabhängigkeit von k_t im Falle des BA so ausgeprägt ist, daß sich k_t um einen Faktor 10 ändert (siehe auch Abschätzungen zum Einfluß der Kettenlängenabhängigkeit von k_t bei Styrol-Polymerisationen in Abschnitt 10.2.5). Außerdem wurde auch bei Substanzpolymerisationen ohne Begrenzung der Molmassen eine Erhöhung von k_t bei chemischer Initiierung im Vergleich zu photochemischer Initiierung festgestellt.

Um einen Einfluß der Polymermolmasse endgültig auszuschließen, wurden einige Polymerisationen von BA in CO₂ bei 80 °C und 300 bar unter Variation des Reglergehaltes und damit der Molmasse durchgeführt. Die Polymermolmassen wurden anschließend über SEC-Analysen bestimmt. Abbildung 11.18 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen.

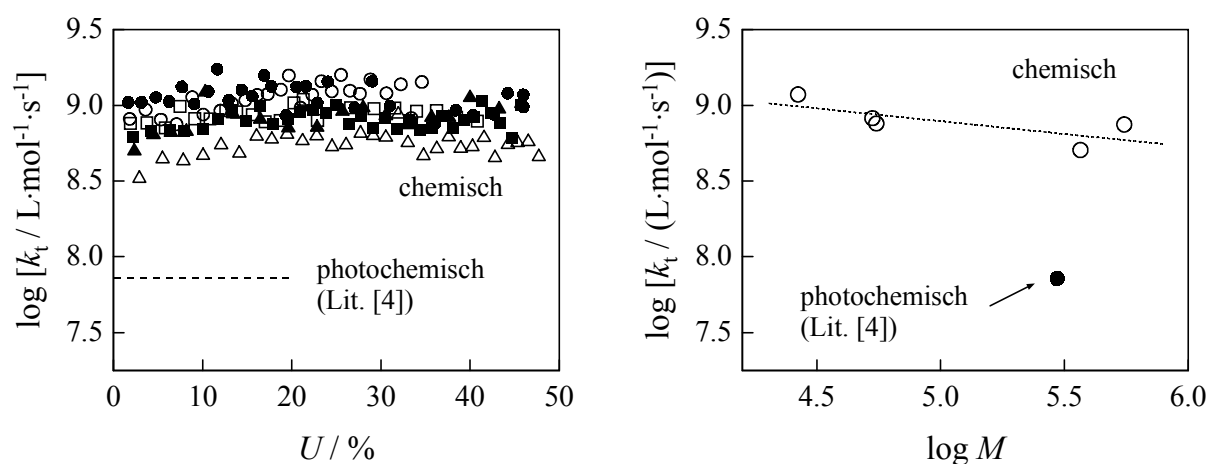


Abb. 11.18: Einfluß der CBr₄-Konzentration bzw. der Molmasse auf k_t für chemisch mit AIBN initiierte BA-Polymerisationen bei 80 °C und 300 bar in ca. 41 Gew.% CO₂. Links: $\log k_t$ vs. Umsatz U (Kreise: 1,0 mol% CBr₄, Quadrate: 0,3 mol% CBr₄, Dreiecke: 0 mol% CBr₄); Rechts: $\log k_t$ vs. $\log M$ (M = Molmasse am Maximum der SEC-Kurve; der Wert für die photochemische Initiierung wurde aus Experimenten bei 50 °C und 1 bar übernommen)

Aus dem linken Teil von Abbildung 11.18 (Auftragung $\log k_t$ vs. Umsatz U) wird deutlich, daß die Erniedrigung der Reglerkonzentration nicht zu einer wesentlichen Abnahme von k_t in Richtung auf den Wert bei photochemischer Initiierung führt. Es deutet sich zwar eine Erniedrigung von k_t mit geringerem CBr₄-Gehalt und damit steigender Molmasse an, diese ist aber nur sehr schwach ausgeprägt. Der rechte Teil von Abbildung 11.18 zeigt, daß die Variation des CBr₄-Gehalts bei den chemisch initiierten Polymerisationen zu einer Variation der Mol-

masse von unter 30 000 auf über 500 000 g·mol⁻¹ führt (offene Marker). Bei SP-PLP-Experimenten mit photochemischer Initiierung erhält man Molmassen im Bereich von ca. 250 000 g·mol⁻¹ (ausgefüllter Marker). Der Wert für k_t aus Polymerisationen bei photochemischer Initiierung (Literatur [4]) liegt demnach deutlich (Faktor 8.7) unter k_t bei chemischer Initiierung, selbst wenn kein Regler verwendet wird und damit vergleichbare Molmassen der Polymere erhalten werden.

(D) Material der Hochdruckzelle, Fehler in der Monomerkonzentration

Das Material der Hochdruckzelle sollte nicht für die beobachteten k_t -Effekte verantwortlich sein, da in den Substanzpolymerisationen sowohl bei chemischer als auch bei photochemischer Initiierung eine Innenzelltechnik zum Einsatz kommt (siehe Abschnitt 4.1), die einen Kontakt der Reaktionslösung mit der Hochdruckzelle verhindert. Systematische Fehler in der Bestimmung der optischen Schichtlänge und damit der Startmonomerkonzentration bei AIBN-initiierten Polymerisationen könnten insbesondere bei Experimenten in CO₂ zu Fehlern in k_t führen. Allerdings haben Untersuchungen von C. Schmaltz [1] gezeigt, daß sich die spektroskopisch bestimmte Monomerkonzentration für BA/CO₂-Mischungen gut durch eine Konzentrationsbestimmung aus der Einwaage der zudosierten Substanzen reproduzieren läßt. Die Ungenauigkeiten in der Monomerkonzentration sollten demnach nicht mehr als 10 % betragen. Es kommt hinzu, daß der Unterschied in k_t wie erwähnt auch bei Substanzpolymerisationen auftritt, bei denen die Startmonomerkonzentration sehr genau mit Hilfe von Dichtedaten bestimmt werden kann.

(E) Verwendung zu hoher k_p -Werte zur k_t -Bestimmung aus den gekoppelten Parametern $k_p \cdot k_t^{-0.5}$

Ein weiterer Erklärungsansatz für die Diskrepanz in k_t aus chemischer und photochemischer Initiierung beim BA ist die Verwendung zu hoher k_p -Werte im Falle der chemisch mit AIBN initiierten Polymerisationen. Das würde zu einer Überschätzung der k_t -Werte aus den gekoppelten Parametern $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ führen. Beim Poly-BA ist der Anteil an Langkettenverzweigungen durch Übertragungsreaktionen der Radikalfunktion auf das Polymer relativ ausgeprägt [55,56]. Die bei der Übertragung entstehenden tertiären Radikale wachsen langsamer als primäre Radikale, so daß der tatsächliche Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient durch das verwendete k_p aus PLP-SEC-Experimenten möglicherweise überschätzt wird. Allerdings zeigt

eine Abschätzung, daß man auch mit einem 1000fach kleineren k_p für das Wachstum tertiärer Radikale das resultierende k_p nur unwesentlich gegenüber dem k_p -Wert aus PLP-SEC-Experimenten erniedrigen kann. Selbst mit einem unrealistisch hohen Anteil von über 10 % Verzweigungen kann kein ausreichender Einfluß auf k_p und damit auf k_t genommen werden.

(F) Fehler in den Parametern f_{AIBN} und k_d

Zur Auswertung der chemisch mit AIBN initiierten Copolymerisationsexperimente in CO_2 und in Substanz wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit f_{AIBN} - und k_d -Werte verwendet, die für Styrol-Homopolymerisationen in Substanz bestimmt wurden [26,52]. Es besteht die Möglichkeit, daß diese Parameter für die kinetische Auswertung von BA-Homopolymerisationen nicht gut geeignet sind und so Fehler in $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ bzw. in k_t für BA entstehen. Allerdings führt selbst eine Variation von f_{AIBN} und k_d um $\pm 25\%$ zu k_t -Werten von BA in CO_2 , die oberhalb von $5 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ liegen. Die Werte sind damit noch immer mindestens um einen Faktor 6 größer als der aus SP-PLP-Daten extrapolierte Wert. Bei Substanzpolymerisationen bleibt mindestens ein Faktor 2 zwischen k_t aus chemisch und photochemisch initiierten Polymerisationen, wenn f_{AIBN} und k_d um jeweils 25 % erniedrigt werden. Zusätzlich zeigen Untersuchungen von Fernández-García et al. [6], daß sich das Produkt $f_{AIBN} \cdot k_d$ in BA bei 50 °C und 1 bar gegenüber dem entsprechenden Wert in Styrol nur um ca. 16 % verringert. Der Fehler in k_t von BA durch die Verwendung der Parameter f_{AIBN} und k_d von Styrol in Substanz sollte also im Vergleich zu dem beobachteten Effekt vernachlässigbar sein.

(G) Verwendung des Initiators AIBN

Um auszuschließen, daß der Unterschied in k_t bei chemischer und photochemischer Initiierung von BA-Polymerisationen auf der Verwendung des Initiators AIBN beruht, wurde eine chemisch initiierte Polymerisation von Methylacrylat mit AIBN durchgeführt. Die Temperatur bei diesem Experiment betrug 40 °C, der Druck 1000 bar und die Initiatorkonzentration $c_{AIBN} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Zur Bestimmung von $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ bzw. k_t wurden die Parameter $f_{AIBN} = 0.41$ und $k_d = 9.94 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ aus Styrol-Substanzpolymerisationen (siehe [26,52]) verwendet, der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient $k_p = 28\,567 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ wurde aus Daten von Buback et al. [22] und Manders [57] extrapoliert. Abbildung 11.19 zeigt die Umsatzabhängigkeit von k_t , die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhalten wurde (ausgefüllte Dreiecke). Datenpunkte im Umsatzbereich bis ca. 10 % sind nicht berücksichtigt worden, da sie in der Aufheizphase der

Hochdruckzelle bestimmt wurden. Als Kreise sind Literatur- k_t -Werte aus photochemisch initiierten Polymerisationen von MA eingetragen. Diese Werte wurden aus den von Kurz [31] angegebenen $k_p \cdot k_t^{-1}$ -Daten mit dem obigen k_p -Wert berechnet.

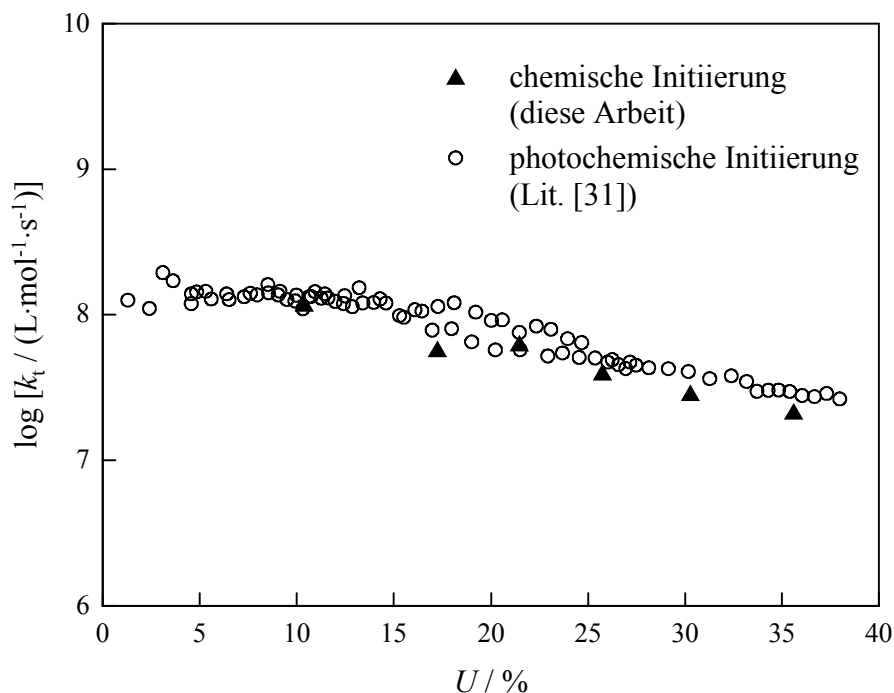


Abb. 11.19: Vergleich von k_t -Werten aus chemisch mit AIBN und photochemisch initiierten MA-Polymerisationen in Substanz bei 40 °C und 1000 bar; Auswerteparameter der chemisch initiierten Polymerisation: Initiatorkonzentration = $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $f_{\text{AIBN}} = 0.41$, $k_d = 9.94 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ und $k_p = 28567 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (weitere Informationen siehe Text)

Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der k_t -Werte aus chemischer und photochemischer Initiierung für die MA-Polymerisation in Substanz. Bei der Bestimmung von k_t von MA über chemisch initiierte Polymerisationen mit AIBN als Initiator tritt also keine Diskrepanz zu Werten aus photochemisch initiierten Experimenten auf. Der im Falle des BA auftretende Effekt ist demnach nicht allein auf den Initiator AIBN zurückzuführen.

Es besteht nun die Möglichkeit, daß es sich um eine besondere Eigenschaft des Monomeren BA handelt, oder daß die spezielle Monomer/Initiator-Kombination BA/AIBN die starke Abweichung der k_t -Werte aus chemisch und photochemisch initiierten Polymerisationen bewirkt.

Um diese Frage zu klären, wurden chemisch initiierte Polymerisationen von MA und BA unter Verwendung eines anderen Initiators durchgeführt. Die Ergebnisse sollen im nächsten Abschnitt vorgestellt werden.

11.5.2 Chemisch initiierte Polymerisationen mit *tert*-Butylperoxypivalat als Initiator

Chemisch initiierte Polymerisationen von BA mit *tert*-Butylperoxypivalat (TBPP) als Initiator wurden durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Diskrepanz der k_t -Werte von BA aus chemisch mit AIBN und photochemisch initiierten Polymerisationen auf Besonderheiten des Systems BA/AIBN oder auf das Monomer BA allein zurückzuführen ist. Wenn letzteres der Fall ist, sollten auch Experimente mit dem System BA/*tert*-Butylperoxypivalat k_t -Werte ergeben, die von den Daten bei photochemischer Initiierung abweichen.

Bei TBPP handelt es sich um einen Peroxyester, dessen Zerfallskinetik in unpolaren Lösungsmitteln wie z.B. *n*-Heptan und Hexan gut untersucht ist (siehe u.a. [58,59]). Bei der Übertragung der Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizienten k_d auf polare Lösungsmittel und bei der Extrapolation auf niedrige Temperaturen, bei denen noch keine thermische Polymerisation der Monomere einsetzt, muß man allerdings mit gewissen Unsicherheiten in den k_d -Werten rechnen. Um eine möglichst gute Abschätzung von k_d für die Polymerisation von BA mit TBPP als Initiator zu erreichen, wurde daher auch eine MA-Polymerisation unter denselben Bedingungen durchgeführt. Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, daß für MA-Polymerisationen die Initiierungsart keinen Einfluß auf k_t hat. Wenn daher für die Polymerisation von MA mit TBPP bei Verwendung bestimmter Werte für k_d und f der k_t -Wert aus chemisch mit AIBN bzw. photochemisch initiierten Experimenten reproduzierbar ist, sollte diese Abschätzung für k_d und f sinnvoll sein. Diese Parameter werden dann auch zur Auswertung der BA-Polymerisation verwendet.

Die Polymerisationen von MA und BA mit TBPP wurden bei 50 °C und 1 bar unter Anwendung der Innenzellentechnik durchgeführt (siehe Kapitel 4.1). Auf ein Befreien des Monomeren von Sauerstoff (siehe auch Abschnitt 5.1) mußte dabei verzichtet werden, da sonst eine spontane Polymerisation einsetzte. Die Initiatorkonzentration betrug jeweils $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Für die Auswertung der primären Meßdaten wurde k_d ausgehend von Zerfallskoeffizienten von TBPP in *n*-Heptan von Klingbeil [60] sowie Buback und Lendle [61] extrapoliert. Die entsprechende Fit-Gleichung findet sich bei Buback et al. [59]. Damit ergibt sich k_d bei 50 °C und 1 bar zu $3.57 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Die Initiatoreffektivität f wurde zu 0.75 angenommen [62,63]. Abbildung 11.20 zeigt die Ergebnisse der MA- und BA-Polymerisation mit TBPP als

Auftragung von $\log k_t$ gegen den Umsatz. Ebenfalls eingezeichnet ist als gestrichelte Linie der aus Literaturdaten von $k_p \cdot k_t^{-1}$ [31] bzw. k_p [57] von MA bei 50 °C und 1 bar berechnete k_t -Wert im Bereich von 0-10 % (links) bzw. der entsprechende Wert für BA (rechts), der im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurde.

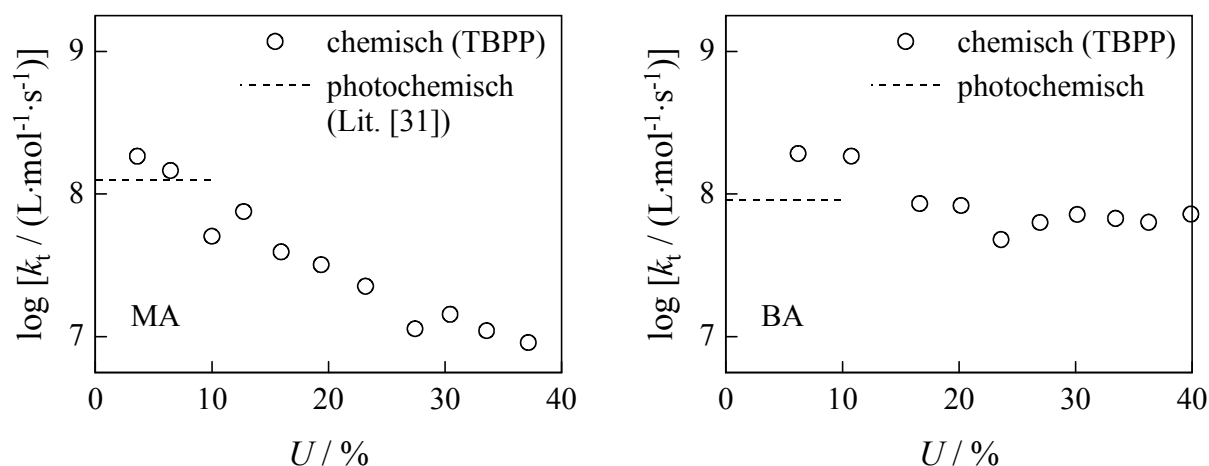


Abb. 11.20: Umsatzabhängigkeit von k_t für chemisch mit TBPP initiierte Homopolymerisation von MA (links) und BA (rechts) bei 50 °C und 1 bar (Marker); gestrichelte Linie: k_t -Wert bei photochemischer Initiierung (weitere Informationen siehe Text)

Aus dem linken Teil von Abbildung 11.20 wird deutlich, daß die Daten für MA aus der chemisch (TBPP) initiierten Polymerisation sehr gut mit k_t aus der photochemischen Initiierung übereinstimmen. Im Umsatzbereich von 0-6 % erhält man aus dem Experiment mit TBPP einen k_t -Wert für MA von $1.62 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, der nur um 22 % von dem Wert bei photochemischer Initiierung von $1.26 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ abweicht. Man beobachtet außerdem eine Abnahme von k_t mit dem Umsatz, die auch bei photochemisch initiierten MA-Homopolymerisationen in ungefähr demselben Ausmaß auftritt (siehe Abb. 11.19). Es kann also davon ausgegangen werden, daß dieses Experiment eine Kalibrierung für Initiatoreffektivität f und Zerfallskonstante k_d erlaubt. Zur Auswertung der BA-Polymerisation mit TBPP wurden daher dieselben Parameter für f und k_d verwendet wie für MA.

Die für die BA-Homopolymerisation erhaltenen k_t -Werte in Abhängigkeit vom Umsatz sind im rechten Teil von Abbildung 11.20 gezeigt. Die gestrichelte Linie repräsentiert wiederum den k_t -Wert bei photochemischer Initiierung. Für BA ist die Differenz zwischen den k_t -Werten aus chemischer und photochemischer Initiierung bei geringen Umsätzen etwas größer

als beim MA. Da für kleine Umsätze U nur sehr wenige Datenpunkte vorliegen, ist es schwierig, für den Umsatzbereich bis 10 % eine Aussage über den Absolutwert von k_t für BA zu treffen. Es fällt jedoch auf, daß k_t wie im Falle der chemisch initiierten Polymerisationen von BA mit AIBN im Umsatzbereich von 10 bis 40 % innerhalb der Streuung der Datenpunkte nahezu konstant, also umsatzunabhängig ist. Photochemisch initiierte BA-Polymerisationen bei 40 °C und 1000 bar zeigen dagegen, daß k_t nach einem mäßigen anfänglichen Anstieg mit dem Umsatz im Bereich von $U = 10$ bis 40 % um mehr als einen Faktor zwei absinkt [1,4].

Aufgrund des Unterschieds im Umsatzverlauf von k_t für BA-Polymerisationen bei chemischer und photochemischer Initiierung und der Unsicherheit in den Parametern k_d und f für den Initiatorzerfall ist sehr schwierig zu beurteilen, ob der k_t -Effekt eher auf das Monomere BA oder auf eine BA/Initiator-Kombination zurückzuführen ist. Zur besseren Vergleichbarkeit der Daten benötigt man genauere Kenntnisse der Parameter f und vor allem k_d , da Fehler aufgrund von Abschätzungen dieser Größen direkt in k_t eingehen. Auf Möglichkeiten zur Bestimmung von k_d wird im Ausblick näher eingegangen. Zur Auswertung der Daten in diesem Abschnitt wurde, wie bereits erwähnt, k_d von TBPP in *n*-Heptan verwendet. Untersuchungen der Zerfallskinetik von Peroxiden haben ergeben, daß k_d in polaren Lösungsmitteln tendenziell eher größer ist als in unpolaren Lösungsmitteln (siehe z.B. [60,64]). Der hier verwendete Wert stellt somit vermutlich eine untere Abschätzung für k_d dar. Eine Erhöhung in k_d würde sich unmittelbar in einem Anstieg in k_t ausdrücken, so daß die Wahl eines größeren k_d -Wertes sogar zu einem noch größeren Unterschied von k_t im Vergleich zu dem bei photochemischer Initiierung erhaltenen k_t -Wert führen würde.

Bis zur endgültigen Klärung des beobachteten Phänomens bleibt der k_t -Wert von BA bei chemischer Initiierung unberücksichtigt, und für die weiteren Betrachtungen wird der Wert aus photochemisch initiierten Polymerisationen verwendet. Dieses Vorgehen wird auch durch einen Vergleich der k_t -Daten verschiedener Acrylate mit unterschiedlich langem Esterrest (MA, BA, DA) gestützt. In Abbildung 11.21 sind die k_t -Werte bei 40 °C und 1000 bar für die Monomere MA, BA und DA gegen die Anzahl der C-Atome im Esterrest aufgetragen. Als Kreise sind die Daten aus photochemisch initiierten Polymerisationen aus der Literatur dargestellt, als Dreiecke Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bei chemischer Initiierung mit AIBN.

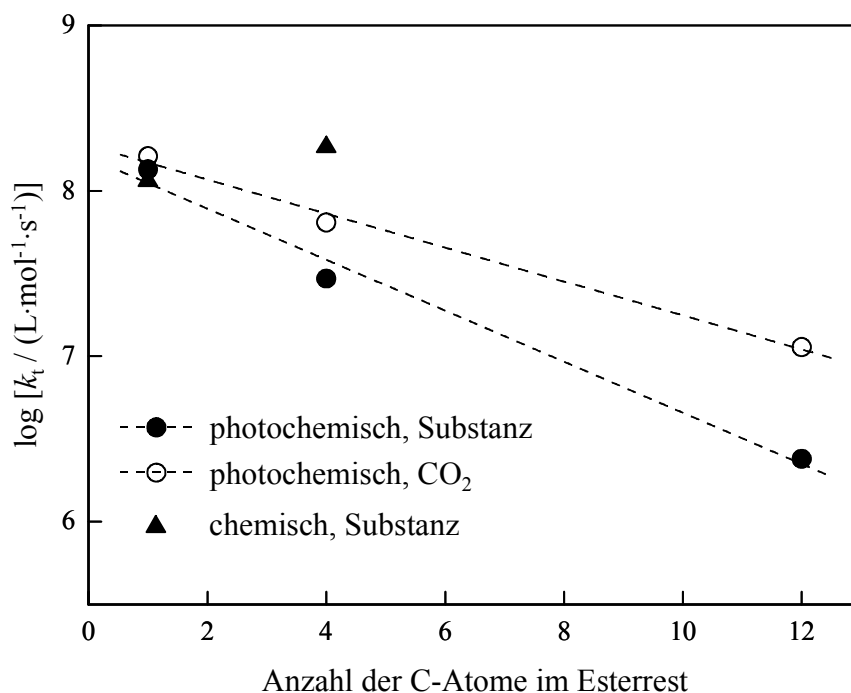


Abb. 11.21: k_t -Werte von MA, BA und DA bei 40 °C und 1000 bar in Abhängigkeit von der Anzahl der C-Atome im Esterrest der Acrylate für Polymerisationen in Substanz und in CO₂; Daten bei photochemischer Initiierung: siehe [4,31,65]; Werte bei chemischer Initiierung: diese Arbeit

Abbildung 11.21 zeigt, daß sich der k_t -Wert von BA aus photochemisch initiierten Polymerisationen sowohl in Substanz (ausgefüllte Kreise) als auch in CO₂ (offene Kreise) sinnvoll in die Reihe der Acrylate einordnet. Während für MA-Polymerisationen kein Einfluß der Initiierungsart auf k_t zu beobachten ist, weicht k_t von BA bei chemischer Initiierung deutlich von den Daten bei photochemischer Initiierung und vom k_t -Verlauf in Abhängigkeit von der Länge des Esterrestes ab. Der k_t -Wert für die BA-Homopolymerisation bei chemischer Initiierung wird daher, wie bereits erwähnt, im folgenden nicht weiter verwendet.

11.6 Analyse der $k_{t \text{ Copo}}$ -Daten auf Basis verschiedener Modelle zur Beschreibung der Terminierungskinetik

In diesem Kapitel sollen die experimentell erhaltenen $k_{t \text{ Copo}}$ -Daten auf Basis verschiedener Copolymerisationsmodelle analysiert werden. In den vorangegangenen Abschnitten hat sich gezeigt, daß die Zuverlässigkeit der gekoppelten Parameter $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ und der k_t -Werte von BA aus chemisch initiierten Polymerisationen stark in Frage gestellt ist. Aus diesem Grund erfolgt die Anpassung der experimentellen Daten in diesem Kapitel unter Verwendung eines extrapolierten Wertes für BA aus photochemisch initiierten Polymerisationen. Die Werte von $k_{t \text{ Copo}}$ ($0.1 \leq f_1 \leq 0.67$) sind vermutlich nicht mit einer größeren Unsicherheit aufgrund der Initiierungsart behaftet, da sie über einen weiten Mischungsbereich der Monomere in der Größenordnung der Werte für reines Styrol liegen (für Styrol konnte eine gute Übereinstimmung der kinetischen Daten bei unterschiedlicher Initiierung gefunden werden [53]). Dieses Verhalten wurde auch für den Verlauf von $k_{p \text{ Copo}}$ mit f_1 gefunden (siehe Kap. 11.2.4). Die Daten für $k_{t \text{ Copo}}$ bei $0.1 \leq f_1 \leq 0.67$ sowie k_t für Styrol werden daher aus Tabelle 11.6 übernommen. In Tabelle 11.7 sind die für die folgende Anpassung verwendeten kinetischen Koeffizienten zusammengestellt.

f_1	$k_{t \text{ Copo}} /$ $10^8 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
0	0.72*
0.1	9.78
0.1	10.7
0.25	8.23
0.33	10.6
0.33	9.04
0.67	12.3
1.0	9.31
1.0	7.52

Tab. 11.7: Zur Anpassung verwendete kinetische Koeffizienten für Styrol/BA-Copolymerisationen bei 80 °C und 300 bar in Gegenwart von ca. 41 Gew.% CO₂; *: Daten extrapoliert aus der Literatur [4] (photochemische Initiierung); f_1 = Stoffmengenanteil von Styrol in der Ausgangsmonomermischung

Bei der Anpassung der $k_{t\text{ Copo}}$ -Daten werden drei von Fukuda et al. [66] vorgeschlagene Modelle zur Beschreibung der Terminierungsreaktion berücksichtigt. Die verwendeten Modelle werden im folgenden kurz erklärt.

Modell A: „Terminal“ Modell

Beim „Terminal“ Modell wird angenommen, daß die Terminierungsreaktion durch „terminal radicals“ charakterisiert ist, die sich nur in ihrer letzten Ketteneinheit unterscheiden. Man erhält demnach drei verschiedene Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten: k_{t11} , $k_{t12} = k_{t21}$ und k_{t22} . Dabei sind k_{t11} und k_{t22} die Koeffizienten für die Homo-Terminierung, k_{t12} ist der Kreuz-Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient. $k_{t\text{ Copo}}$ läßt sich als Summe der Produkte aus k_t -Werten und relativen Radikalpopulationen P_1 und P_2 wie folgt beschreiben:

$$k_{t\text{ Copo}} = k_{t11} \cdot P_1^2 + 2 \cdot k_{t12} \cdot P_1 \cdot P_2 + k_{t22} \cdot P_2^2 \quad (11.8)$$

Dabei gilt $P_1 = 1 - P_2$. Der sogenannte Walling-Faktor Φ [67] beschreibt die Größe von k_{t12} im Verhältnis zum geometrischen Mittel der Homo-Terminierungskoeffizienten:

$$\Phi = \frac{k_{t12}}{(k_{t11} \cdot k_{t22})^{0.5}} \quad (11.9)$$

Modell B

In Modell B wird angenommen, daß die Terminierung durch (Translations)Diffusion kontrolliert wird. Es werden daher zur Berechnung von $k_{t\text{ Copo}}$ nur die beiden Homo-Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_{t11} und k_{t22} mit den Anteilen der Monomere im Copolymer, F_1 und F_2 , gewichtet:

$$k_{t\text{ Copo}}^{-1} = k_{t11}^{-1} \cdot F_1 + k_{t22}^{-1} \cdot F_2 \quad (11.10)$$

Modell C: „Penultimate“ Modell

Bei Modell C wird auch in der Terminierungsreaktion ein Effekt der „penultimate unit“ berücksichtigt. Ein solcher Ansatz wurde erstmals von Russo und Munari [68] vorgeschlagen. Beim vollständigen „Penultimate“ Modell werden 10 Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{t\text{ ij,kl}}$ ($i, j, k, l = 1, 2$) benötigt. $k_{t\text{ Copo}}$ berechnet sich als Summe der Produkte aus den k_t -Werten und den relativen Radikalpopulationen (P_{ij} und P_{kl}). Um die große Zahl von Parametern

tern zu reduzieren, sind einige Näherungen möglich. Nach Fukuda [66] werden nur noch 4 k_t -Werte unterschieden, wenn ausschließlich Terminierungsreaktionen zwischen „like radicals“ berücksichtigt werden: $k_{t\,ij,ij}$ ($i,j = 1,2$). Die übrigen Koeffizienten $k_{t\,ij,kl}$ können über eine Formel abgeschätzt werden, bei der das geometrische Mittel der „like“-Terminierungskoeffizienten gebildet wird:

$$k_{t\,ij,kl} = \left(k_{t\,ij,ij} \cdot k_{t\,kl,kl} \right)^{0.5} \quad (11.11)$$

Die Parameter δ_i geben dabei das Verhältnis von Kreuz- zu Homo-Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten an:

$$\delta_i^2 = \frac{k_{t\,ji,ji}}{k_{t\,ii,ii}} \quad (11.12)$$

Als Ausdruck für den Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{t\,Copo}$ ergibt sich dann:

$$k_{t\,Copo}^{0.5} = k_{t\,11,11}^{0.5} \cdot P_{11} + k_{t\,21,21}^{0.5} \cdot P_{21} + k_{t\,12,12}^{0.5} \cdot P_{12} + k_{t\,22,22}^{0.5} \cdot P_{22} \quad (11.13)$$

Eine genauere Beschreibung der Modelle findet sich unter anderem bei Buback und Kowollik [69] und Kowollik [15]. Mit dem eingeschränkten „Penultimate“ Modell für $k_{t\,Copo}$ (Gleichung 11.13) konnte eine gute Anpassung der Meßdaten für mehrere (Meth)Acrylat/(Meth)Acrylat-Systeme erzielt werden [15,69]. Auch $k_{t\,Copo}$ -Werte für Styrol/MMA bei 40 °C aus „rotating sector“-Experimenten lassen sich durch dieses Modell beschreiben (siehe z.B. [66]). Die Anpassungen der drei beschriebenen Modelle (A: Gleichung 11.8, B: Gleichung 11.10 und C: Gleichung 11.13) an die Meßdaten für $k_{t\,Copo}$ werden im folgenden verglichen.

Abbildung 11.22 zeigt die mit den drei Modellen A bis C erhaltenen Fitkurven für die Meßdaten in einer Auftragung von $\log k_{t\,Copo}$ gegen den Stoffmengenanteil f_1 von Styrol in der Monomerausgangsmischung. Die Anpassung mit dem „Terminal“ Modell (A) ist als gestrichelte Linie, der Fit mit Modell B ist als gepunktete Linie dargestellt. Die Kurve für den Fit mit dem „Penultimate“ Modell (C) ist als durchgezogene Linie eingezeichnet. Es ist offensichtlich, daß Modell B, welches die Terminierung als ausschließlich diffusionskontrolliert auffaßt, nicht in der Lage ist, den Verlauf der Meßdaten zu beschreiben. Das „Terminal“- und das „Penultimate“ Modell stellen zwar keine optimalen Fits der $k_{t\,Copo}$ -Daten dar, sie geben aber zumindest die Charakteristik der Meßwerte in Abhängigkeit von f_1 relativ gut wieder.

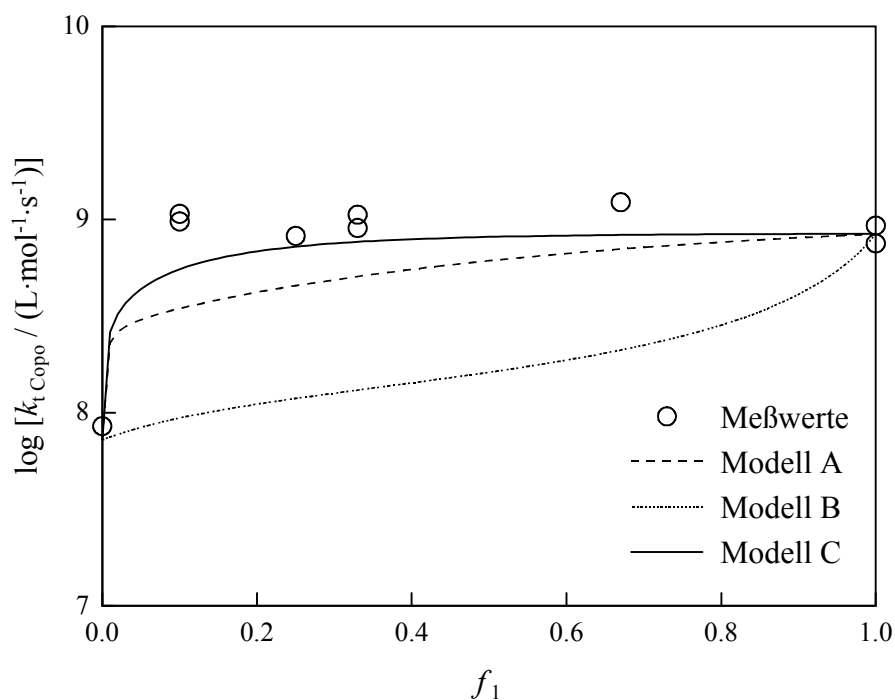


Abb. 11.22: Fitkurven verschiedener Modelle zur Beschreibung der Terminierungsreaktion bei Anpassung von $k_{t \text{ Copo}}$ -Daten aus chemisch initiierten Styrol/BA-Copolymerisationen bei 80 °C und 300 bar in ca. 41 Gew.% CO_2 ; zur Beschreibung der Modelle A-C siehe Text; der Wert für $k_{t \text{ Copo}}$ bei $f_1 = 0$ wurde anhand von Literaturdaten [4] extrapoliert.

Der Fit mit dem „Penultimate“ Modell stellt die beste Anpassung der Meßdaten dar, obwohl auch er die $k_{t \text{ Copo}}$ -Werte nicht völlig befriedigend beschreiben kann. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß der k_t -Wert für reines BA anhand von Literaturdaten [4] extrapoliert werden mußte. Es handelt sich dabei um einen Wert aus dem Plateau-Bereich der Umsatzabhängigkeit für k_t von BA. Da man bei der Anpassung der Modelle von der Richtigkeit der Homo-Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten ausgeht, kann eine etwas unzureichende Beschreibung der Meßdaten durch das „Penultimate“ Modell auch durch Unsicherheiten in k_t für BA zustandekommen. Über den Fit des „Penultimate“ Modells werden die Parameter $\delta_1 = 1.0$ und $\delta_2 = 3.4$ und damit die Kreuz-Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{t12,12}$ und $k_{t21,21}$ erhalten. Damit ergeben sich für das System Styrol/BA in CO_2 bei 80 °C und 300 bar in Gegenwart von 1 mol% CBr_4 die folgenden Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion gleicher Radikale („like radicals“):

$$\begin{aligned}
 k_{t\ 1111} &= 8.4 \cdot 10^8 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\
 k_{t\ 2121} &= 8.4 \cdot 10^8 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} & (\delta_1 = 1.0) \\
 k_{t\ 1212} &= 8.4 \cdot 10^8 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\
 k_{t\ 2222} &= 0.72 \cdot 10^8 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} & (\delta_2 = 3.4)
 \end{aligned}$$

Beide Kreuz-Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten entsprechen dem Styrol- k_t -Wert, während der Homo-Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient von BA deutlich kleiner ist. Das bedeutet, daß sich Styrol als „penultimate“ Einheit sehr stark beschleunigend auf die Terminierungsreaktion zweier Radikale mit BA als endständiger Einheit auswirkt. Demgegenüber hat BA als „penultimate“ Einheit keinen Einfluß auf die Terminierungsgeschwindigkeit zweier Radikale mit terminalen Styrol-Einheiten. Eine ähnliche Tendenz wird für das System Styrol/MMA bei 40 °C beobachtet [66], für das $\delta_1 = 0.89$ (also $\delta_1 \approx 1$) und $\delta_2 = 1.5$ gefunden wird.

Die Unsicherheit in den Meßdaten und die eingeschränkte Qualität der Anpassungen lassen keine eindeutige Aussage darüber zu, ob die Terminierungsreaktion tatsächlich durch einen „Penultimate“-Effekt kontrolliert wird. Für dieses Modell spricht allerdings, daß man über die „penultimate“ Einheit auch sterische Faktoren berücksichtigt, die durch Abschirmung der Radikalfunktion die Terminierungsgeschwindigkeit beeinflussen können. Man kann vermutlich davon ausgehen, daß die absolute Höhe der k_t -Werte zu Beginn der Reaktionen im wesentlichen durch die Viskosität des Lösungsmittels festgelegt ist. Zur Erklärung der Unterschiede in den k_t -Werten von Systemen, die eine sehr ähnliche Viskosität haben oder bei denen die Viskositätsunterschiede viel geringer sind als die Differenz in den k_t -Werten, kann das „Penultimate“ Modell beitragen. Um einen besseren Einblick in die Anwendbarkeit des „Penultimate“ Modells zu erlangen, empfiehlt es sich, chemisch initiierte Copolymerisationen mit Monomeren geringerer Polymerisationsgeschwindigkeit durchzuführen, damit die Homo-Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten sicher bestimmt werden können. Für das System Styrol/BA bietet es sich an, SP-PLP-Experimente zur Bestimmung von $k_{t\ \text{Copo}}$ in Substanz durchzuführen und die Auswertungsprogramme so zu modifizieren, daß die Monomerkonzentrationen aus den zeitaufgelösten Signalen zugänglich sind.

11.7 Abschließende Betrachtungen

In Kapitel 11 wurden die Ergebnisse für die Untersuchungen der Styrol/BA-Copolymerisation in Substanz und in CO₂ vorgestellt. Abgesehen von den k_p -Werten bei sehr hohen BA-Gehalten von wenigstens 90 mol% liegen die kinetischen Koeffizienten der Wachstumsreaktion in der Größenordnung der Styrol-Werte und unterscheiden sich deutlich von den Werten für reines BA. Obwohl ein extrem großer Unterschied der Geschwindigkeitskoeffizienten der Homopolymerisationen von Styrol und BA zu beobachten ist, kann erst bei sehr hohen BA-Gehalten ein Einfluß des BA auf die Kinetik der Copolymerisationsreaktionen festgestellt werden. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits von Davis et al. [5] bei einer Untersuchung der k_p -Werte von Styrol/BA- und Styrol/MA-Copolymerisationen bei Normaldruck gemacht.

Da sich die $k_{p\text{ Copo}}$ -Werte über den gesamten Zusammensetzungsbereich der Monomermischungen nicht stark von den k_p -Werten der Styrol-Homopolymerisation unterscheiden, ist es nicht verwunderlich, daß auch für $k_{p\text{ Copo}}$ fast kein Lösungsmittelleffekt durch das CO₂ festgestellt werden kann. Wie im Falle der Styrol-Homopolymerisationen (siehe Kapitel 10) bleibt die Wachstumsreaktion durch die Gegenwart von CO₂ nahezu unbeeinflusst. Zudem fallen relativ schwache Lösungsmittelleffekte neben den großen Unterschieden in den k_p -Werten der Homopolymerisationen (ca. Faktor 40-70) kaum ins Gewicht. Auch auf die Aktivierungsparameter des Systems Styrol/BA hat die Gegenwart von CO₂ keinen Einfluß.

Da die Alkylacrylate in ihren kinetischen Eigenschaften ein ausgeprägtes Familienverhalten zeigen, treffen die Beobachtungen dieses Kapitels vermutlich auch auf andere Styrol/Acrylat-Systeme zu. Es sollte daher möglich sein, die kinetischen Koeffizienten der Wachstumsreaktion für andere Styrol/Acrylat-Copolymerisationen auf Basis der im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Werte abzuschätzen. Zur Überprüfung dürften einige Kontrollmessungen ausreichend sein.

Untersuchungen der Terminierungsreaktion haben gezeigt, daß $k_{t\text{ Copo}}$ ebenso wie $k_{p\text{ Copo}}$ nahezu über den gesamten Mischungsbereich der Monomere in der Größenordnung der Werte für reines Styrol liegen. Für BA-Homopolymerisationen wurde eine deutliche Diskrepanz von k_t aus chemisch und photochemisch initiierten Polymerisationen gefunden. Diese läßt sich vermutlich auf eine spezielle Eigenschaft des Monomeren BA oder der BA/Initiator-Kombination zurückführen, da ein derartiger Effekt für andere Monomere wie MA und Styrol bei Verwendung unterschiedlicher Initiatoren und Initiierungsarten nicht festgestellt werden konnte. Für weitere Betrachtungen sollten daher die Ergebnisse aus chemisch initiierten BA-

Homopolymerisationen nicht berücksichtigt werden, da sie sich im Gegensatz zu k_t -Werten aus photochemisch initiierten Experimenten nicht sinnvoll in die Reihe der Daten für die übrigen Acrylate (MA und DA) einordnen.

11.8 Literatur Kapitel 11

- [1] C. Schmaltz, *Radikalische Polymerisation von Butylacrylat in fluidem Kohlendioxid bis zu hohen Drücken*, Klaus Bielefeld Verlag, Göttingen 1998
- [2] S. Beuermann, M. Buback, C. Schmaltz, *Macromolecules*, **31** (1998) 8069
- [3] S. Beuermann, M. Buback, C. Schmaltz, F.-D. Kuchta, *Macromol. Chem. Phys.*, **199** (1998) 1209
- [4] S. Beuermann, M. Buback, C. Schmaltz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38** (1999) 3338
- [5] T.P. Davis, K.F. O'Driscoll, M.C. Piton, M.A. Winnik, *Polym. Int.*, **24** (1991) 65
- [6] M. Fernández-García, M. Fernández-Sanz, E.L. Madruga, C. Fernández-Monreal, *Macromol. Chem. Phys.*, **200** (1999) 199
- [7] Z. Grubisic, P. Rempp, H.A. Benoit, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **5** (1967) 753
- [8] H.K. Mahabadi, K.F. O'Driscoll, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21** (1977) 1283
- [9] S. Beuermann, D.A. Paquet, Jr., J.H. McMinn, R.A. Hutchinson, *Macromolecules*, **29** (1996) 4206
- [10] R.A. Hutchinson, J.H. McMinn, D.A. Paquet, Jr., S. Beuermann, C. Jackson, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36** (1997) 1103
- [11] M.L. Coote, M.D. Zammit, T.P. Davis, G.D. Willett, *Macromolecules*, **30** (1997) 8182
- [12] A.M. Haney, *American Laboratory*, **17** (1985) 41
- [13] A.M. Haney, *American Laboratory*, **17** (1985) 116
- [14] W.W. Yau, S.W. Rementer, *J. Liq. Chrom.*, **13** (1990) 627
- [15] C. Kowollik, *Free-Radical Bulk Polymerization Kinetics of Acrylate and Methacrylate Monomers studied by Pulsed Laser Techniques*, Göttingen 1999
- [16] A. Feldermann, *Diplomarbeit*, Göttingen 1999
- [17] 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
- [18] A.M. van Herk, CONTOUR, v 1.7

- [19] M. Buback, F.-D. Kuchta, *Macromol. Chem. Phys.*, **196** (1995) 1887
- [20] E. Penzel, N. Goetz, *Angew. Makromol. Chem.*, **178** (1990) 197
- [21] A. Wahl, *Examensarbeit*, Göttingen 1996
- [22] M. Buback, C.H. Kurz, C. Schmaltz, *Macromol. Chem. Phys.*, **199** (1998) 1721
- [23] S. Beuermann, R.A. Hutchinson, J.H. McMinn, D.A. Paquet, Jr., *unveröffentlichte Ergebnisse*
- [24] R.A. Hutchinson, S. Beuermann, D.A. Paquet, Jr., J.H. McMinn, C. Jackson, *Macromolecules*, **31** (1998) 1542
- [25] M. Buback, C.H. Kurz, *Macromol. Chem. Phys.*, **199** (1998) 2301
- [26] F.-D. Kuchta, *Thermische und laserinduzierte radikalische Polymerisation von Styrol bis zu hohen Drücken, Temperaturen und Umsätzen*, Cuvillier Verlag, Göttingen 1996
- [27] C. Isemer, *Dissertation*, Göttingen 2000
- [28] 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
- [29] M. Buback, *Macromol. Symp.*, **111** (1996) 229
- [30] M.D. Zammit, M.L. Coote, T.P. Davis, G.D. Willett, *Macromolecules*, **31** (1998) 955
- [31] C.H. Kurz, *Laserinduzierte radikalische Polymerisation von Methylacrylat und Dodecylacrylat in einem weiten Zustandsbereich*, Graphikum Verlag, Göttingen 1995
- [32] R.C. Hayward, W.W. Graessley, *Macromolecules*, **32** (1999) 3502
- [33] T.P. Davis, K.F. O'Driscoll, M.C. Piton, M.A. Winnik, *Macromolecules*, **23** (1990) 2113
- [34] T. Fukuda, Y.-D. Ma, H. Inagaki, *Macromolecules*, **18** (1985) 17
- [35] O.F. Olaj, I. Schnöll-Bitai, P. Kremminger, *Eur. Polym. J.*, **25** (1989) 535
- [36] T.P. Davis, K.F. O'Driscoll, M.C. Piton, M.A. Winnik, *Macromolecules*, **22** (1989) 2785
- [37] T. Fukuda, K. Kubo, Y.-D. Ma, *Prog. Polym. Sci.*, **17** (1992) 875
- [38] Y.-D. Ma, Y. C. Won, K. Kubo, T. Fukuda, *Polymer*, **35** (1994) 1375

- [39] H.A.S. Schoonbrood, B. van der Reijen, J.B.L. de Kock, B.G. Manders, A.M. van Herk, A.L. German, *Macromol. Rapid Commun.*, **16** (1995) 119
- [40] T.P. Davis, K.F. O'Driscoll, M.C. Piton, M.A. Winnik, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett.*, **27** (1989) 181
- [41] O.F. Olaj, I. Schnöll-Bitai, *Eur. Polym. J.*, **25** (1989) 635
- [42] T. Fukuda, Y.-D. Ma, H. Inagaki, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **8** (1987) 495
- [43] J.P.A. Heuts, R.G. Gilbert, I.A. Maxwell, *Macromolecules*, **30** (1997) 726
- [44] M.L. Coote, L.P. Johnston, T.P. Davis, *Macromolecules*, **30** (1997) 8191
- [45] I.A. Maxwell, A.M. Aerds, A.L. German, *Macromolecules*, **26** (1993) 1956
- [46] M.L. Coote, T.P. Davis, B. Klumperman, M. Monteiro, *J. M. S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C38**(4) (1998) 567
- [47] H.C.M. van Boxtel, *Dissertation*, Göttingen 2000
- [48] M. Buback, C. Kowollik, M. Kamachi, A. Kajiwar, *Macromolecules*, **31** (1998) 7208
- [49] M.P. Tonge, A. Kajiwar, M. Kamachi, R.G. Gilbert, *Polymer*, **39** (1998) 2305
- [50] O.F. Olaj, I. Schnöll-Bitai, *Angew. Makromol. Chem.*, **155** (1987) 177
- [51] M. Buback, R. Lämmel, *Macromol. Theory Simul.*, **7** (1998) 197
- [52] M. Buback, B. Huckestein, F.-D. Kuchta, G.T. Russell, E. Schmid, *Macromol. Chem. Phys.*, **195** (1994) 2117
- [53] M. Buback, F.-D. Kuchta, *Macromol. Chem. Phys.*, **198** (1997) 1455
- [54] S. Beuermann, M. Buback, C. Isemer, A. Wahl, *Macromol. Rapid Commun.*, **20** (1999) 26
- [55] E.F. McCord, W.H. Shaw, R.A. Hutchinson, *Macromolecules*, **30** (1997) 246
- [56] N.M. Ahmad, F. Heatley, P.A. Lovell, *Macromolecules*, **31** (1998) 2822
- [57] B.G. Manders, *Ph.D. Thesis*, Eindhoven 1997
- [58] T. Komai, H. Ishigaki, K. Matsuyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58** (1985) 2431

- [59] M. Buback, S. Klingbeil, J. Sandmann, M.-B. Sderra, H.P. Vögele, H. Wackerbarth, L. Wittkowski, *Z. Phys. Chem.*, **210** (1999) 199
- [60] S. Klingbeil, *Kinetik und Selektivität des Zerfalls organischer Peroxyester in einem weiten Zustandsbereich*, Cuvillier-Verlag, Göttingen 1995
- [61] M. Buback, H. Lendle, *Z. Naturforsch., A*, **36a** (1982) 1371
- [62] P. Becker, *Dissertation*, Göttingen 2000
- [63] J. Sandmann, *Dissertation*, Göttingen 2000
- [64] C. Hinton, *The Kinetics and Selectivity of Diacyl Peroxide Decomposition in an extended Pressure and Temperature Range*, Göttingen 1995
- [65] D. Nelke, *unveröffentlichte Ergebnisse*
- [66] T. Fukuda, N. Ide, Y.-D. Ma, *Macromol. Symp.*, **111** (1996) 305
- [67] C. J. Walling, *J. Am. Chem. Soc.*, **71** (1949) 1930
- [68] S. Russo, S. Munari, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **2** (1968) 1321
- [69] M. Buback, C. Kowollik, *Macromolecules*, **32** (1999) 1445