# Modellierung der Kinetik und Mikrostruktur radikalischer Polymerisationen bei hohen Drücken und Temperaturen

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

### Matthias Müller

aus Soest

Göttingen 2005

D 7

Referent: Prof. Dr. M. Buback

Koreferent: Prof. Dr. K. Hoyermann

Tag der mündlichen Prüfung: 30.7.2005

1.	Zusammenfassung	7	
2.	Einleitung	9	
3.	Materialien und Methoden	11	
3.1	Verwendete Chemikalien	11	
3.2	Experimentelle Anordnung zur kontinuierlichen Hochdruck-Polymerisation	12	
3.2.1	Modifikationen für die Benutzung von Propen als Molmassenregler17		
3.2.2	Durchführung von Polymerisationsexperimenten mit Ethen	18	
3.2.2.1	Vorbereitung eines Syntheseexperiments	18	
3.2.2.2	Durchführung eines Syntheseexperiments	18	
3.2.2.3	Beendigung eines Experiments	19	
3.2.3	Durchführung von Lösungspolymerisationen	19	
3.2.3.1	Vorbereitung des Syntheseexperimentes	19	
3.2.3.2	Durchführung des Syntheseexperimentes	20	
3.2.3.3	Beendigung eines Experimentes	21	
3.2.4	Analyse der hergestellten Polymere	21	
3.2.4.1	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR Spektroskopie	21	
3.2.4.2	Bestimmung des Verzweigungsgrades	22	
3.2.4.3	Bestimmung des Anteils endständiger Doppelbindungen	23	
3.2.4.4	Bestimmung der Molmassenverteilung	24	
3.2.4.5	DSC-Apparatur	24	
3.3	Experimentelle Anordnung zur Ermittlung von Wachstumsgeschwindigke	eits-	
	koeffizienten	25	
3.3.1	Bestimmung der Monomerdichten	25	
3.3.2	Durchführung eines PLP-GPC Experiments	25	
3.4	Simulationsprogramm Predici	25	
3.5	Fehlerbetrachtung	26	
3.5.1	Unsicherheit der Messgeräte	26	
4.	Theoretische Studie zum Einfluss des Grundumsatzes auf die gemess	sene	
	Initiatoreffektivität	27	
5.	Molmassenregler mit Allylfunktion	35	
5.1	Kinetisches Schema	36	
5.1.1	Bestimmung von Transferkonstanten	37	
5.1.1.1	Mayo-Methode		
5.1.1.2	CLD-Methode		

5.1.2	Einfluss einer stabilen Zwischenstufe auf die Bestimmun	g von		
	Transferkonstanten			
5.2	Machbarkeitsstudie	47		
5.3	Experimentelle Ergebnisse			
5.3.1	Bestimmung der Übertragungskonstanten 51			
5.3.1.1	Cyclohexen			
5.3.1.2	1-Octen	55		
5.3.1.3	Vergleich der Übertragungskonstanten			
5.3.2	Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{p,X}$	59		
5.3.2.1	Cyclohexen als Comonomer	59		
5.3.2.2	1-Octen als Comonomer			
5.3.2.3	Wachstum des Cyclohexenylradikals	66		
5.3.2.4	Wachstum des Propenylradikals	69		
5.3.2.5	Wachstum des 1-Octenylradikals	72		
5.3.3	Vergleich der Verlangsamungsfaktoren	74		
6.	Bestimmung des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_p$ des "Buty	lacrylat-		
	Dimeren"	79		
6.1	Herstellung von BAD	79		
6.2	Die PLP-GPC-Methode	80		
6.2.1	Bestimmung absoluter Molmassen	81		
6.2.2	Bestimmung der Mark-Houwink-Koeffizienten von BAD			
6.2.3	Bestimmung des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k <sub>p</sub>	86		
7.	Hochtemperatur-Lösungspolymerisation von <i>n</i> -Butylacrylat	91		
7.1	Machbarkeitsstudie	97		
7.2	Identifizierung des Trimerpeaks	101		
7.3	Konzentrationsabhängigkeit des GPC-RI-Detektorsignals	102		
7.4	Wachstum tertiärer Radikale			
7.5	Experimentelle Ergebnisse	108		
7.5.1	Molmassen regelnde Effekte	108		
7.5.2	Variation der Lösungsmittelmenge			
7.5.2.1	Ergebnisse der ESI-MS-Spektren			
7.5.3	Ergebnisse der Modellierungen	127		
7.5.3.1	Ergebnisse nach Modell 2			
7.5.3.2	Ergebnisse nach Modell 3	129		

7.5.3.3	Vergleich der Modelle	132
7.5.3.4	Kombiniertes Modell	133
7.5.3.5	Vergleich mit Literaturdaten	137
8.	Anhänge	145
8.1	Anhang A	145
8.2	Anhang B	147
8.3	Anhang C	149
8.4	Anhang K	154
8.5	Anhang O	155
8.6	Anhang P	157
8.7	Anhang V	159
9.	Literaturverzeichnis	165

### 1. Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden zwei Gebiete behandelt. Es handelt sich einerseits um die Hochdruck-Polymerisation von Ethen mit Molmassenreglern, die allylisch gebundene Wasserstoffatome besitzen, und andererseits um die Lösungspolymerisation von Butylacrylat in Toluol. Als Molmassenregler wurden Cyclohexen, Propen und 1-Octen genutzt. Es wurden insbesondere die Auswirkungen von Übertragungsreaktionen auf die Geschwindigkeit der Polymerisation bzw. die Struktur der Polymere untersucht.

In der Ethen-Hochdruckpolymerisation wurden die Übertragungskonstanten der Molmassenregler Cyclohexen und 1-Octen bestimmt. Der Wert der Übertragungskonstanten beträgt im Fall des Cyclohexens 0.59 und ist zwischen 165 und 215 °C temperaturunabhängig. 1-Octen weist mit 0.13 bei 163 °C eine deutlich kleinere Übertragungskonstante auf.

Mit Hilfe von DSC-Untersuchungen zur Phasenumwandlungstemperatur zwischen der kristallinen und amorphen Phase des Polymeren ließen sich Rückschlüsse auf den Einbau des Molmassenreglers als Comonomer ziehen. Während Cyclohexen bis zu einem Gehalt von 2 mol% in der Reaktionsmischung nur eine vernachlässigbare Reaktionswahrschein-lichkeit als Comonomer aufweist, wird 1-Octen in das Polymer eingebaut.

Aus einer Reihe von Umsatzmessungen bei Variation der Regler- und Initiatorkonzentration wurden Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten für die Anlagerung des Ethenmonomers an das nach einer Übertragung entstandene Allylradikal bestimmt. Für Cyclohexen und Propen ergab sich für diesen Reaktionsschritt jeweils eine Aktivierungsenergie von 50 kJ·mol<sup>-1</sup>. Ethen reagiert jedoch schneller mit einen Propenylals mit einem Cyclohexenylradikal. Stoßfaktoren konnten ebenfalls bestimmt werden. Sie sind aber abhängig von den im Modell gemachten Annahmen zum Terminierungsverhalten der Allylradikale.

Für die Modellierung der Hochtemperatur-Homopolymerisation von Butylacrylat in Toluol im Bereich von 170 bis 240 °C wurde ein detailliertes kinetisches Schema gekoppelter Reaktionen eingesetzt. Die analytischen Beobachtungsmöglichkeiten wurden ausgeschöpft. Quantitative <sup>1</sup>H-NMR-Spektrometrie diente zur Bestimmung des Anteils endständiger Doppelbindungen und quantitative <sup>13</sup>C-NMR-Spektrometrie zur Bestimmung des Verzweigungsgrades. Anhand einer detaillierten Auswertung der Molmassenverteilungen wurde Butylacrylat-Trimeranteil quantifiziert. Aufgrund des komplexen Gesamtreaktionsmechanismus ist keine eindeutige Zuordnung der genannten Messgrößen zu jeweils einer Teilreaktion möglich. Allerdings ist die Abhängigkeit der Messgrößen von den jeweiligen Reaktionsschritten unterschiedlich stark ausgeprägt, so dass mittels simulationsgestützter Analyse kinetische Informationen über intra- und intermolekulare Übertragungs- und  $\beta$ scission-Reaktionen gewonnen werden konnten. Durch Vergleich mit Literaturdaten für deutlich niedrigere Temperaturen konnte für den Geschwindigkeitskoeffizienten der intramolekularen Übertragung eine konsistente Beschreibung über den weiten Temperaturbereich von –16 °C bis 240 °C gewonnen werden.

## 2. Einleitung

Das Zeitalter der Kunststoffe begann im Jahr 1907 mit der Entdeckung des ersten synthetischen Polymers durch Baekeland. Seit dieser Zeit hat sich das Einsatzgebiet der Kunststoffe ständig ausgeweitet. Fanden sie zu Beginn als einfache Ersatzmaterialien für Naturprodukte wie Kautschuk oder Elfenbein Verwendung, so sind sie heute in nahezu alle Bereiche des täglichen Lebens und der industriellen Anwendung vorgedrungen.

Im Zuge der Erschließung weiterer Einsatzgebiete müssen die verwendeten Polymere in ihren Eigenschaften immer spezieller auf ihren jeweiligen Einsatzzweck zugeschnitten werden. Durch den engen Zusammenhang zwischen der Polymerisationskinetik und den Eigenschaften des erhaltenen Polymers ist eine möglichst genauen Kenntnis der Kinetik aller bei einer Polymerisation beteiligten Reaktionen nötig. Mit ihrer Kenntnis ist es möglich, die Mikrostruktur des entstehenden Polymers zu verstehen und zu beschreiben. Die Mikrostruktur bestimmt wiederum anwendungsbezogene Polymereigenschaften wie z.B. den Schmelzflussindex oder die Schlagfestigkeit. Ziel dieser Arbeit war die Bestimmung kinetischer Koeffizienten durch detaillierte Analyse des Umsatzes und der Polymermikrostruktur.

Die zu bestimmenden Koeffizienten sind aufgrund der Komplexität der ablaufenden Reaktionen nicht mehr durch analytisch lösbare mathematische Beziehungen aus den beobachtbaren Messgrößen zugänglich. Die klassischen mathematischen Methoden sind zwar in der Lage, Umsatzverläufe sowie Zahlen- bzw. Gewichtsmittel der Molmassenverteilung und Zusammensetzungen bei Copolymeren zu berechnen. Sie versagen jedoch bei der immer detaillierteren Modellierung unterschiedlicher Polymerstrukturen, wie der Molmassenverteilung, Lang- bzw. Kurzkettenverzweigungsgraden, Doppelbindungssowie Oligomeranteilen, die sich nur mit Hilfe computergestützter Modellierung berechnen lassen. Mussten zu Beginn der computergestützten Modellierung die zu einem kinetischen Schema gehörenden Differentialgleichungssysteme noch programmiert werden, so gibt es mittlerweile komfortabel zu bedienende Programmpakete, die die Implementierung eines komplizierten kinetischen Schemas durch Auswählen vorgegebener Reaktionsschritte erlauben. Für die vorliegende Arbeit wurde das Programm Predici eingesetzt. Mit Hilfe simulationsgestützter Analyse ist es möglich, Geschwindigkeitskoeffizienten für Teilschritte stark gekoppelter Reaktionsmechanismen zu bestimmen.

Des Weiteren werden Simulationen zur Planung von Experimenten eingesetzt. Mit ihnen lassen sich Bedingungen abschätzen, bei denen ein gewünschter Effekt auf experimentell zugängliche Messgrößen besonders ausgeprägt sein sollte. Modellierungen sind somit in der Lage, die Effizienz in der Forschung zu erhöhen, indem sie helfen, die Anzahl benötigter Experimente zu verringern. Besonders die Beschreibung von Kinetik und Mikrostruktur der Polymere bei technischer Reaktionsführung ist ohne Modellierungen nicht durchführbar.

In der vorliegenden Arbeit werden mit Hilfe simulationsgestützter Analyse Geschwindigkeitskoeffizienten für zwei Modellsysteme bestimmt. Bei dem ersten System handelt es sich um die Homopolymerisation von Ethen unter hohem Druck. Zur Beeinflussung der Molmassenverteilung werden dem System Molmassenregler zugesetzt, die ein leicht zu abstrahierendes Wasserstoffatom besitzen. Typische Vertreter sind Aldehyde, Ketone oder Thiole. Will man allerdings die Einführung funktioneller Gruppen wie der Carbonylgruppe bei den Aldehyden und Ketonen in das Polymere verhindern, so können Substanzen gewählt werden, die ein Wasserstoffatom in Allylstellung aufweisen. Durch Wasserstoffabstraktion kommt es zur Ausbildung eines stabilisierten Allylradikals, das aufgrund seiner Stabilität eine längere Lebensdauer hat, bevor es durch Anlagerung eines Monomeren eine neue Polymerkette startet. Dies äußert sich im Vergleich zu konventionellen Molmassenreglern in einer Verringerung des Umsatzes. Als Vertreter dieser Substanzklasse werden Cyclohexen, Propen und 1-Octen untersucht.

Bei dem zweiten System handelt es sich um die Lösungspolymerisation von Butylacrylat in Toluol bei hohen Temperaturen. Für dieses System werden Geschwindigkeitskoeffizienten für Übertragungs- und  $\beta$ -scission-Reaktionen bestimmt. Als experimentell messbare Größen werden der Verzweigungsgrad, die Anzahl endständiger Doppelbindungen, der Trimeranteil und die Molmassenverteilung genutzt. Da diese Messgrößen durch mehrere Reaktionsschritte beeinflusst werden, ist die Auswertung komplex und kann nur mit die Hilfe von Modellierungen erfolgen.

## 3. Materialien und Methoden

#### 3.1 Verwendete Chemikalien

Die zur Polymersynthese verwendeten Chemikalien sind mit den vom Hersteller angegebenen Reinheitsgraden in Tabelle 3-1 aufgeführt. Ethen wurde innerhalb der Anlage zur Polymersynthese weiter aufgereinigt (vgl. Abschnitt 3.2). Flüssigkeiten wurden unmittelbar vor der Polymerisation mittels eines Degassers (ERC3415 Degasser, ERC, Altegolfsheim (Regensburg)) entgast (vgl. Abbildung 3-2). Der für die Polymerisationen verwendete Initiator wurde in *n*-Heptan gelöst und durch Umgasen mit Stickstoff von Sauerstoff befreit.

Chemikalie	Reinheitsgrad	Hersteller
Butylacrylat <sup>(1)</sup>	> 99 %	Fluka AG
Toluol	> 99.5 %	Fluka AG
Ethen	99.8 %	Linde AG
Propen		BASF AG
Cyclohexen	> 95 %	BASF AG
1-Octen	> 99 %	Fluka AG
DTBP		AKZO
Tx-21		AKZO
Tx-F		AKZO
<i>n</i> -Heptan	> 99.5 %	Haltermann

 Tabelle 3-1 Verwendete Chemikalien mit dem vom Hersteller angegebenen Reinheitsgrad

 (1) stabilisiert mit 0.0015 % Hydrochinonmonomethylether

## 3.2 Experimentelle Anordnung zur kontinuierlichen Hochdruck-Polymerisation

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Polymerisationsexperimente wurden bei kontinuierlicher Reaktionsführung mit einer von Busch<sup>[1]</sup> entwickelten und weiterhin in Arbeiten von Buback et al.,<sup>[2,3]</sup> Lovis<sup>[4]</sup> und Wittkowski<sup>[5]</sup> beschriebenen Mini-Technikumsanlage zur radikalischen Hochdruck-Polymerisation ausgeführt. In diesem Abschnitt wird eine Übersicht des Aufbaus des Mini-Technikums gegeben sowie einzelne Bauteile näher erläutert.

Um eine gleichbleibend hochreine Qualität des eingesetzten Ethens sicherzustellen, wird das Gas innerhalb der Anlage aufgereinigt. Hierzu sind in das Strömungssystem unmittelbar vor der ersten Kompressionsstufe zwei zylindrische Druckbehälter mit einem Volumen von jeweils 11.7 L eingebaut. Diese bis zu einem Druck von 50 bar TÜV-zugelassenen Autoklaven bestehen aus je einem Edelstahlrohr von 1000 mm Länge. Die Rohre haben einen Außendurchmesser von 141.3 mm und sind mit aufgeschraubten Flanschen (200 x 30 mm) versehen. Die Wandstärke der Behälter beträgt 9.5 mm. Die stirnseitigen Deckel (200 x 30 mm) sind mit den Behältern über jeweils 12 Bolzen (M 12) verschraubt, wobei zur Dichtung O-Ringe aus Viton<sup>®</sup> verwendet werden. Um einen Austrag der Gasreinigungsschüttungen zu verhindern sind vor den Auslassbohrungen am Boden der Behälter Sinterfilter angebracht. Der zuerst von Ethen durchströmte Autoklav ist mit einem Katalysator auf Kupfer/Kupferoxidbasis gefüllt (BASF, R3-15), an dem Sauerstoffspuren adsorbiert werden. Im zweiten, mit Molsieb (BASF, EPG 3A) beschickten Druckbehälter werden Wasserspuren entfernt. Der Katalysator muss sowohl vor der eigentlichen Verwendung als auch nach erfolgter Sättigung bei einer Temperatur von 200 bis 250 °C mit Wasserstoff reduziert werden. Das Molsieb wird anschließend bei möglichst hohen Temperaturen (ca. 200 °C) und unter vermindertem Druck getrocknet. Für die Aktivierung der Schüttungen sind die beiden Behälter jeweils mit einem in einer Messingmatrix eingelassenen Widerstandsheizleiter ausgerüstet. Eine detaillierte Beschreibung des Aktivierungsprozesses und der notwendigen Intervalle findet sich bei Latz.<sup>[6]</sup>

In Abbildung 3-1 ist der Gesamtplan des Minitechnikums schematisch dargestellt. Kommerzielles Ethen der Reinheit 2.8 aus einer Druckgasflaschenbatterie (F1-F5) wird durch ein auf 28 °C geheiztes Reduzierventil vom Flaschendruck auf 10 bar entspannt. Nach Durchströmen der Aufreinigungseinheit (s.o.) hält ein nachgeschalteter Hochdrucksinterfilter (Swagelock 10-TF, Porenweite 15  $\mu$ m) eventuelle Staubreste aus der Katalysator- bzw. Molsiebschüttung zurück.



Abbildung 3-1 Schematische Darstellung der Anlage zur Hochdruck-Polymerisation

Das nunmehr hochreine Ethen ( $O_2 < 0.1$  ppm, nach Angabe des Katalysatorherstellers) strömt durch einen Massenflussregler (5851E, Brooks-Instrument, Mannheim), welcher den Massenfluss misst und entsprechend einer externen Sollwertvorgabe regelt. Anschließend wird das Ethen von einem zweistufigen Membrankompressor (Hofer, Mühlheim / Ruhr) auf ca. 250 bar verdichtet. Durch einen einstufigen Nachverdichter (Hofer, Mühlheim / Ruhr) wird der für alle Polyethylen-Synthesen gewählte Druck von 2000 bar erreicht. Vor dieser dritten Kompressionsstufe können mittels einer computergesteuerten Kolbenmembranpumpe (Typ K3, Lewa) und/oder einer HPLC-Pumpe (Typ Maxi-Star 1000, Knauer) Comonomere, Molmassenregler und Initiatorlösung in die Saugseite des Nachverdichters gefördert werden. Zum Entfernen der in den Initiatorlösungen, Comonomeren und Molmassenreglern gelösten Gase wird der Saugstrom der Dosierpumpen durch einen Degasser geleitet. Alternativ kann der Initiator auch mittels einer durch Schrittmotoren gesteuerten Spindelpresse<sup>[7]</sup> entweder vor der dritten Kompressorstufe bei etwa 250 bar oder danach bei dem gewählten Reaktionsdruck eindosiert werden. Die Reaktionsmischung gelangt anschließend über ¼ Zoll-Hochdruckkapillaren in den Hochdruck-Hochtemperatur-Rührautoklaven, in dem die Polymerisation stattfindet.

Die Eindosierung der Monomer-Regler-Mischung in den Rührkessel wurde im Unterschied zu vorangegangenen Arbeiten<sup>[1,7]</sup> derart abgeändert, dass anstelle des seitlichen Einströmens die Zufuhr nunmehr über den Rührantrieb in den Rührkessel erfolgt. Hierdurch wird vermieden, dass bei Druckschwankungen Reaktionsprodukte in den Innenraum des Rührantriebs eingespült werden. Die Homogenität der Reaktionsmischung kann durch ein auf der Unterseite des Reaktors eingelassenes Saphirfenster visuell über eine Videokamera mit daran angeschlossenem Monitor kontrolliert werden.

Nach Verlassen des Rührkessels strömt die nun auch Polymer enthaltende Mischung über geheizte Hochdruckkapillaren durch eine optische Hochdruckzelle, die im Strahlengang eines FT-IR/NIR-Spektrometers (IFS 88, Bruker) fixiert ist. Durch "inline" FT-IR/NIR-Spektroskopie werden zur Kontrolle des stationären Zustands der Synthese Umsatz und Gemischzusammensetzung beobachtet.

Die Temperatur der Produkt/Eduktmischung in den dem Rührkessel nachgeschalteten Hochdruckkomponenten wird so gewählt, dass sie mindestens 30 °C geringer als die Reaktortemperatur jedoch ausreichend hoch ist, dass eine Phasentrennung vermieden wird. Aufgrund der kurzen Verweilzeit in diesem Teil der Anlage kann eine Weiterreaktion vernachlässigt werden. Durch anschließendes Entspannen der Reaktionsmischung an einem speziellen Feinventil<sup>[2]</sup> wird das Polymer in einem Normaldruckabscheider von den gasförmigen Bestandteilen separiert und quantitativ in mit Schlitzen zur Gasableitung versehenen Schraubdeckelflaschen aus Polyethylen aufgefangen.

Die Temperaturen im Reaktor, in der optischen Hochdruckzelle, an den Kapillaren und Ventilen werden mit Mantelthermoelementen (Nickel-Chrom gegen Nickel-Chrom-Alumel, CIA S250, CGE Alsthom) gemessen. Im Reaktor sind dazu an drei Positionen Messstellen vorgesehen (s.u.), so dass eventuell auftretende Temperaturgradienten leicht erkannt werden können. Der Reaktor, die Feinventile und die IR-Hochdruckzelle werden elektrisch mit Mantelheizleitern (Pyrolon-M. 16  $\Omega$  m<sup>-1</sup>, Les Cables de Lyon) beheizt, die in jeweils über die Bauteile geschobenen Messingmatrizen eingelassen sind. Für die Temperaturregelkreise werden PID-Regler (Eurotherm, Typ 19, Typ 815 und Typ 2116) eingesetzt. Im Hochdruckteil der Anlage werden die Drücke mit DMS-Druck-Umwandlern (HBM-Messtechnik, Klasse 0.2, Maximaldruck 3000 bar) an folgenden Positionen gemessen: nach dem Nachverdichter, am Eingang des Rührantriebs und vor der IR-Zelle. Um Gefahren durch versagende Hochdruckbauteile abzuwenden, sind alle Anlagekomponenten mit Überdruckventilen bzw. Berstscheiben ausgestattet. Darüber hinaus sind innnerhalb und außerhalb der Druckschutzkabine Notausschalter angebracht, mit denen über elektropneumatisch gesteuerte Ventile gleichzeitig die Ethenversorgung unterbrochen und die Anlage in die Abluft druckentlastet werden kann.

#### Hochdruck-Rührkessel

Der Hochdruck-Rührkessel stellt das Kernstück der Minitechnikumsanlage dar. Im folgenden werden die wesentlichen Baugruppen beschrieben. Detaillierte Informationen über die Konstruktion und Entwicklung des Autoklaven finden sich bei Busch,<sup>[1]</sup> Buback et al.<sup>[2]</sup> und Lovis.<sup>[4]</sup> In Abbildung 3-2 ist der Hochdruck-Hochtemperatur-Autoklav dargestellt. Der Autoklav besitzt unter Berücksichtigung aller Einbauten ein Innenvolumen von 51.5 cm<sup>3</sup>. Er besteht aus einem zylindrischen Hohlkörper von 170 mm Länge und besitzt einen Außendurchmesser von 150 mm. Der Innendurchmesser beträgt 42 mm. Der Körper des Autoklaven sowie der obere und untere Flansch sind aus einer hochwarmfesten Nickelbasislegierung (RGT 601, Werkstoff-Nr. 2.4668, Arbed-Saarstahl) gefertigt. Das Verhältnis von Innen- zu Außendurchmesser erlaubt unter Berücksichtigung eines Sicherheitsbeiwertes von 2.5 in Verbindung mit dem gewählten Material eine maximale Druckbelastung von 3000 bar bei 300 °C. Die Unterseite des Reaktors wird durch einen Stempel (RGT 12, Werkstoff-Nr. 2.4969), Arbed-Saarstahl) mittels einer Metall-Metall-Konusdichtung verschlossen. Der Stempel wird durch den unteren Flansch mit zwölf Dehnbolzen mit einem Drehmoment von jeweils 90 Nm auf den Autoklaven-Hauptkörper gepresst. Der Einsatz von Dehnbolzen verhindert, dass die Gewindebohrungen im Reaktorblock bei hohen Drucksprüngen beschädigt werden.



Abbildung 3-2 Hochdruck-Rührkessel:1 Wasserkühlung, 2 Andruckmutter, 3 Kontermutter, 4 oberer Flansch, 5 Halteblech für Dichtlinse, 6 Autoklavenkörper, 7 Überwurfmutter, 8 Rührer, 9 Auslass bzw. Bohrung für Thermoelement, 10 Antriebswelle, 11 Lager für Antriebswelle, 12 Dichtlinse, 13 Mutter, 14 Dichtlinse, 15 Rührwelle, 16 Rührerlager, 17 Saphirfenster, 18 Stempel, 19 Gleitring, 20 unterer Flansch.

Der untere Dichtstempel besitzt eine zentrale Bohrung von 21.2 mm Durchmesser. Dieser Stempel trägt zur optischen Kontrolle des Reaktorinnenraums ein Fenster aus synthetischem Saphir (UV-Grade, Roditi, Union Carbide). Der Durchmesser des Saphirfensters beträgt 38.1 mm, die Höhe misst 22.4 mm. Auf der Seite des Rührantriebs wird der Reaktor durch eine Dichtlinse (Werkstoff RGT 12) ebenfalls über Konusdichtungen abgeschlossen. Die Linse ist axial durchbohrt, um den Rührer über eine Welle mit dem Rührantrieb zu verbinden. Der Innendurchmesser auf der Seite des Rührantriebs beträgt 11 mm, derjenige auf der Reaktorseite 22 mm. An der Unterseite der Linse befindet sich ein Edelstahlkugellager (SS-6000-2 ZJ), von dem zum besseren Durchgang des Eduktstromes die seitlichen Dichtungsscheiben entfernt sind. Das Lager wird mit einer Überwurfmutter in der Dichtlinse fixiert.

Der Antrieb des Rührers erfolgt über eine Hochdruck-Magnetkupplung (Typ 0,75-4-50 KMP 35N Spec., Autoclave Engineers). Um den Wärmefluss vom Reaktor zur Magnetkupplung zu verhindern, ist der Verbindungsflansch wassergekühlt. Die äußeren Permanentmagnete werden über eine Riemenscheibe von einem Syncro-Servo-Motor (Seidel) mit entsprechender Regelelektronik angetrieben. Die bis zu 1500 min<sup>-1</sup> stufenlos einstellbaren Drehzahlen des Rührantriebs werden über eine Hallsonde kontrolliert. Als Rührkörper wurde bei den Polymersynthesen der von Lovis<sup>[4]</sup> entwickelte Käfig-Propeller-Rührer verwendet. Anhand von Messungen der Verweilzeitverteilung wurde belegt, dass der Reaktor mit dem verwendeten Rührertyp und dem beschriebenen Dosierweg als annähernd ideal rückvermischter Rührkesselreaktor angesehen werden kann.

Der Rührkessel besitzt 6 Bohrungen mit einem Durchmesser von jeweils 1.8 mm, die im Winkel von 90° in drei unterschiedlichen Höhen radial eingelassen sind. In jeweils einer der oberen und unteren Bohrungen wird die Temperatur der Reaktorwand gemessen. Die beiden mittleren Bohrungen sind so angeordnet, dass sie sich gerade über dem Saphirfenster, also direkt oberhalb des Reaktorbodens, befinden. Eine der Bohrungen dient als Auslass der Reaktionsmischung, die andere wird zur Einführung eines Mantelthermoelements genutzt, mit welchem die Temperatur der Reaktionsmischung in der Mitte des Reaktorinneren gemessen werden kann.

#### 3.2.1 Modifikationen für die Benutzung von Propen als Molmassenregler

Die Messungen mit Propen als Molmassenregler wurden in einem zweiten nahezu baugleichen Mini-Hochdrucktechnikum durchgeführt. Im Unterschied zu dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen Technikum besteht in diesem die Möglichkeit, ein zweites Gas einzudosieren. Die Dosierstelle befindet sich nach der Ethenaufreinigungseinheit direkt vor der ersten Kompressorstufe. Für den verwendeten Massenflussregler (5850TR, Brooks-Instrument, Mannheim) ist ein Vordruck von 10.5 bar nötig. Da sich Propen bei diesem Druck und einer Temperatur von 20 °C knapp oberhalb der Dampfdruckkurve befindet, wird der Massenflussregler und das Propen vor dem Massenflussregler mit Hilfe eines Doppelrohrwärmetauschers auf 60 °C geheizt, so dass es nicht zu einem Auskondensieren von Propen im Massenflussregler kommen kann, d.h. um stabile Betriebsbedingungen zu gewährleisten.

Um ein Abkühlen der Propenflasche durch Verdunstungskälte und damit Verbunden ein Absinken des Flaschendruckes zu vermeiden, wird eine elektrisch betriebene Flaschenheizung verwendet. In ihr sind in einem aluminiumkaschierten Mantel Heizdrähte, ein Thermoelement (Nickel-Chrom gegen Nickel-Chrom-Alumel) sowie ein Platinwiderstandsthermometer eingelassen. Das Thermoelement ist zusammen mit den Heizdrähten an einen PID-Heizregler (Eurotherm, Typ 815) angeschlossen. Das Platinwiderstandsthermometer dient zur zusätzlichen Temperaturkontrolle und wird zur Abschaltung der Heizung im Falle einer Überhitzung genutzt.

#### **3.2.2** Durchführung von Polymerisationsexperimenten mit Ethen

#### 3.2.2.1 Vorbereitung eines Syntheseexperiments

Vor jedem Experiment werden der Reaktor und alle nachfolgenden Komponenten der Anlage zerlegt und gründlich gereinigt. Hierzu werden eventuelle Polymeranhaftungen nach Aufweichen bei Temperaturen bis 140 °C (in flüssigem *iso*-Dodekan) mechanisch entfernt und Lösungsmittelreste mit Aceton abgespült. Polymereste in zugesetzten Hochdruckbauteilen und Kapillaren werden auf bis zu 300 °C erhitzt und mit komprimiertem Kohlendioxid oder Heptan ausgetragen. Spätestens am Vortag des Experiments wird die Anlage mehrfach mit Ethen gespült und mindestens 12 Stunden unter einem Ethendruck von 2000 bar belassen. Dies dient zum einen als Test der Dichtigkeit, zum anderen können sich während dieser Zeitspanne Sauerstoffspuren und andere Verunreinigungen im überkritischen Ethen lösen und anschließend mit diesem ausgetragen werden.

#### **3.2.2.2** Durchführung eines Syntheseexperiments

Unmittelbar vor dem Versuch wird der Druck in der Anlage abgelassen. Der Dosierzweig für Comonomere, Molmassenregler und Initiatoren wird mit den jeweiligen Substanzen gespült. Der Kühlwasserkreislauf der Kompressoren und des Rührantriebs wird geöffnet. Alle heizbaren Komponenten werden auf die jeweils gewählte Temperatur gebracht. Sobald die Analysenzelle ihre Solltemperatur erreicht hat, wird ein Referenzspektrum der Zelle aufgenommen. Nun wird nach dem Start der Comonomerdosierung bei geöffnetem Ventil des Massenflussreglers in den Kapillaren bis unmittelbar vor den Reaktor Druck aufgebaut. Sobald der Reaktionsdruck erreicht ist, wird das Absperrventil (G4 in Abbildung 3-1) zwischen dem Reaktor und der dritten Kompressionsstufe geöffnet und der

Rührmotor eingeschaltet. Anschließend wird der Ethenfluss mit Hilfe des Massenflussreglers eingeregelt. Für alle Experimente wurde ein Ethendurchsatz von 1000 g $\cdot$ h<sup>-1</sup> gewählt. Der Reaktionsdruck wird manuell mit Hilfe des Feinventils reguliert.

Während des Betriebs registriert das FT-IR-Spektrometer automatisch Spektren in einem Zeitabstand von 2 Minuten, wobei für jedes Absorbanzspektrum 64 Interferogramme zwischen 1400 und 6500 cm<sup>-1</sup> innerhalb von 25 Sekunden aufgenommen werden. Die Einkanalspektren werden nach Fouriertransformation der Interferogramme unter Anwendung einer Blackman-Harris 3-Term Apodisierungsfunktion berechnet. Für die Spektrenaufnahme finden folgende optische Komponenten Anwendung: Globar-Lichtquelle, Silizium-beschichteter Calciumfluorid-Strahlenteiler und ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter MCT-Detektor. Anhand der IR-Spektren lässt sich die Änderung der Molmassenregler-Konzentration sowie die Änderung der Konzentration des entstehenden Polymers verfolgen. Nach Erreichen stationärer Betriebsbedingungen, erkennbar an der Konstanz der aufgenommenen IR-Spektrenserie, wird mindestens weitere 5 Verweilzeiten abgewartet (ca. 15 Min.). Anschließend werden innerhalb eines definierten Zeitraums mindestens zwei Polymerproben in der Abscheide-Einheit entnommen, die im Umsatz übereinstimmen müssen.

#### **3.2.2.3** Beendigung eines Experiments

Zur Beendigung der Polymersynthese wird, falls Initiator verwendet wurde, zunächst die Initiatordosierung ausgestellt und abgewartet bis anhand der inline-Spektroskopie kein weiterer Umsatzrückgang erkennbar ist. Anschließend wird die Reglerdosierung ausgestellt. Sobald spektroskopisch bestimmt wird, dass die Reglerkonzentration im Feedstrom vollständig abgesunken ist, werden die Kompressoren auf Bypass-Förderung geschaltet und die Anlage über das Feinventil druckentlastet. Die Heizungen und Kompressoren werden abgeschaltet und die HPLC-Dosierpumpen werden mit einer Mischung aus Aceton und Heptan bei hohem Fluss für mindestens eine Stunde gespült.

#### 3.2.3 Durchführung von Lösungspolymerisationen

#### **3.2.3.1** Vorbereitung des Syntheseexperimentes

Die Vorbereitung der Lösungsmittelexperimente entspricht der in Abschnitt 3.2.2.1 beschriebenen Vorgehungsweise bei Experimenten mit Ethen.

#### **3.2.3.2** Durchführung des Syntheseexperimentes

Zur Durchführung der Lösungspolymerisation von Butylacrylat in Toluol wird die in Abschnitt 3.2 beschriebene Mini-Technikumsanlage genutzt. Diese wurde für die Ethen-(Co)Polymerisation entwickelt. Aufgrund der Beschränkung der Ethen-Kompressoren auf 10 Vol-% Flüssigkeitsanteil ist es nicht möglich, diese zur Erzeugung von hohen Drücken für eine Lösungspolymerisation heranzuziehen. Daher werden nur die HPLC-Pumpen zur Druckerzeugung genutzt, so dass der maximal erzielbare Druck bei 350 bar liegt.

Im Unterschied zu den Experimenten mit Ethen wird der Hochdruckzweig zum IR-Spekrometer mit Hilfe einer Bypasskapillare umgangen, so dass die Reaktionsmischung vom Reaktor direkt zum druckregulierendem Feinventil geleitet wird. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass die Reaktionsmischung möglichst schnell abgekühlt wird. Des Weiteren haben erste Versuche gezeigt, dass mit Hilfe der IR-Spektroskopie aufgrund der hochkonzentrierten Lösung von Butylacrylat (BA) in Toluol kaum Änderungen im IR-Spektrum der Reaktionsmischung bei Änderung der Reaktionsbedingungen erkennbar sind, so dass auf die Kontrolle mit Hilfe der IR-Spektroskopie verzichtet werden kann.

Zur Herstellung der Homopolymere wird eine Lösung aus 50 Vol-% BA in Toluol angesetzt und mit zwei HPLC-Pumpen bei einem Gesamtfluss von ca. 800 mL·h<sup>-1</sup> in den Reaktor gefördert. Der genaue Massenfluss wird gravimetrisch bestimmt. Die Initiierung erfolgte bei allen Messungen ohne Zugabe von Initiator und ist entweder auf Selbstinitiierung des Acrylats oder auf kleine Verunreinigungen zurückzuführen. Bei den Polymerisationen wurden Umsätze zwischen 30 % und 60 % bei Temperaturen von 170 bis 240 °C erreicht. Toluol wird als Lösungsmittel benutzt, um die Viskosität auch bei hohen Umsätzen niedrig zu halten, was zu einer besseren Handhabbarkeit und Temperaturkonstanz führt. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von Toluol liegt darin, dass es vermutlich eine kleine Übertragungskonstante aufweist und mögliche Endprodukte aus einer Reaktion mit Butylacrylat einfach im NMR-Spektrum erkennbar sein sollten.

Nach Änderungen von Reaktionsbedingungen wurde mindestens 30 min bis zur erneuten Probenentnahme gewartet. Dies entspricht der ca. 7-fachen hydrodynamischen Verweilzeit, so dass von stationären Bedingungen ausgegangen werden kann. Im Anschluss an die Wartezeit wird für ca. 10 min eine Probe des Polymeren in einem 250 ml Glaskolben aufgefangen und zur späteren Umsatzberechnung ausgewogen. Die Probe wird direkt nach dem Auffangen mit Eiswasser gekühlt, um eventuell mögliche Folgereaktionen zu vermindern. Zur Bestimmung der Molmassenverteilung wird ein kleine zusätzliche Probe genommen und sofort mit der in Abschnitt 3.2.4.4 beschriebenen GPC-Anlage untersucht. Der übrige Teil der Polymerprobe wird mittels eines Rotationsverdampfers bei 25 °C und vermindertem Druck eingeengt. Von jeder Polymerprobe wird ein kleiner Teil (ca. 500 mg) für ca. 2 Wochen unter vermindertem Druck ( $p < 10^{-3}$  Torr) bis zur Massenkonstanz getrocknet (Alcatel Drytel 26). Zur Bestimmung des Umsatzes wird die Massenabnahme durch die Trocknung bestimmt und auf die gesamte Probe hochgerechnet. Von den getrockneten Proben wurden <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zur Bestimmung des Verzweigungsgrades, des Anteils endständiger Doppelbindungen im Polymeren sowie des Toluolgehaltes aufgenommen.

#### **3.2.3.3** Beendigung eines Experimentes

Zur Beendigung eines Syntheseexperimentes wird die Heizung des Reaktors abgeschaltet. Sobald eine deutliche Verringerung der Temperatur innerhalb der Reaktionsmischung eintritt, werden über die HPLC-Pumpen mindestens 1.5 L einer Mischung aus Aceton und Heptan anstatt BA in Toluol gefördert. Anschließend erfolgt die Abschaltung aller Kapillarheizungen und die Druckentlastung des Systems über das Feinventil.

#### **3.2.4** Analyse der hergestellten Polymere

### 3.2.4.1 <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Spektroskopie

Mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie wurde der Anteil an endständigen Doppelbindungen im Polymeren bestimmt. Gleichzeitig diente diese Methode zur Überprüfung der Reinheit des Polymeren. Der Verzweigungsgrad der Polymere wurde mittels quantitativer <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie bestimmt.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden auf einem Varian Unity 300 MHz Spektrometer von 2 Gew-% Polymerlösungen in Chloroform-d (CDCl<sub>3</sub>) bzw. 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) bei Zimmertemperatur aufgenommen. Zur Referenzierung wurde der Solvenspeak bei 7.24 ppm (CDCl<sub>3</sub>) bzw. 5.98 ppm (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) relativ zu TMS genutzt. Die Messungen wurden mit einem Pulswinkel von 45° und einer Aufnahmezeit pro Puls (*at*) von 2.66 s ohne Delay durchgeführt. Die spektrale Breite (*sw*) lag bei 61.7 kHz. Die typische Messzeit betrug 2 min.

<sup>13</sup>C-NMR-Spektren (125 MHz) wurden auf einem Bruker Avance 500 MHz Spektrometer mit 10 Gew-% Polymerlösungen in CDCl<sub>3</sub> bei Zimmertemperatur aufgenommen und auf den Solvenspeak bei 77.2 ppm relativ zu TMS referenziert. Die Messungen wurden mit einem Pulswinkel von 90°, einer spektralen Breite (*sw*) von 28.0 kHz bei einer Aufnahmezeit pro Puls (*at*) von 1.3 s und einen Delay von 12 s unter invers-gated-decoupling durchgeführt. Die durchschnittliche Messzeit betrug ca. 9 h.

#### **3.2.4.2** Bestimmung des Verzweigungsgrades

Zur Bestimmung des Verzweigungsgrades *I* pro 1000 C-Atome in der Polymerkette bedient man sich der quantitativen <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie. Unter der Annahme, dass die zur Ausbildung einer Verzweigung nötige H-Atom-Abstraktion an der Polymerkette immer am Kohlenstoffatom in α-Position zur Carbonylgruppe erfolgt, erhält man durch anschließendes Wachstum ein quartäres Kohlenstoffatom. Das Signal der quartären Kohlenstoffatome im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum liegt bei 47-48 ppm und wird zur Berechnung des Verzweigungsgrades herangezogen.<sup>[61]</sup> Ein mit den in Abschnitt 3.2.4.1 genannten Aufnahmeparametern erhaltenes <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum für ein bei 220 °C hergestelltes BA-Homopolymer ist in Abbildung 3-3 dargestellt.



Abbildung 3-3 <sup>13</sup>C-NMR Spektrum eines bei 220 °C und 350 bar hergestellten BA-Homopolymeren.

Da das quartäre Kohlenstoffatom (Signal  $11(C_q)$  in Abbildung 3-3) sowohl durch eine inter- als auch eine intramolekulare Übertragungsreaktion mit anschließender Anlagerung einer oder mehrerer Monomereinheiten entstehen kann, lassen sich die Lang- bzw. Kurzkettenverzweigungen nur als Summe bestimmen. Als Maß für die Gesamtanzahl der Acrylateinheiten und damit für die Anzahl der C-Atome der Hauptkette, wird das Signal des mit dem Sauerstoff verbundenen C-Atoms der Butylseitenkette genutzt (Signal 4 in Abbildung 3-3), so dass sich der Verzweigungsgrad nach folgender Beziehung aus den Integralen der oben genannten Signale bestimmen lässt:

$$I = 500 \cdot \frac{\int C_q}{\int OCH_2 C_3 H_7}$$
(3.1)

Der Faktor 500 resultiert aus der Tatsache, dass pro Monomereinheit zwei C-Atome in der Polymerkette vorhanden sind.

#### 3.2.4.3 Bestimmung des Anteils endständiger Doppelbindungen

Zur Bestimmung des Anteils endständiger Doppelbindungen wird die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie genutzt. Endständige Doppelbindungen (terminal double bonds – TDB) entstehen einerseits bei Übertragungsreaktionen auf das Monomere und andererseits bei der  $\beta$ scission tertiärer Radikale in der Mitte der Polymerkette. Die Signale im Bereich von 5.4-6.4 (Signal 5 in Abbildung 3-4) sind durch die große Kopplungskonstante von 14.5 Hz der endständigen Wasserstoffatome im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eindeutig den TDB zuzuordnen.



Abbildung 3-4 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eines bei 240 °C und 350 bar hergestellten Polymeren. Die Signale sind durch Nummern gekennzeichnet. Die eingebettete Strukturformel ist entsprechend durchnummeriert.

Als Referenz für die Anzahl der Monomereinheiten im Polymeren dient das basisliniengetrennte Signal der Wasserstoffatome der Estergruppe, die an das dem Sauerstoffatom benachbarte C-Atom gebunden sind (Signal 4 in Abbildung 3-4). Des Weiteren kann mit dem <sup>1</sup>H-NMR Spektrum Restmonomer im Polymeren nachgewiesen werden. Sollte dies der Fall sein, so müsste ein weiteres Signal bei 5.8 ppm erscheinen,

welches von dem Wasserstoffatom stammt, das am  $\alpha$ -C-Atom bezüglich der Carbonylgruppe gebunden ist (Position 6 in Abbildung 3-4). Die Berechnung des Anteils der TDB, der ebenfalls auf 1000 C-Atome der Polymerkette (also 500 Monomereinheiten) bezogen wird, lässt sich mit Hilfe folgender Beziehung bestimmen:

$$I_{\rm TDB} = \frac{\int H5}{\int H4} \cdot 500 \tag{3.2}$$

#### 3.2.4.4 Bestimmung der Molmassenverteilung

Die Bestimmung der Molmassenverteilung für die Butylacrylat-Homopolymere erfolgt mit Hilfe der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC). Die GPC-Anlage besteht aus einem Waters Inline-Degasser, einer Waters 515 Doppelkolbenpumpe, einem Rheodyne 7725i Injektor und einem Waters 2410 Differential Refraktometer. Es stehen eine Vor- und 3 Trennsäulen der Firma PSS zur Verfügung:

(1) PSS SDV, 8x50 mm, 5  $\mu$ 

(2) PSS SDV, 8x300 mm, 5  $\mu$ , 10<sup>5</sup> Å

(3) PSS SDV, 8x300 mm, 5 µ, 1000 Å

(4) PSS SDV, 8x300 mm, 5 μ, 100 Å

Die Molmassenverteilungen werden bei 35 °C mit Tetrahydrofuran als Eluent gemessen. Eine Kalibrierung erfolgt mit eng verteilten Polystyrol (PS)-Standards ( $M = 410 - 2\ 000\ 000\ g\cdot mol^{-1}$ ). Die erhaltenen Daten werden mit der Software "PSS WinGPC" für Windows weiterverarbeitet.

Die Bestimmung der Molmassenverteilungen der Polyethylenproben erfolgte über eine Hochtemperatur-GPC bei den Firmen BASG AG bzw. AKZO NOBEL.

#### 3.2.4.5 DSC-Apparatur

Zur Bestimmung der Phasenumwandlungstemperatur der Polyethylenproben wurde eine DSC-Apparatur genutzt. Diese besteht aus einem DSC 820 von Mettler-Toledo mit angeschlossenem Kryomat RUK 90 von Lauda. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe des Programms STARe Software in der Version 6.10. Weitere Details sind bei Becker zu finden.<sup>[35]</sup>

## 3.3 Experimentelle Anordnung zur Ermittlung von Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten

#### **3.3.1** Bestimmung der Monomerdichten

Die Dichten der jeweiligen Monomere wurden mit einem Dichtemessgerät DMA 60 von chempro/PAAR gegen Luft und demineralisiertes Wasser im Bereich von 20 bis 80 °C bestimmt.

#### 3.3.2 Durchführung eines PLP-GPC Experiments

Vor der Messung wird die leere Hochdruckzelle auf Reaktionstemperatur aufgeheizt und die Energie des Excimerlaser mit ein Joulemeter (Gentec) bestimmt. Dabei befindet sich die leere Hochdruckzelle zwischen Laser und Joulemeter. Außerdem wird ein FT-NIR-Referenzspektrum (3000 bis 7000 cm<sup>-1</sup>) der leeren Hochdruckzelle aufgenommen.

Bei den Experimenten wird die Innenzellentechnik angewendet, die detailliert in Referenz [8] beschrieben wird. Hierzu wird das Monomere in einem 2 mL Maßkolben mit ca. 27 mg 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (DMPA) als Photoinitiator versetzt. Zum Befüllen der Innenzelle wird ein Quarzfenster in einen passgenauen Teflonschlauch von etwa 12 mm Länge eingesetzt, die Stammlösung eingefüllt und das zweite Fenster mit einer Pinzette so eingesetzt, dass keine Luftblasen eingeschlossen sind. Die Fenster werden in den Teflonschlauch eingedrückt, bis die gewünschte Schichtlänge erreicht ist. Mit Hilfe eines Teflonfüllkörpers wird die Innenzelle in der Mitte der Hochdruckzelle fixiert, diese mit n-Heptan als Wärmeüberträger gefüllt und verschlossen. Anschließend wird die Hochdruckzelle auf Reaktionstemperatur gebracht. Die Reaktionslösung wird anschließend bis zu einem Monomerumsatz von ca. 3-4 % mit Laserpulsfolgen konstanter Repetitionsrate bestrahlt, wobei der Umsatz über FT-NIR-Spektren bestimmt wird. Die Anzahl der Pulse und die Laserpulsfrequenz richten sich nach den gewählten Reaktionstemperaturen. Am Ende der Messung wird das Reaktionsgemisch nach dem Öffnen der Hochdruckzelle mit einer Spritze aus der Innenzelle entnommen und mit THF versetzt, so dass die weitere Analyse mittels GPC durchgeführt werden kann.

#### 3.4 Simulationsprogramm Predici

Die in dieser Arbeit genutzten kinetischen Modelle wurden in das Programm Predici (<u>Poly-reaction Di</u>stributions by <u>C</u>ountable System Integration), entwickelt von M. Wulkow,<sup>[9,10, 11]</sup> implementiert und zur Modellierung von Molmassenverteilungen, Verzweigungsgraden

und Umsätzen eingesetzt. Das Programm nutzt einen diskreten hp-Algorithmus, um komplexe Systeme von Differentialgleichungen zu lösen. Ein integrierter Interpreter erlaubt die mathematische Beschreibung individueller Zusammenhänge von Geschwindigkeitskoeffizienten, Konzentrationen und Umsätzen der beteiligten Spezies sowie Zahlenund Gewichtsmittel des Polymeren. Eine Besonderheit von Predici ist die Möglichkeit, die volle Molmassenverteilung ohne weitere Annahmen zu Abbruchsbedingungen berechnen zu können.

#### 3.5 Fehlerbetrachtung

#### 3.5.1 Unsicherheit der Messgeräte

- Die Regelgenauigkeit des eingesetzten Massenflussreglers ist nach Herstellerangabe besser als ± 0.02 kg/h bei einer Reproduzierbarkeit von 1 % des Endwertes. Der Einsatzbereich des Reglers erstreckt sich bis 2 kg·h<sup>-1</sup>.
- Der Fehler der zur Druckmessung verwendeten Absolutdruckaufnehmer (HBM-Messtechnik, Klasse 0.2) beträgt ± 0.2 % des Skalenendwertes von 3000 bar. Die resultierende Unsicherheit beträgt somit ± 6 bar.
- Die Unsicherheit der Temperaturbestimmung wird vom Hersteller der Thermoelemente mit ± 0.25 K angegeben. Die Genauigkeit der Temperaturbestimmung mit den verwendeten Thermoelementen wurde regelmäßig mit einem Präzisionswiderstandsthermometer (Pt 100, Dostmann, Modell P500) überprüft. Im verwendeten Temperaturbereich betrug die Abweichung maximal 0.5 K.

# 4. Theoretische Studie zum Einfluss des Grundumsatzes auf die gemessene Initiatoreffektivität

Zur Bestimmung von kinetischen Koeffizienten für Reaktionen, die einen deutlichen Einfluss auf den Monomerumsatz aufweisen, ist es unabdingbar, möglichst genaue Informationen über die Menge der initiierenden Radikale zu besitzen. Dies gilt um so mehr, wenn der Monomerumsatz die eigentliche Messgröße zur Bestimmung dieser kinetischen Koeffizienten ist.

Während der eigentlichen Reaktionsführung in der Hochdruckpolymerisation von Ethen (siehe Kapitel 3.2.2) ist bisher keine Möglichkeit bekannt, die Menge der initiierenden Radikale direkt zu bestimmen. Es ist nur über die Kenntnis des Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizienten  $k_d$  und der zugehörigen Initiatoreffektivität f des eingesetzten Initiators möglich, ihre Konzentration zu berechnen. Der Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizient lässt sich durch IR-spektroskopische Untersuchungen des Initiatorzerfalls in n-Heptan bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken bestimmen.<sup>[8,12,13]</sup> Die Effektivität f eines Initiators lässt sich bei bekanntem Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizienten k<sub>d</sub> aus Umsatzmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen gewinnen, indem bei bekannten kinetischen Koeffizienten für die Polymerisation aus dem gemessenen Umsatz auf die Menge der die Kettenreaktion startenden Radikale geschlossen wird. Der Quotient aus diesem Wert und der theoretisch maximal möglichen Menge ergibt die Initiatoreffektivität f. Auch ohne Zugabe von Initiator ergibt sich durch geringfügige unvermeidbare Verunreinigungen oder durch Selbstinitiierung des Monomeren ebenfalls ein messbarer Umsatz.<sup>[14]</sup> Die Bestimmung des Initiator-induzierten Umsatzes erfolgt durch Subtraktion des Grund- vom Gesamtumsatz. Dies gilt jedoch nur näherungsweise wie im folgenden beschrieben wird.

Unter der Annahme, dass die durch Verunreinigungen erzeugte Startradikalkonzentration von der Zugabe des Initiators unbeeinflusst bleibt, müsste sich der Grundumsatz bei Zugabe eines Initiators verringern, da die Wahrscheinlichkeit der Terminierung durch die höhere Gesamtradikalkonzentration zunimmt. Somit darf die einfache Subtraktion zur Bestimmung des Initiator-induzierten Umsatzes nicht mehr durchgeführt werden. Zur Abschätzung des Fehlers, der durch die Vernachlässigung dieses Effektes gemacht wird, wurde eine theoretische Studie durchgeführt. Hierzu wurden zwei kinetische Reaktionsschemata für Polymerisationen in Predici implementiert, die direkt nur über die Terminierung der Radikalspezies miteinander gekoppelt werden. Dieser sogenannte "Kreuzterminierungsschritt" kann je nach Fragestellung berücksichtigt oder nicht berücksichtigt werden. Das benutzte kinetische Schema ist in Tabelle 4-1 aufgeführt. Die zugehörigen kinetischen Koeffizienten befinden sich im Anhang K.

	Radikalquelle I	Radikalquelle II
Initiierung	$I_2 \xrightarrow{k_d} 2 \cdot f \cdot I^*$	$\mathbf{J}_2 \xrightarrow{k_d} 2 \cdot f \cdot \mathbf{J}^*$
	$I^* + E \xrightarrow{k_p} RG_1$	$J^* + E \xrightarrow{k_p} RE_1$
Wachstum	$RG_{s} + E \xrightarrow{k_{p}} RG_{s+1}$	$RE_{s} + E \xrightarrow{k_{p}} RE_{s+1}$
Transfer zum Monomer	$RG_{s} + E \xrightarrow{k_{tr,mon}} PG_{s} + RG_{1}$	$RE_{s} + E \xrightarrow{k_{tr,mon}} PE_{s} + RE_{1}$
Transfer zum Regler	$RG_{s} + CTA \xrightarrow{k_{tr,CTA}} PG_{s} + RG_{1}$	$RE_{s} + CTA \xrightarrow{k_{tr,CTA}} PE_{s} + RE_{1}$
Terminierung	$RG_{s} + RG_{r} \xrightarrow{k_{t}} PG_{s+r} \vee PG_{s} + PG_{r}$	$RE_{s} + RE_{r} \xrightarrow{k_{t}} PE_{s+r} \lor PE_{s} + PE_{r}$
Kreuz- terminierung	$RG_{s} + RE_{r} \xrightarrow{k_{t}} P_{s+r} \lor P_{s} + P_{r}$	

Tabelle 4-1Dieser Studie zugrunde liegendes kinetisches Schema bestehend aus Initiierungs-,<br/>Wachstums- Transfer- und Terminierungsschritten.

Zu Beginn wird der Gesamtumsatz bei unterschiedlichen Startradikalkonzentrationen der Radikalquellen I und II berechnet. Dabei repräsentiert die Radikalquelle I die den Grundumsatz verursachenden Startradikale und die Radikalquelle II die vom Initiator gelieferten Startradikale.

Für die Simulationen wurde auf die Möglichkeit zurückgegriffen, Predici mittels OLE-Schnittstelle aus Excel heraus zu steuern. Das dazu benutzte VBA-Script ist in Anhang V zu finden. Von den so generierten Daten sind beispielhaft diejenigen für eine Reaktionstemperatur von 200 °C und einen Druck von 2000 bar in Abbildung 4-1 dargestellt. Die übrigen Reaktionsbedingungen (Ethen- und Reglerfluss etc.) entsprechen den in der Literatur [15] beschriebenen.



Abbildung 4-1 Prozentualer Monomerumsatz in Abhängigkeit von zwei Radikalquellen bei zugelassener Kreuzterminierung. Simulationsbedingungen siehe Text.

In Abbildung 4-1 ist der prozentuale Monomerumsatz in Abhängigkeit von den Radikalkonzentrationen I und II dargestellt. Die Linien gleicher Umsätze verlaufen senkrecht zur Winkelhalbierenden zwischen Ordinate und Abszisse, d.h. bei gleicher summierter Startradikalkonzentration beider Spezies ergibt sich bei zugelassener Kreuzterminierung der gleiche Umsatz.

Betracht man die in Abbildung 4-1 als A und B gekennzeichneten Punkte, so entspricht Punkt A einem gemessenen Gesamtumsatz von ca. 11 %. Dieser wird durch ca.  $1.8 \cdot 10^{-6}$  mol·L<sup>-1</sup> der Radikalquelle I und ca.  $6.0 \cdot 10^{-6}$  mol·L<sup>-1</sup> der Radikalquelle II verursacht. Unter der Annahme, dass die Radikalquelle II den Initiator symbolisiert, wäre dies die Konzentration der effektiv eine Polymerisation startenden Initiatorradikale. Der zum Punkt A gehörende Grundumsatz ist bei Punkt B zu finden und beträgt 4 %.

Nimmt man nun allerdings an, dass keine Kreuzterminierung der durch die unterschiedlichen Radikalspezies gestarteten Makroradikale stattfindet (man also den Grundumsatz einfach vom Gesamtumsatz subtrahieren darf), so wird aus 11 % Gesamtund 4 % Grundumsatz ein Initiator-induzierter Umsatz von 7 % ermittelt. Diesem Umsatz ist in erster Näherung eine Startradikalkonzentration von  $3.9 \cdot 10^{-6}$  mol·L<sup>-1</sup> zugeordnet (siehe Punkt C in Abbildung 4-1). Damit liegt dieser Wert deutlich unter dem Wert von  $6.0 \cdot 10^{-6}$  mol·L<sup>-1</sup> bei zugelassener Kreuzterminierung. Die mit der üblichen Methode bestimmten Initiatoreffektivitäten müssten in diesem Falle mit einem Korrekturfaktor  $f_{\text{neu}} / f_{\text{alt}}$  von ca. 1.5 nach oben korrigiert werden. Es muss allerdings noch berücksichtigt werden, dass die Zuordnung von Initiatormenge und Umsatz bei Punkt C ohne Berücksichtigung des zusätzlichen Polymeren erfolgt, das durch die Radikalquelle I verursacht wird. Dieses übt durch Veränderung der Dichte der Reaktionsmischung, und damit der Verweilzeit im Reaktor, und der Konzentration an freiem Monomeren einen indirekten Einfluss auf die durch die Radikalquelle II gestartete Polymerisation aus. Des Weiteren ist die Größe des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten umsatzabhängig.

Da dieser Einfluss nicht aus Abbildung 4-1 abzusehen ist, muss zur genauen Bestimmung des Korrekturfaktors das im folgenden beschriebene Verfahren verwendet werden. Die zur Darstellung der Abbildung 4-1 benutzen Umsatzdaten werden dabei als Referenz genutzt. Für jeden Umsatz an einem beliebigen Punkt A (Gesamtumsatz) wird zuerst der Umsatz des zugehörigen Punktes B (Grundumsatz) bestimmt. Anschließend wird das Modell ohne Kreuzterminierung solange iterativ angewendet bis die Startradikalmengen für die Radikalquellen I und II erhalten werden, die zu den vorher bestimmten Gesamt- und Grundumsätzen führen. Das zur Automatisierung benutzte VBA-Skript befindet sich ebenfalls im Anhang V.



Abbildung 4-2 Berechneter Korrekturfaktor  $f_{neu}/f_{alt}$  mit und ohne Kreuzterminierung für die Ethenpolymerisation bei 200 °C.

Die so erhaltenen Korrekturfaktoren  $f_{neu}/f_{alt}$  sind in Abbildung 4-2 gegen den Anteil des Grundumsatzes am Gesamtumsatz aufgetragen. Je niedriger der Grundumsatzanteil desto geringer ist der Unterschied zwischen den beiden Modellannahmen. Nimmt man nun die obere Grenzkurve der in Abbildung 4-2 dargestellten Punkte als Maß für die größte Abweichung zwischen den beiden Modellannahmen und trägt diese zusammen mit den Grenzkurven der für 150 und 250 °C berechneten Werte in ein Auftragung ein, so erhält man die in Abbildung 4-3 dargestellte Grafik. Die Krümmung der jeweiligen Grenzkurven nimmt mit zunehmender Temperatur zu, d.h. der Korrekturfaktor nimmt bei gleichem Grundumsatzanteil mit zunehmender Temperatur ebenfalls zu.



Abbildung 4-3 Berechnete Korrekturfaktoren  $f_{neu}/f_{alt}$  für die Ethenpolymerisation bei 150, 200 und 250 °C und 2000 bar.

Zusätzlich zu den theoretischen Werten sind in Abbildung 4-3 noch die Korrekturfaktoren für vier verschiedene Initiatoren eingezeichnet, die mit beiden Modellannahmen aus experimentellen Daten bestimmt wurden. Sie weisen naturgemäß den gleichen Trend auf wie die rein theoretischen Daten, da auch hier nur beide Modellannahmen auf die gleichen Daten angewendet worden sind. Allerdings ist es mit den experimentellen Daten möglich, die relative Abweichung der Initiatoreffektivität ( $f_{neu} / f_{alt}$ ) in eine absolute Abweichung ( $f_{neu} - f_{alt}$ ) umzurechnen, da nur bei den experimentellen Daten die Initiatorkonzentration bekannt ist. Die absoluten Abweichungen sind in Abbildung 4-4 dargestellt.

Bei einem angenommenen experimentellen Fehler der Initiatoreffektivität von  $\pm$  0.1, der in der Grafik durch die beiden waagerechten Hilfslinien angedeutet ist, liegt der Unterschied der Modellannahmen bis zu einem Grundumsatzanteil von 20 % in der gleichen Größenordnung. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die hier beschriebene Abweichung zur bisherigen Auswertung immer zu einer höheren Initiatoreffektivität führt.



Abbildung 4-4 Unterschied der berechneten Initiatoreffektivitäten für 4 verschiedene Initiatoren.

Zur Verringerung dieses Fehlers bei der Bestimmung der Initiatoreffektivität muss der Anteil des Grundumsatzes am Gesamtumsatz möglichst minimiert werden. Hierzu stehen im Prinzip zwei Möglichkeiten zur Verfügung:

- 1. Verringerung des Grundumsatzes
- 2. Erhöhung des initiatorinduzierten Umsatzes

Eine Erhöhung des initiatorinduzierten Umsatzes lässt sich durch eine höhere Initiatordosierung erreichen. Eine zu große Erhöhung führt allerdings zu Problemen, die die Durchführung der Experimente erheblich erschweren. So wird die Bildung von Wandbelägen immer wahrscheinlicher, und auch die Gefahr von plötzlichen Drucksprüngen durch kurzzeitiges Verstopfen des Feinventils steigt stark.

Somit sollte immer versucht werden, den Grundumsatz zu verringern. Hierzu sollte mit möglichst sauberen Substanzen gearbeitet werden, um den Grundumsatzes zu verringern der durch Verunreinigungen im Monomeren bzw. Molmassenregler verursacht wird. Des Weiteren könnte man nach Molmassenreglern suchen, die eine möglichst geringe Neigung zur Initiierung aufweisen.

Bei Betrachtung der Daten von DTBP (quadratische Symbole in Abbildung 4-4) fällt auf, dass man mit der hier vorgestellten Methode eine Initiatoreffektivität von bis zu 2.2 erhält. Dieser Wert ist offensichtlich nicht sinnvoll, da ein Wert von 1 die physikalisch mögliche Obergrenze darstellt. Eine mögliche Ursache könnte in den fehlerbehafteten Koeffizienten von Kettenwachstum und -abbruch,  $k_p$  und  $k_t$ , liegen. Wäre  $k_t$  in Wirklichkeit ein wenig geringer oder  $k_p$  größer als der zur Berechnung verwendete Wert, so würde man eine zu große Initiatoreffektivität bestimmen.

Eine weitere Ursache für zu groß bestimmte Effektivitäten könnte in einer unzutreffenden Modellannahme liegen. So wird in diesem Modell davon ausgegangen, dass die den Grundumsatz erzeugenden Radikalkonzentration auch bei Zugabe von Initiator konstant bleibt. Da der Mechanismus der Radikalentstehung aber nicht bekannt ist, kann nicht ausgeschlossen werden, dass noch weitere Rückkopplungsprozesse außer der "Kreuzterminierung" bestehen. Denkbar wären u.a. folgende Möglichkeiten:

- Die Startradikale werden innerhalb der Reaktionsmischung aus den vorhandenen Verunreinigungen gebildet: Dann wäre die Menge von der Innentemperatur abhängig.
- Die Bildungsreaktion erfolgt an den Metalloberflächen: Dann wäre die Menge der Startradikale nur anteilsmäßig von der Innentemperatur abhängig (Rühreroberfläche mit Innentemperatur und Wandoberfläche mit Manteltemperatur).
- Die Bildungsreaktion könnte durch vorhandene Radikale beeinflusst werden (Radikalinduzierter Zerfall): Dann wäre sie zusätzlich noch von der Menge des zugesetzten Initiators abhängig.

Unter Punkt 1 ist die für diese Studie verwendete Annahme aufgeführt, d.h. aus den bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Grundumsätzen wird derjenige zu der Innentemperatur interpoliert, die bei Zugabe von Initiator erreicht wird. Aus diesem interpolierten Grundumsatz wird die dafür benötigte Startradikalmenge berechnet. Wäre Annahme 2 gültig, so müsste man die Interpolation des Grundumsatzes nicht durchführen. Dadurch würde die berechnete Initiatoreffektivität sogar noch größer werden. Bei Gültigkeit von Annahme 3 würden bei Zudosierung von Initiator mehr Radikale aus den Verunreinigungen gebildet, so dass die Initiatoreffektivität im Vergleich zum hier vorgestellten Modell wieder absinken müsste.

Von Becker<sup>[29]</sup> und Sandmann<sup>[16]</sup> wurden Messungen mit unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen durchgeführt, die zu gleichen reduzierten Umsätzen führen, wenn für die Bestimmung des Initiator-induzierten Umsatzes, der Grund vom Gesamtumsatz subtrahiert wird. Demnach scheint keine der drei obigen Annahmen eindeutig zuzutreffen. Momentan liegen allerdings keine weiteren experimentelle Daten vor, die eine endgültige Klärung dieser Fragestellung erlauben.

## 5. Molmassenregler mit Allylfunktion

Ein wichtiges Charakteristikum von Polymeren, welches anwendungstechnische Größen (z.B. den Schmelzflussindex) bestimmt, ist deren Molmassenverteilung (molecular weight distribution – MWD). Zur Kontrolle der Lage der Molmassenverteilung werden den Reaktionsgemischen sogenannte Molmassenregler (chain transfer agent – CTA) zugesetzt. Die Funktion dieser Molmassenregler beruht in der Regel auf der Möglichkeit ein Wasserstoffatom zu übertragen und damit einen Kettenabbruch eines Makroradikals zu ermöglichen. Anschließend startet das entstehende Reglerfragment eine neue Polymerkette.

 $R_{s} \bullet + CTA - H \xrightarrow{k_{tr,CTA}} P_{s} + CTA \bullet$  $CTA \bullet + M \xrightarrow{k_{p}} R_{1} \bullet$ 

Der Start der neuen Polymerkette kann durch Anlagerung einer Monomereinheit erfolgen oder durch erneute Wasserstoffabstraktion, diesmal allerdings am Monomeren. Im letzten Fall handelt es sich dann um einen katalytisch wirksamen Molmassenregler. Klassische Beispiele für nicht katalytische Molmassenregler sind Dodecylmercaptam (DDM) oder Propionaldehyd (PA). Als katalytische Molmassenregler werden z.B. Cobalt-Komplexe verwendet.

Die Art der Anwendung der Polymere schließt teilweise die Verwendung einiger Molmassenregler aus, obwohl sie von ihrer Regelwirkung her geeignet wären. So weisen Cobalt-Komplexe eine Färbung auf und werden während der Polymerisation nicht verbraucht, könnten also später zu unerwünschten Nebenreaktionen führen, die die Langzeitstabilität der mit ihnen hergestellten Polymere herabsetzen könnten. DDM riecht aufgrund seiner Thio-Gruppe sehr unangenehm, so dass eventuell nicht abreagierte Reste aus dem Polymer entfernt werden müssten. Beim Einsatz von DDM bzw. PA in der Ethen-Polymerisation erfolgt die Einführung einer ansonsten nicht im Polymeren enthaltenen Molekülgruppe (Thioether bzw. Carbonylgruppe), die Auswirkungen auf die Stabilität des Polymeren z.B. gegenüber Chemikalien haben kann. Ebenso gibt es auch Einschränkungen durch den Gesetzgeber. Polyethylen (PE) wird häufig für Verpackungsfolien im Lebensmittelbereich eingesetzt. Für diesen Verwendungsbereich ist es beispielsweise untersagt, aromatische Kohlenwasserstoffe zu verwenden. Daher können für die Herstellung weder Molmassenregler noch Initiatoren genutzt werden, die aromatische Gruppen aufweisen. In vielen Fällen erscheint es also wünschenswert Molmassenregler einzusetzen, die keine neuen funktionellen Gruppen in das Polymere eintragen. Einfache Beispiele für solche Molmassenregler sind z.B. Heptan oder *iso*-Dodekan. Diese haben jedoch den Nachteil, dass deren Wirkung als Molmassenregler deutlich geringer ist als z.B. die des Propionaldehyds. Ihre Wasserstoffatome sind alle relativ stark gebunden und können nicht einfach abstrahiert werden. Einfacher zu abstrahierende Wasserstoffatome findet man in Molekülen mit einer Doppelbindung, die ein Wasserstoffatom in Allylstellung besitzen. Der einfachste Vertreter dieser Art ist das Propen (A), dessen Reglerverhalten im folgenden Reaktionsschema illustriert ist.



Das bei dieser Reaktion entstehende Allylradikal (B) ist stabilisiert und sollte eine geringere Tendenz zur Anlagerung von Ethen aufweisen, da dabei aus dem stabilisierten Allylradikal ein weniger stabiles primäres Radikal (C) wird. Für den Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten dieses Reaktionsschrittes muss also gelten:  $k_{p,X} < k_p$ . Ist der Unterschied zwischen  $k_{p,X}$  und  $k_p$  genügend groß, so sollte sich die Nutzung von Reglern diesen Typs in einer Verringerung des Umsatzes bemerkbar machen. Die bessere Regelwirkung geht also mit dem Nachteil eines geringeren Umsatzes einher. Diese Absenkung des Umsatzes lässt sich experimentell beobachten, so dass aus Messungen des Umsatzes bei unterschiedlichen Initiatordosierungen und Reglerkonzentrationen der Geschwindigkeitskoeffizient  $k_{p,X}$  bestimmbar sein sollte.

Es wurden Messungen mit den Molmassenreglern Propen, als einfachstem Typ dieser Verbindungsklasse, sowie Cyclohexen als zyklischem Vertreter und 1-Octen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abschnitt 5.3 diskutiert werden.

#### 5.1 Kinetisches Schema

Für die Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{p,X}$ , wurde das kinetische Schema der idealen Polymerisationskinetik zugrunde gelegt, welches um die benötigten Reaktionsschritte für die Übertragung zum Regler mit anschließendem verlangsamten Wachstum erweitert wurde. Dieses Schema ist in Tabelle 5-1 aufgelistet. Da die Zwischenstufe des allylähnlichen Radikals im kinetischen Schema explizit ausformuliert ist und aufgrund
ihrer Stabilität eine erhöhte Lebensdauer hat, müssen für diese Spezies auch mögliche Abbruchsreaktionen berücksichtigt werden. Weil es sich bei diesen Abbruchsreaktionen um diffusionskontrollierte Reaktion handelt, wurde als Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient in erster Näherung der von Ethen angenommen.

Initiierung	$I_2 \xrightarrow{k_d} 2 \cdot f \cdot I$
	$I + E \xrightarrow{k_p} R_1$
Wachstum	$R_{s} + E \xrightarrow{k_{p}} R_{s+1}$
Transfer zum Monomer	$\mathbf{R}_{s} + \mathbf{E} \xrightarrow{k_{tr,mon}} \mathbf{P}_{s} + \mathbf{R}_{1}$
Transfer zum Regler	$R_{s} + CTA \xrightarrow{k_{tr,CTA}} P_{s} + X$
verlangsamtes Wachstum	$X + E \xrightarrow{k_{p,X}} R_1$
Terminierung	$R_{s} + R_{r} \xrightarrow{k_{t}} P_{s+r} \lor P_{s} + P_{r}$
	$R_{s} + X \xrightarrow{k_{t}} P_{s} \lor P_{s} + CTA$
	$X + X \xrightarrow{k_t} P_2 \lor 2 CTA$

Tabelle 5-1Kinetisches Schema der Ethen-Homopolymerisation mit verlangsamtem Wachstum<br/>aus dem Molmassenregler gebildeter Radikale.

## 5.1.1 Bestimmung von Transferkonstanten

Zur Bestimmung von Transferkonstanten für radikalische Polymerisationen wird in der Regel die Mayo- oder CLD-Methode verwendet. Beide Methoden beruhen auf folgendem vereinfachten Reaktionsschema, das demjenigen in Tabelle 5-1 ohne explizite Ausformulierung der Zwischenstufe X entspricht.

Initiierung	$I_2 \xrightarrow{k_d} 2 \cdot f \cdot I^*$
	$I^* + E \xrightarrow{k_p} R_1$
Wachstum	$R_s + E \xrightarrow{k_p} R_{s+1}$
Transfer zum Monomer	$\mathbf{R}_{\mathrm{s}} + \mathbf{E} \xrightarrow{k_{\mathrm{tr,mon}}} \mathbf{P}_{\mathrm{s}} + \mathbf{R}_{\mathrm{1}}$
Transfer zum Regler	$R_s + CTA \xrightarrow{k_{u,CTA}} P_s + R_1$
Terminierung	$R_{s} + R_{r} \xrightarrow{k_{t}} P_{s+r} \lor P_{s} + P_{r}$

Tabelle 5-2Kinetisches Schema der Ethen-Homopolymerisation zur Bestimmung der<br/>Übertragungskonstanten.

Es beinhaltet den Geschwindigkeitskoeffizienten des Initiatorzerfalls  $(k_d)$ , des Kettenwachstums  $(k_p)$  und des Kettenabbruchs  $(k_t)$  via Kombination oder Disproportionierung, der Übertragung zum Monomer  $(k_{tr,mon})$  und zum Molmassenregler  $(k_{tr,CTA})$ , die Initiatoreffektivität (f), sowie die niedermolekularen Spezies: Initiator (I), Monomer Ethen

(E) und Molekulargewichtsregler (CTA). Die polymeren Spezies, Polymerradikale (R) und Polymere (P), haben die im Index angegebene Kettenlänge.

Alle weiteren Übertragungsreaktionen, wie z.B. Transfer zum Polymer, werden in der Regel bei der Bestimmung von Transferkonstanten vernachlässigt. Die Wahrscheinlichkeit der Übertragung einer Radikalfunktion auf ein Polymermolekül steigt mit dem Umsatz. Bei geringen Umsätzen sollte das beschriebene Reaktionsschema somit in guter Näherung verwendet werden können.

#### 5.1.1.1 Mayo-Methode

Die herkömmliche Vorgehensweise zur Bestimmung von Transferkonstanten ist die sogenannte Mayo-Methode.<sup>[77]</sup> Dabei wird angenommen, dass der mittlere Polymerisationsgrad  $DP_n$  bestimmt ist durch das Verhältnis der Wachstums- zur Abbruchsgeschwindigkeit, wenn alle im oben beschriebenen Reaktionsschema angegebenen Terminierungsmöglichkeiten berücksichtigt werden. Es gilt demnach:

$$DP_{\rm n} = -\frac{\frac{d[M]}{dt}}{\frac{d[P]}{dt}} = \frac{R_{\rm p}}{R_{\rm t} + R_{\rm tr,mon} + R_{\rm tr,CTA}}$$
(5.1)

Setzt man für die Geschwindigkeiten des Wachstums ( $R_p$ ), des Kettenabbruchs ( $R_t$ ), des Transfers zum Monomer ( $R_{tr,mon}$ ) und des Transfers zum Molmassenregler ( $R_{tr,CTA}$ ) jeweils die dem Reaktionsschema abgeleiteten Geschwindigkeitsgesetze ein, so erhält man die Mayo-Gleichungen:

$$\frac{1}{DP_{\rm n}} = \frac{1}{DP_{\rm n}^{0}} + C_{\rm tr,CTA} \frac{[{\rm CTA}]}{[{\rm M}]}$$
(5.2)

$$\frac{1}{DP_{n}^{0}} = C_{tr,CTA} + \frac{\left(2 \cdot k_{t} \cdot [R]\right)}{k_{p} \cdot [M]}$$
(5.3)

In diesem Ausdruck stellt  $DP_n$  den Polymerisationsgrad und  $DP_n^0$  den Polymerisationsgrad ohne zugesetzten Molmassenregler dar. [M], [R], [CTA] bezeichnen die Monomer-, Radikal- und CTA-Konzentrationen.

Zur Bestimmung der Transferkonstanten wird für verschiedene Konzentrationsverhältnisse [CTA]/[M] an den entstandenen Polymeren der mittlere Polymerisationsgrad bestimmt. Nach Gleichung (5.2) sollte eine Auftragung von  $1/DP_n$  gegen [CTA]/[M] eine Gerade mit der Steigung  $C_{tr,CTA}$  ergeben. Von Stickler et al.<sup>[17]</sup> wurde eine alternative Auswertung vorgeschlagen. Hierbei wird der massengewichtete mittlere Polymerisationsgrad  $DP_w$  genutzt, um unter der Annahme einer Polydispersität von zwei, den Wert für  $DP_n$  zu bestimmen  $(DP_n = DP_w/2)$ . Die in dieser Arbeit bestimmten Polydispersitäten lagen unter Vernachlässigung eines in einigen Proben vorhandenen hochmolekularen Ausläufers zwischen 2.4 und 3. Hierfür spricht, dass  $DP_w$  in der Regel weniger durch Fehler in der Bestimmung der Molmassenverteilung beeinflusst wird (z.B. Wahl der Basislinie in der GPC).<sup>[18,19]</sup> Dagegen spricht für die in dieser Arbeit hergestellten Polymerproben die Tatsache, dass sie häufig einen hochmolekularen Ausläufer in der MWD besitzen, der wahrscheinlich auf geringe abgelöste Wandbeläge zurückzuführen ist. Dieser Ausläufer hat einen stärkeren Einfluss auf  $M_W$  als auf  $M_N$ .

#### 5.1.1.2 CLD-Methode

Eine andere Auswertungsstrategie zur Bestimmung von  $C_{tr,CTA}^{[20,21]}$  und  $C_{tr,mon}^{[22]}$  in Homo- und Copolymerisationen<sup>[18,23,24]</sup> ist die von Clay und Gilbert entwickelte sogenannte "chain length distribution (CLD)"-Methode. Ausgangspunkt der Methode ist die Molmassenverteilung, die aus GPC-Experimenten als Gewichtsanteil der Molmasse w (log M) gegen die logarithmierte Molmasse log M erhalten wird. Für die Auswertung nach der CLD Methode ist es nötig die Gewichtsverteilung in die Zahlenverteilung zu überführen, die wiederum in der entlogarithmierten Form benötigt wird. Die Umrechnung der Daten wird bei Hutchinson et al.<sup>[25]</sup> detailliert beschrieben. Beide Datensätze sind über folgende Beziehung miteinander verknüpft:

$$f(M) \propto \frac{w(\log M)}{M^2} \tag{5.4}$$

Die CLD-Methode beruht auf dem Geschwindigkeitsgesetz für die zeitliche Änderung der Makroradikalkonzentration. Für diese Konzentration wird das Bodensteinsche Stationaritätsprinzip angenommen:

$$\frac{d[R_n]}{dt} = k_p[M][R_{n-1}] - (k_p[M] + k_{tr,mon}[M] + k_{tr,CTA}[CTA] + k_t[R]) \cdot [R_n] \approx 0 \quad (5.5)$$

Wenn die Verteilung der "toten" Polymermoleküle dieselbe ist wie die der Polymerradikale (keine Terminierung durch Kombination), lässt sich daraus für große Polymerisationsgrade folgende Beziehung ableiten:<sup>[25,26]</sup>

$$\lim_{M \to \infty} f(M) \propto \exp\left(\left(-\frac{k_{\text{tr,mon}} \cdot [\mathbf{M}] + k_{\text{t}} \cdot [\mathbf{R}]}{k_{\text{p}} \cdot [\mathbf{M}]} - C_{\text{tr,CTA}} \frac{[\mathbf{CTA}]}{[\mathbf{M}]}\right) \frac{M}{m_0}\right)$$
(5.6)

Dabei wird mit  $m_0$  das Molekulargewicht des Monomeren bezeichnet. Aus der Ableitung nach der Molmasse erhält man Gleichung (5.7), in der die Steigung des hochmolekularen

Bereichs  $\Lambda_{\rm H}$  in einer Auftragung von  $\ln f(M)$  gegen *M* durch folgende Formel gegeben ist durch:

$$\Lambda_{\rm H} = \lim_{M \to \infty} \frac{d \left[ \ln \left( f \left( M \right) \right) \right]}{dM} = \left( -\frac{k_{\rm tr,mon} \cdot [\mathbf{M}] + k_{\rm t} \cdot [\mathbf{R}]}{k_{\rm p} \cdot [\mathbf{M}]} - C_{\rm tr,CTA} \frac{[\mathbf{CTA}]}{[\mathbf{M}]} \right) \frac{1}{m_0}$$
(5.7)

Zur Berechnung der Transferkonstanten  $C_{tr,CTA}$  muss zunächst für verschiedene CTA-Konzentrationen die Steigung  $\Lambda_H$  im hochmolekularen Teil der Zahlenverteilung der Polymere bestimmt werden. Anschließend kann anhand einer Auftragung von -d[ln(f(M))]/d $M \cdot m_0$  gegen [M]<sub>0</sub>/[CTA]<sub>0</sub>, der sogenannten CLD-Auftragung, aus der Steigung direkt die Transferkonstante  $C_{tr,CTA}$  abgelesen werden.

Die Herleitung dieses Verfahrens ergibt, dass die Steigung bei möglichst hohen Molekulargewichten bestimmt werden sollte. Moad et al.<sup>[27]</sup> zeigten, dass mittels linearer Regression in der Nähe des Peakmaximums der MWD zu den aus dem hochmolekularen Bereich ermittelten Daten identische Resultate erzielt werden können. Verschiedene Autoren empfehlen zur Auswertung ebenfalls die Region des Peakmaximums, da dort ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis vorliegt.<sup>[18,19]</sup>

# 5.1.2 Einfluss einer stabilen Zwischenstufe auf die Bestimmung von Transferkonstanten

Zur Überprüfung der Auswirkungen der stabilen Zwischenstufe, d.h. des Allylradikals, auf die Bestimmung der Transferkonstanten wurde eine theoretische Studie durchgeführt. Hierzu wurde das in Tabelle 5-1 beschriebene kinetische Schema zugrunde gelegt. Für die Übertragungskonstante wurde ein Wert von  $C_{tr,CTA} = 0.8$  angenommen. Dieser Wert ist typisch für effektive Kettenüberträger wie z.B. Propionaldehyd. Mit diesem Wert wurden mit Hilfe von Predici die Molmassenverteilungen für vier unterschiedliche CTA-Konzentrationsverhältnisse (0.1, 0.25, 0.5 und 1.0 mol%) für unterschiedliche Werte von  $k_{p,X}$  bei einem Umsatz von 1 % berechnet. Die so erhaltenen Werte bei einem Ethenfluss von 1000 g·h<sup>-1</sup> für eine Reaktionstemperatur von 200 °C und einem Reaktionsdruck von 2000 bar sind in Tabelle 5-3 aufgelistet.

Betrachtet man die berechneten Werte für  $M_N$  und  $M_W$  bei unterschiedlichen Werten für  $k_{p,X}$ , so sinken diese mit den Werten für  $k_{p,X}$ , d.h. mit steigender Lebensdauer der allylähnlichen stabilen Zwischenstufe. Dies entspricht dem erwarteten Verhalten. Mit längerer Lebensdauer der Zwischenstufe erhöht sich die Konzentration im System, was zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit des Kettenabbruchs führt. Da die Zwischenstufe eine kleine Molmasse besitzt, kommt es so zu einer Verschiebung der Molmassenverteilung zu

kleineren Molmassen. Des Weiteren ist bei sehr niedrigen Werten für  $k_{p,X}$  ( $k_p / k_{p,X} < 1000$ ) zu beobachten, dass die Polydispersität der MWD zunimmt. Bei keinem weiteren Wachstum, d.h. die stabile Zwischenstufe kann nur durch Kettenabbruch weiterreagieren, beträgt die Polydispersität 2.9.

[CTA] / [Ethen]	$k_{ m p}$ / $k_{ m p,X}$	$M_{ m N}$ / g·mol <sup>-1</sup>	$M_{ m W}$ / g·mol <sup>-1</sup>
0.001	1, $k_{t,X} = 0$	29264	58441
0.001	1	29265	58450
0.001	100	29255	58431
0.001	1000	29127	58256
0.001	5000	28026	57546
0.001	10000	26406	56919
0.001	$k_{\mathrm{p,X}} = 0$	20232	55215
0.0025	1, $k_{t,X} = 0$	13000	25919
0.0025	1	13000	25921
0.0025	100	12995	25910
0.0025	1000	12904	25823
0.0025	5000	12006	25507
0.0025	10000	11023	25302
0.0025	$k_{\rm p,X} = 0$	8761	24852
0.005	1, $k_{t,X} = 0$	6757	13431
0.005	1	6757	13435
0.005	100	6753	13425
0.005	1000	6680	13377
0.005	5000	5998	13241
0.005	10000	5455	13135
0.005	$k_{\mathrm{p,X}} = 0$	4517	12988
0.01	1, $k_{t,X} = 0$	3454	6826
0.01	1	3454	6826
0.01	100	3452	6823
0.01	1000	3390	6797
0.01	5000	2926	6720
0.01	10000	2667	6685
0.01	$k_{\mathrm{p,X}} = 0$	2301	6628

Tabelle 5-3MitPrediciberechneteZahlen-undGewichtsmittelderMWDbeiunterschiedlichenKonzentrationsverhältnissendesMolmassenreglersundverschiedenenWertenfürdasverlangsamteWachstumderallylähnlichenZwischenstufebei einem Umsatz von 1.0 %.

Unter Verwendung der in Abschnitt 5.1.1.1 beschriebenen Mayo-Methode wurden die in Tabelle 5-3 aufgeführten Werte ausgewertet und Übertragungskonstanten für gleiche Werte von  $k_{p,X}$  bestimmt. In Abbildung 5-1 ist die zur Bestimmung genutzte Auftragung des Kehrwertes des Polymerisationsgrades gegen das Verhältnis aus Regler- und Monomerkonzentration dargestellt. Bis zu einem Verlangsamungsfaktor von  $k_p / k_{p,X} = 1000$ liegen die jeweiligen Ausgleichsgeraden nahezu übereinander. Die Geraden für größere Faktoren sind dagegen zu höheren Werten verschoben und weisen eine größere Steigung auf. Auf mögliche Ursachen der unterschiedlichen Ergebnisse wird später eingegangen.



Abbildung 5-1 Auftragung des inversen Polymerisationsgrades gegen das Konzentrationsverhältnis aus Regler und Monomer zur Bestimmung der Übertragungskonstanten zum Molmassenregler nach der Mayo-Methode. Für die Berechnungen mit Predici wurde eine Übertragungskonstante von  $C_{tr,CTA} = 0.8$ zugrunde gelegt.

Zusätzlich wurden die Übertragungskonstanten mit Hilfe der CLD-Methode aus berechneten Molmassenverteilungen bestimmt. Zur Auswertung der Molmassenverteilungen wurde der hochmolekulare Bereich zwischen  $M_W$  und  $2 \cdot M_W$  genutzt. Die so erhaltenen Werte werden zur Bestimmung der Übertragungskonstanten gegen das Verhältnis aus Regler- und Monomerkonzentration aufgetragen und sind in Abbildung 5-2 dargestellt. Im Gegensatz zu der Auftragung nach der Mayo-Methode ist nach der CLD-Methode kein Unterschied in der Lage und Steigung der Ausgleichsgeraden zu erkennen. Die nach beiden Methoden ermittelten Werte sind in Tabelle 5-4 aufgelistet.



Abbildung 5-2 Auftragung der mit Hilfe der CLD-Methode für den Bereich  $M_W$  bis  $2 \cdot M_W$ erhaltenen Werte gegen das Konzentrationsverhältnis aus Regler und Monomer zur Bestimmung der Übertragungskonstanten zum Molmassenregler. Für die Berechnungen mit Predici wurde eine Übertragungskonstante von  $C_{tr,CTA} = 0.8$ zugrunde gelegt.

$k_{\rm p}$ / $k_{\rm p,x}$	C <sub>tr,CTA</sub> (Mayo)	$C_{\mathrm{tr,CTA}}$ (CLD)
1, $k_{t,X} = 0$	0.79	0.80
1	0.79	0.80
100	0.79	0.80
1000	0.80	0.80
5000	0.95	0.81
10000	1.04	0.81
$k_{\mathrm{p,X}} = 0$	1.19	0.81

Tabelle 5-4Tabelle der für unterschiedliche Verlangsamungsfaktoren  $k_p / k_{p,X}$  erhaltenenÜbertragungskonstanten zum Molmassenregler.

Vergleicht man die aus den berechneten Molmassenverteilungen bestimmten Werte in Tabelle 5-4 für die Übertragungskonstante zum Molmassenregler mit dem für die Simulation eingesetzten Wert von 0.8, so fällt auf, dass die Werte für Verlangsamungsfaktoren kleiner als 100 nach der Mayo-Methode mit 0.79 etwas geringer ausfallen und mit zunehmend langsameren Wachstum der Zwischenstufe bis zu einem Wert von 1.19 ansteigen. Bei den Ergebnissen nach der CLD-Methode ist ebenfalls ein kleiner Anstieg von 0.80 auf 0.81 zu beobachten. Dieser fällt allerdings deutlich kleiner aus. Vergleicht man die berechneten Molmassenverteilungen miteinander, so wird eine Ursache für diesen Unterschied ersichtlich. Zu diesem Zweck sind die Molmassenverteilungen für einen CTA-Gehalt von 1 % und die extremen Bedingungen – keine Terminierung bzw. kein Wachstum der gebildeten Zwischenstufe – in Abbildung 5-3 dargestellt.



Abbildung 5-3 Für einen CTA-Gehalt von 1 % berechnete Molmassenverteilungen für die Fälle:
a) keine Terminierung der Zwischenstufe (durchgezogene Linie)
b) kein Wachstum der Zwischenstufe (gestrichelte Linie)

Es ist erkennen. dass der wesentliche Unterschied zwischen zu den Molmassenverteilungen darin besteht, dass bei möglicher Terminierung der Zwischenstufe, ein deutlich erkennbarer Anteil an kleinen Spezies zu beobachten ist. Diese werden entweder durch Kombination zweier Radikale der Zwischenstufe oder durch Disproportionierung eines Radikals der Zwischenstufe mit einem weiteren Radikal gebildet. Aufgrund ihrer geringen Molmasse haben sie einen starken Effekt auf das Zahlenmittel der MWD, während der Effekt auf das Gewichtsmittel deutlich geringer ausfällt (siehe Werte in Tabelle 5-3). Eine Auswertung nach der Mayo-Methode liefert bei genügend langer Lebensdauer der Zwischenstufe Werte, die zu hoch sind. Auf den ersten Blick scheint die Mayo-Methode demnach nicht zur Auswertung der Experimente geeignet.

Zur Klärung der Frage, ob dieses die einzige Ursache für die Abweichung ist, wurden die Zahlenmittel der Molmassenverteilung ohne Berücksichtigung der niedermolekularen Spezies erneut berechnet. Mit diesen wurde wiederum die Übertragungskonstante nach der Mayo-Methode bestimmt. Die erhaltenen Werte für  $M_N$  sind zusammen mit denjenigen für die vollständigen Molmassenverteilungen in Tabelle 5-5 zusammengefasst.

[CTA] / [Ethen]	$k_{\rm p}$ / $k_{{ m p},{ m X}}$	$M_{ m N}$ / g·mol <sup>-1</sup>	$M_{ m W}$ / g·mol <sup>-1</sup>
0.001	kein Wachstum	20232	55215
0.001	kein Wachstum	27800 (*)	55400 (*)
0.0025	kein Wachstum	8761	24852
0.0025	kein Wachstum	12600 (*)	25000 (*)
0.005	kein Wachstum	4517	12988
0.005	kein Wachstum	6620 (*)	13100 (*)
0.01	kein Wachstum	2301	6628
0.01	kein Wachstum	3440 (*)	6700 (*)

Tabelle 5-5Zahlen- und Gewichtsmittel der vollständigen MWD und der MWD ohneBerücksichtigung der niedermolekularen Spezies (\*).

Unter Verwendung dieser Daten ergibt sich die in Abbildung 5-4 dargestellte Auftragung zur Bestimmung der Übertragungskonstanten nach der Mayo-Methode.

Die quadratischen Symbole repräsentieren die Werte aus der vollständigen MWD und sind identisch in Abbildung 5-1 zu finden. Ohne Berücksichtigung der niedermolekularen Spezies erhält man die durch dreieckige Symbole repräsentierten Werte. Aus ihnen ergibt sich eine Übertragungskonstante von 0.78, die deutlich geringer ist als der vorher bestimmte Wert von 1.19. Zum Vergleich sind die nach der Mayo-Methode bestimmten Daten für das Modell, in dem die Zwischenstufe nicht durch Abbruchsreaktionen verbraucht wird, eingetragen. Diese stimmen nahezu mit den ohne Berücksichtigung der niedermolekularen Spezies bestimmten Werte überein.



Abbildung 5-4 Auftragung des inversen Polymerisationsgrades gegen das Konzentrationsverhältnis aus Regler und Monomer zur Bestimmung der Übertragungskonstanten zum Molmassenregler nach der Mayo-Methode. Die Werte der dreieckigen Symbole sind unter Auslassung des Oligomerpeaks aus denselben MWDs bestimmt worden wie diejenigen der quadratischen Symbole. Für die Berechnungen mit Predici wurde eine Übertragungskonstante von  $C_{tr,CTA} = 0.8$ zugrunde gelegt.

Für die Bestimmung von Übertragungskonstanten weist die CLD-Methode einen geringeren Fehler als Mayo-Methode auf, sofern die Anlagerung eines Monomeren an die gebildete Zwischenstufe deutlich langsamer als an Makroradikale erfolgt. Sie sollte demnach bevorzugt angewendet werden. Allerdings wird die Auswertung nach der CLD-Methode in einem Bereich der Molmassenverteilung durchgeführt, der durch Langkettenverzweigungen beeinflusst wird. Eine detaillierte Betrachtung des Einflusses der Langkettenverzweigungen und der Wahl des Auswertebereiches bei der CLD-Methode im Falle der Ethen-Homopolymerisation in Bezug auf Verzweigungen die robustere Auswertemethodik ist. Eine Anwendung der Mayo-Methode bei den in dieser Arbeit untersuchten Molmassenreglern ist aber weiterhin möglich, sofern die niedermolekularen Spezies nicht berücksichtigt werden. Im Fall des in dieser Arbeit benutzen Mini-Hochdrucktechnikums werden die niedermolekularen Anteile mit größter Wahrscheinlichkeit durch die Art der Probennahme aus dem Polymeren entfernt (durch direkte Entspannung von 2000 auf 1 bar, werden die Anteile mit dem Ethen ausgetragen), so dass die Mayo-Methode verwendet wird.

# 5.2 Machbarkeitsstudie

Zur Einschätzung, ob ausschließlich Umsatzmessungen ausreichend sind, um eine Bestimmung von  $k_{p,X}$  zu ermöglichen, wurde eine Machbarkeitsstudie durchgeführt. Hierzu wurden die Menge des Initiators und die Größe des Verlangsamungsfaktors  $C_X = k_p / k_{p,X}$ bei ansonsten konstanten Reaktionsbedingungen variiert und die zugehörigen Umsätze mit Predici berechnet. Die genauen Simulationsbedingungen sind in Tabelle 5-6 aufgelistet. Die benutzten Geschwindigkeitskoeffizienten für die Homopolymerisation von Ethen befinden sich im Anhang K.

T / °C	200
<i>p</i> / bar	2000
Ethenfluss / $g \cdot h^{-1}$	1000
Cyclohexenfluss / $g \cdot h^{-1}$	14.6 ≈ 0.5 mol%
Übertragungskonstante $C_{tr,cHex}$	0.5
$M_{\rm Ini}$ / g·mol <sup>-1</sup>	100
$k_{\rm i} / {\rm s}^{-1}$	1000
$f_{\mathrm{i}}$	1

Tabelle 5-6Zur Machbarkeitsstudie genutzte Simulationsbedingungen.

Die berechneten Umsätze sind in Abbildung 5-5 dargestellt. Bis zu einem Verlangsamungsfaktor von ca. 100 liegt nahezu keine Veränderung des Umsatzes vor. Bei größeren Faktoren geht der Umsatz dann stark zurück.



Abbildung 5-5 Auftragung der Umsätze in Abhängigkeit vom Verlangsamungsfaktor k<sub>p</sub> / k<sub>p,X</sub> und verschiedenen Initiatorflüssen m<sub>Ini</sub> für Monomerumsätze zwischen 0.5 und 5 %. Die Daten sind mit Hilfe einer Parametervariation mit Predici erhalten worden.

Überlagert man diese Darstellung mit Werten, die für einen höheren Anteil von 2 mol% Cyclohexen berechnet wurden, so erhält man die in Abbildung 5-6 gezeigte Darstellung. Die gepunkteten Linien beschreiben den Umsatzverlauf bei 0.5 mol% Cyclohexen und die durchgezogenen Linien denjenigen bei 2 mol% Cyclohexen. Wie erwartet, macht sich der Umsatzrückgang aufgrund der höheren Cyclohexenkonzentration schon bei geringeren Verlangsamungsfaktoren bemerkbar. Die stärkste Umsatzabhängigkeit ist in beiden Berechnungen bei Verlangsamungsfaktoren im Bereich von 100 bis 10000 zu finden. Bei höheren Verlangsamungsfaktoren nimmt die Umsatzabhängigkeit von diesen wieder ab. Bei diesen Werten wird das intermediäre allylähnliche Radikal kaum noch durch Wachstum, sondern fast nur noch durch Abbruchsreaktionen verbraucht, so dass sich eine Änderung des Geschwindigkeitskoeffizienten kaum auf den Umsatz auswirken kann.

Durch Änderung des Cyclohexenanteils bei ansonsten gleicher Initiatordosierung müssten sich aus dem Umsatz Rückschlüsse auf den Geschwindigkeitskoeffizienten des verlangsamten Wachstums ziehen lassen. Dies gilt in dieser einfachen Form aber nur, wenn die Übertragungskonstante des Cyclohexens bekannt ist.



Abbildung 5-6 Auftragung der Umsätze in Abhängigkeit vom Verlangsamungsfaktor k<sub>p</sub> / k<sub>p,X</sub> und verschiedenen Initiatorflüssen m<sub>Ini</sub> für Monomerumsätze zwischen 0.5 und 5 %. Die Daten sind mit Hilfe einer Parametervariation mit Predici erhalten worden. Die gepunkteten Linien geben den Umsatzverlauf für 0.5 mol% und die durchgezogenen für 2 mol% Cyclohexen in der Reaktionsmischung wieder.

Zur Abschätzung des Effektes des Verlangsamungsfaktors auf den Umsatz bei unbekannter Übertragungskonstante wurden mit Hilfe von Predici die Umsätze für Cyclohexengehalte und  $2 \mod \%$ unter Variation der Übertragungskonstanten und des von 1 Verlangsamungsfaktors  $k_p / k_{p,X}$  bestimmt und als Umsatzunterschied  $\Delta U = U_{1 \text{mol}\%} - U_{1 \text{mol}\%}$  $U_{2\text{mol}\%}$  in Abbildung 5-7 dargestellt. Deutlich ist die über weite Bereiche horizontale Fläche bei  $\Delta U = -0.25 \%$  zu erkennen, durch die ein Einschnitt verläuft. In diesem Einschnitt ist der Umsatzunterschied am größten. Er hat einen Tiefpunkt bei einer Übertragungskonstanten von  $C_{\text{tr,cHex}} = 0.02$  für  $k_{p,X} = 1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , der sich mit zunehmender Größe von  $k_{p,X}$  zu höheren Übertragungskonstanten verschiebt. Für Übertragungskonstanten größer als 2 und Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten  $k_{p,X} > 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ist sogar eine Erhöhung des Umsatzes zu beobachten. Möglich wird dies dadurch, dass k<sub>p,X</sub> größer als der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient von Ethen wird ( $k_{p,Ethen} = 1.2 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) und durch die Übertragungskonstante von größer als 1 ein großer Verbrauch an Molmassenregler berechnet wird. Durch die sehr schnelle Weitereaktion mit dem Ethen führt dies zu einem höheren Umsatz. Es handelt sich dabei

1.00 1.00 0.75  $U_{2mol\%} / \% - U_{1mol\%} / \%$ 0.75 0.50 0.50 0.25 0.25 0.00 0.00 -0.25 -0.25 -0.50 -0.50 -0.75 -0.75  $\lg (k_{p,X} / L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$ 

um einen rein theoretischen Effekt, der durch Messungen mit den hier eingesetzten Molmassenreglern nicht zu beobachten ist.

Abbildung 5-7 Umsatzunterschied berechneter Umsätze zwischen 1 und 2 mol% Cyclohexen in der Reaktionsmischung unter Variation der Übertragungskonstanten C<sub>tr,cHex</sub> und des Geschwindigkeitskoeffizienten für das Wachstum der allylähnlichen Zwischenstufe k<sub>p,X</sub> bei 200 °C und 2000 bar. Der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient beträgt unter diesen Bedingungen 1.2·10<sup>4</sup> L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>.

Die ebene Fläche im hinteren Bereich der Tabelle 5-7 zeigt, dass es mit den zur Simulation verwendeten Reaktionsbedingungen nicht möglich ist, Werte für  $k_{p,X}$  eindeutig zu bestimmen, falls die Transferkonstante kleiner als 0.001 ist. Falls dies der Fall sein sollte, müssten beispielsweise andere Verweilzeiten im Reaktor und damit andere Ethenflüsse genutzt werden. Es sollten also zuerst Übertragungskonstanten bestimmt werden, bevor mit den Messungen zur Bestimmung des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten des Allylradikals begonnen wird.

# 5.3 Experimentelle Ergebnisse

## 5.3.1 Bestimmung der Übertragungskonstanten

Für die zu untersuchenden Molmassenregler Cyclohexen und 1-Octen wurden die Übertragungskonstanten in der Ethen-Homopolymerisation bei 2000 bar bestimmt. Für Propen wurde auf von Wand<sup>[28]</sup> ermittelte Werte zurückgegriffen. Im folgenden wird zuerst auf die Bestimmung der Übertragungskonstanten eingegangen. Anschließend werden die Resultate mit Literaturwerten verglichen.

#### 5.3.1.1 Cyclohexen

Für die Bestimmung der Übertragungskonstanten wurden Polymerproben mit der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Anlage hergestellt. Dazu wurden 4 verschiedene Dosierungen von Cyclohexen verwendet. Die Dosierungen betrugen 18, 36, 54 und 72 ml·h<sup>-1</sup> bei einem Ethenfluss von 1000 g·h<sup>-1</sup>. Dies entspricht einem Anteil von 0.5, 1.0, 1.5 und 2.0 mol% bezogen auf Ethen. Bei diesen Experimenten wurde kein Initiator verwendet, um Initiierungsraten und Umsatz möglichst niedrig zu halten. Damit ist einerseits die Anwendung der Mayo-Methode möglich und andererseits die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung von Langkettenverzweigungen niedrig, so dass deren Auswirkungen auf die Auswertung nach der CLD-Methode minimal sind.

Bei diesen Messungen war eine starke Abhängigkeit des Umsatzes ohne zugesetztem Initiator von der Temperatur festzustellen. Oberhalb von 230 °C konnten keine stabilen Betriebsbedingungen in der Hochdruck Mini-Technikumsanlage erzielt werden. Der Umsatz wurde so groß, dass es durch die freiwerdende Energie zu einem starkem Aufheizen des Reaktionsgemisches kam, was wiederum eine Vergrößerung des Umsatzes zur Folge hatte, so dass es zu einem selbstbeschleunigenden Temperaturanstieg kam. Dieser konnte nur durch sofortige Verringerung bzw. kurzfristiges Stoppen der Cyclohexenzudosierung angehalten werden. Alle ohne Zudosierung von Initiator bei unterschiedlichen Cyclohexengehalten bestimmten Umsätze sind in Abbildung 5-8 dargestellt. Deutlich ist der Anstieg des Umsatzes von ca. 0.3 % bei 165 °C bis zu 4.5 % bei 230 °C zu erkennen. Betrachtet man die bei einer Temperatur gemessenen Umsätze so ist ein Absinken des Umsatzes mit zunehmendem Cyclohexengehalt zu erkennen. Dies ist ein Hinweis auf ein verlangsamtes Wachstum des nach einer Radikalübertragung entstehenden Cyclohexenylradikals. Die genauen Umsätze sind mit den dazu gehörigen Synthesetemperaturen im Anhang C aufgelistet.



Abbildung 5-8 Umsätze ohne zugesetzten Initiator bei unterschiedlichen Cyclohexendosierungen und Temperaturen.

Die Molmassenverteilungen der hergestellten Polymerproben wurden freundlicherweise von der BASF AG auf einer Hochtemperatur-GPC bestimmt. Die Molmassenverteilungen der bei 165 und 215 °C hergestellten Polymerproben sind in Abbildung 5-9 und Abbildung 5-10 dargestellt.



Abbildung 5-9 Molmassenverteilungen der bei 165 °C und Cyclohexengehalten von 0.5, 1.0, 1.5 und 2.0 mol% hergestellten Polymerproben. Die zugehörigen Umsätze befinden sich in Tabelle 8-4.



Abbildung 5-10 Molmassenverteilungen der bei 215 °C und Cyclohexengehalten von 0.5, 1.0, 1.5 und 2.0 mol% hergestellten Polymerproben. Die zugehörigen Umsätze befinden sich in Tabelle 8-4.

Deutlich ist der die Molmasse regelnde Effekt des zugesetzten Cyclohexens zu erkennen. Erhöht man den Cyclohexengehalt in der Reaktionsmischung von 0.5 auf 2.0 mol%, so verschiebt sich das Maximum der Molmassenverteilung der so hergestellten Polymerproben um ca. eine Größenordnung zu kleineren Molmassen. Bei den bei 215 °C hergestellten Polymerproben ist ein hochmolekularer Anteil in der Molmassenverteilung zu erkennen. Dieser ist für Proben die zu Beginn eines Messtages hergestellt wurden geringer und nimmt zum Ende eines Messtages hin zu. Dieser Ausläufer tritt auch in Polymerisationen mit anderen Molmassenreglern wie Propionaldehyd auf und seine Größe ist unabhängig von der Menge des zugesetzten Molmassenreglers. Am wahrscheinlichsten ist, dass es sich hierbei um abgelöste nicht zu vermeidende Wandbeläge im Rührkessel handelt. Diese Beläge weisen eine deutlich längere Verweilzeit im Reaktor auf, was zu höheren Molmassen führt. Der hochmolekulare Ausläufer sollte also nicht durch einen nicht im Modell enthaltenen Reaktionsmechanismus entstehen. Für das zur Bestimmung der Übertragungskonstanten nach der Mayo-Methode benötigte Zahlenmittel der Molmassenverteilungen wurden diese hochmolekularen Ausläufer daher nicht berücksichtigt. Eine Auswertung nach der CLD-Methode ist bei diesen Polymerproben nicht durchgeführt worden, da die Molmassenverteilungen nur mit einer geringen Auflösung vorlagen, so dass teilweise nur 2 oder 3 Datenpunkte für die Bestimmung der Steigung nach aus der CLD-Auftragung genutzt werden konnten, wodurch sich eine zu große Unsicherheit in den bestimmten Werten ergibt.



Abbildung 5-11 Molmassenverteilungen der bei einem Cyclohexengehalt von 2.0 mol% und unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Polymerproben. Die zugehörigen Umsätze befinden sich in Tabelle 8-4.

Vergleicht man die MWDs der bei gleicher Molmassenreglermenge, aber unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Polymerproben, so zeigt sich kein signifikanter Unterschied. Beispielhaft für dieses Verhalten sind die Molmassenverteilungen der bei einem Cyclohexengehalt von 2.0 mol% und bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Polymerproben in Abbildung 5-11 dargestellt. Es deutet sich an, dass sich die Übertragungskonstante nicht stark mit der Temperatur ändert. Allerdings könnte eine geringe Abhängigkeit durch die unterschiedlichen Umsätze maskiert werden. Trägt man den inversen Polymerisationsgrad gegen das Konzentrationsverhältnis aus Molmassenregler und Ethen auf, so erhält man aus der Steigung direkt die Übertragungskonstante für die jeweiligen Temperaturen (siehe Abbildung 5-12). Die so ermittelten Übertragungskonstanten sind mit 0.59, 0.57 und 0.61 für 165, 195 bzw. 215 °C im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Eine Unabhängigkeit der Übertragungskonstanten von der Temperatur wurde auch von Becker für Propionaldehyd ( $C_{tr,PA} = 0.82$ ) und Methylethylketon ( $C_{tr,MEK} = 0.17$ ) in der Ethen-Polymerisation gefunden.<sup>[29]</sup> Cyclohexen weist eine stark regelnde Wirkung auf, der Wert der Übertragungskonstanten ist nur um ca. 20 % geringer als derjenige von Propionaldehyd.



Abbildung 5-12 Auftragung des experimentell bestimmten inversen Polymerisationsgrades gegen den Konzentrationsanteil des zugesetzten Molmassenreglers zur Bestimmung der Übertragungskonstante zum Cyclohexen für verschiedene Temperaturen in der Ethen-Homopolymerisation.

#### 5.3.1.2 1-Octen

Die Übertragungskonstante von 1-Octen wurde für eine Temperatur von 163 °C bestimmt. Hierzu wurden bei einem Ethenfluss von 1000 g·h<sup>-1</sup> Polymerproben bei Octenflüssen von 20, 40, 60 bzw. 80 g·h<sup>-1</sup> (entspricht 0.47, 0.93, 1.39 bzw. 1.84 mol%) entnommen. Die genauen experimentellen Daten befinden sich im Anhang O. Die Molmassenverteilungen der unter diesen Bedingungen hergestellten Polymerproben wurden freundlicherweise von der Firma AKZO NOBEL bestimmt. Sie sind in Abbildung 5-13 dargestellt. Mit Zunahme der 1-Octen Konzentration werden die Maxima der MWDs zu kleineren Molmassen verschoben. Der Unterschied zwischen der größten und kleinsten Octendosierung beträgt nahezu eine Größenordnung. Des Weiteren ist eine Schulter im hochmolekularen Bereich der MWD zu beobachten. Diese nimmt mit sinkendem Octengehalt zu, so dass vermutet werden könnte, dass es bei einem Teil des Polymeren zu keiner Übertragungsreaktion auf den Molmassenregler gekommen ist. Andererseits wurden die Reaktionsbedingungen so gewählt, dass mit den Messungen mit dem höchsten Octengehalt begonnen wurden. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass die Zunahme des hochmolekularen Ausläufers durch abgelöste Polymerbeläge an den Metalloberflächen des Reaktors hervorgerufen wurden, deren Anteil im Laufe der Messtages zunehmend größer wurde. Dieser Befund wurde auch schon bei den Experimenten mit Cyclohexen als Molmassenregler festgestellt.



Abbildung 5-13 Molmassenverteilungen der bei 163 °C und unterschiedlichen Octengehalten in der Reaktionsmischung hergestellten Polymere.

Durch die im Gegensatz zu den mit Cyclohexen als Molmassenregler hergestellten Polymerproben höhere Datenpunktdichte ist es im Falle der mit 1-Octen als Molmassenregler hergestellten Polymerproben möglich, auch eine Auswertung mit Hilfe der CLD-Methode durchzuführen. Beispielhaft ist in Abbildung 5-14 die zur Bestimmung des Wertes  $\Lambda$  nach Gleichung (5.7) benötigte Auftragung für das mit 1.84 mol% Octen in der Reaktionsmischung hergestellte Polymere dargestellt.

Trägt man die mit Hilfe der CLD-Methode erhaltenen Werte zusammen mit den über die Mayo-Methode ermittelten Werten gegen das Konzentrationsverhältnis aus 1-Octen und Ethen auf, so erhält man die in Abbildung 5-15 gezeigte Grafik. Die Ergebnisse nach der Mayo- bzw. CLD-Methode liegen mit einen Wert der Übertragungskonstanten von 0.12 bzw. 0.15 sehr nahe beieinander, so dass im folgenden ein Wert von 0.13 verwendet wird.



Abbildung 5-14 CLD-Auftragung zur Bestimmung von A des mit 1.84 mol% 1-Octen hergestellten Polymeren. Rechts oben ist eine Ausschnittsvergrößerung des Bereichs zwischen M<sub>w</sub> und 2·M<sub>w</sub> dargestellt.



Abbildung 5-15 Auftragung zur Bestimmung der Übertragungskonstante von 1-Octen für die Ethen-Homopolymerisation bei 163 °C und 2000 bar nach der CLD- und Mayo-Methode.

# 5.3.1.3 Vergleich der Übertragungskonstanten

Die in dieser Arbeit bestimmten Übertragungskonstanten sind zusammen mit Literaturwerten in Tabelle 5-7 aufgelistet.

Regler	T / °C	<i>p</i> / bar	$C_{ m tr,CTA}$	Quelle
Cyclohexen	165 - 215	2000	0.59	diese Arbeit
1-Octen	163	2000	0.13	diese Arbeit
	130	1380	0.036	[30]
Propionaldehyd	136 - 237	2000	0.82	[29]
	130	1380	0.33	[31]
MEK	137 - 243	2000	0.17	[29]
	130	1380	0.055	[32]

Tabelle 5-7Übertragungskonstanten für Molmassenregler in der Ethen-Homopolymerisation.Bei zwei angegebenen Werten ist der erste jeweils aus Polymerproben bestimmtworden, die in dem auch in dieser Arbeit genutzten Mini-Hochdrucktechnikumhergestellt wurden. Der zweite Werte wurde von Mortimer bestimmt.

man die Werte für Cyclohexen so fällt auf, Betrachtet dass sie keine Temperaturabhängigkeit aufweisen. Da die Übertragungskonstante als Quotient  $C_{\text{tr.CTA}} = k_{\text{tr.CTA}} / k_{\text{p.Ethen}}$  definiert ist, bedeutet dies, dass die Aktivierungsenergie für den Geschwindigkeitskoeffizienten der Übertragungsreaktion ähnlich groß wie die für den Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten von 34.3 kJ·mol<sup>-1</sup> sein muss. Dieses Verhalten wird durch die Temperaturunabhängigkeit der mit den gleichen Methoden bestimmten Werte für Propionaldehyd und Methylethylketon von Becker bestätigt.<sup>[29]</sup> Von Busch wurde eine leichte Temperaturabhängigkeit der Übertragungskonstanten von PA gefunden. Diese ist mit einen komplexeren kinetischen Schema, welches Übertragungsreaktionen zum Polymeren mit der Möglichkeit anschließender ß-scission einschließt, bestimmt worden.<sup>[85]</sup> Da für diese Untersuchung aber das vereinfachte kinetische Schema genutzt wird, wurde für den Vergleich auf die mit Hilfe dieses Schemas von Becker bestimmte Übertragungskonstante zurückgegriffen. Vergleicht man die in dieser Arbeit bestimmten Übertragungskonstanten für 1-Octen und Cyclohexen, so ist diejenige von Cyclohexen 4.5 mal größer. Dieser Unterschied ist zum Einen damit zu erklären, dass Cyclohexen vier Wasserstoffatome in Allylstellung besitzt, 1-Octen dagegen nur zwei. Des Weiteren sind die Wasserstoffatome aufgrund der Ringstruktur nach außen gerichtet und somit leicht zugänglich. Im Fall des 1-Octens können sie dagegen durch den flexiblen Molekülrest

teilweise abgeschirmt werden. Beide Gründe sprechen für eine höhere Übertragungskonstante des Cyclohexens.

Als Vergleichswerte sind zusätzlich von Mortimer et al.<sup>[30,31,32]</sup> bei 130 °C und 1380 bar bestimmte Übertragungskonstanten in Tabelle 5-7 aufgeführt. Sie sind nahezu durchgängig um einen Faktor 3 geringer als die von Becker bzw. die in dieser Arbeit bestimmten Werte. Ob dieser Unterschied durch die verschiedenen Synthesedrücke oder Synthese- bzw. Analytik-Apparaturen verursacht wird, ist unklar. Von Mortimer wurde der Schmelzflussindex bestimmt. Mit Hilfe einer Korrelation von Schmelzflussindex und Zahlenmittel wurden anschließend die Zahlenmittel der hergestellten Polymere bestimmt und mit Hilfe der Mayo-Methode zur Bestimmung der Übertragungskonstanten genutzt.<sup>[33]</sup> Die Korrelation wurde durch osmometrische Bestimmung des Zahlenmittels erhalten. Von Becker und in dieser Arbeit wurde dagegen die vollständige Molmassenverteilung mit Hilfe einer GPC-Anlage bestimmt. Es erscheint also sinnvoll, dass der Unterschied von näherungsweise einem Faktor 3 zwischen den erhaltenen Übertragungskonstanten auf die unterschiedlichen analytischen Methoden zurückzuführen ist.

## 5.3.2 Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{p,X}$

Für die genaue Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten  $k_{p,X}$  muss zuerst geklärt werden, ob die untersuchten Substanzen nur als Molmassenregler reagieren. Aufgrund ihrer Doppelbindung können sie ebenfalls als Comonomer reagieren. Damit wäre das in Abschnitt 5.1 beschriebene kinetische Schema nicht zur Bestimmung des verlangsamten Wachstums der allylähnlichen Zwischenstufe geeignet. Es müsste das Reaktionsschema einer Copolymerisation verwendet werden. Dafür wären jedoch kinetische Koeffizienten für die Homopolymerisationen der Molmassenregler und geeignete Copolymerisationsmodelle mit den zugehörigen Copolymerisationsparametern nötig.

Im Falle des als Comonomer reagierenden Propens kann auf von Wand bestimmte Daten zurückgegriffen werden.<sup>[28]</sup> Für Cyclohexen und 1-Octen muss dagegen geprüft werden, ob diese auch als Comonomer reagieren.

#### 5.3.2.1 Cyclohexen als Comonomer

Cyclohexen hat aufgrund seiner Doppelbindung die Möglichkeit nicht nur als Molmassenregler zu wirken, sondern auch als Comonomer in die wachsende Polymerkette eingebaut zu werden. Um zu klären, ob Cyclohexen als Comonomer fungiert und gegebenenfalls die Copolymerisationsparameter zu bestimmen, muss eine analytische Methode gefunden werden, den Gehalt an Cyclohexen im Polymeren festzustellen. Es muss also eine Möglichkeit gefunden werden, die in Abbildung 5-16 gezeigten Strukturelemente quantitativ zu erfassen und unterscheiden zu können.



Abbildung 5-16 C – Cyclohexen als Comonomer; R – Cyclohexen als Molmassenregler

Eine einfache Möglichkeit besteht in der Detektion der Doppelbindung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Polymeren. Allerdings bleibt die Doppelbindung nur erhalten, wenn Cyclohexen als Molmassenregler wirkt. Bei einer Reaktion als Comonomer geht die Doppelbindung verloren. Theoretisch könnte also aus dem Verbrauch an Cyclohexen und der Menge der Doppelbindungen im Polymeren, unter Berücksichtigung der Doppelbindungen, die einerseits aus Kettenabbrüchen über Disproportionierung entstehen und andererseits in der Ethen-Homopolymerisation gebildet werden, der als Comonomer reagierte Cyclohexenanteil bestimmt werden. Dazu müsste aber die Menge des nicht reagierten Cyclohexens bestimmt werden. Diese Bestimmung ist allerdings nicht mit der gewünschten Genauigkeit durchzuführen, da dazu das restliche Cyclohexen quantitativ aus dem sich von 2000 auf 1 bar expandierenden Ethen abgetrennt werden müsste. Auch mit Hilfe der IR-Spektroskopie ließen sich keine starken Unterschiede im Spektrum unterschiedlicher Polyethylen-Polymerproben feststellen. In Abbildung 5-17 sind zwei IR-Spektren von gepressten Folien aus einem mit 0.5 mol% und 2 mol% Cyclohexen hergestellten Polymeren dargestellt. Es zeigen sich über fast den gesamten Wellenzahlbereich keine signifikanten Unterschiede in der Absorbanz der Polymerfolien. Einzig im Bereich zwischen 1650 bis 1750 cm<sup>-1</sup> ist eine größere Intensität im Spektrum der Probe mit höherem Cyclohexenanteil zu beobachten. Dieses kann der C-H-Streckschwingung an der Doppelbindung zugeordnet werden (siehe Struktur R in Abbildung 5-16), ist also kein Maß für in die Kette einpolymerisiertes Cyclohexen.

Betrachtet man die Struktur C in Abbildung 5-16 so kann man sich den Cyclohexanring gedanklich einerseits als zwei benachbarte Ethylverzweigungen, die an ihren Enden verknüpft sind, oder andererseits als eine Butylverzweigung, die mit ihrem Ende wieder an der Polymerhauptkette fixiert ist vorstellen. Mittels <sup>13</sup>C-NMR Spektroskopie sollte sich Cyclohexen also in einem erhöhtem Verzweigungsgrad bemerkbar machen, allerdings müssten dazu Experimente bei deutlich höheren Cyclohexenkonzentrationen im

Reaktionsgemisch durchgeführt werden, um ein ausreichend gutes Signal-Rausch Verhältnis zur Bestimmung der Cyclohexengehalte zu erreichen.



Abbildung 5-17 IR-Spektren von gepressten Polymerfolien von bei 195 °C mit 0.5 mol% (durchgezogene Linie) und 2.0 mol% (gepunktete Linie) hergestellten Polymerproben.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Kurzkettenverzweigungsdichte ist die Ermittlung der Phasenumwandlungstemperatur des Polymeren für den Übergang von der kristallinen oder teilkristallinen zur amorphen Phase. Durch Kurzkettenverzweigungen wird die Wahrscheinlichkeit vermindert, dass es zur Ausbildung von parallel ausgerichteten Polymerketten kommt, welche die kristalline Phase bilden. Mit zunehmender Kurzkettenverzweigungsdichte nimmt also die Stabilität und Größe der kristallinen Phase ab. Damit geht eine Absenkung der Phasenumwandlungstemperatur einher. Von Mirabella et al. wurde eine lineare Korrelation zwischen Comonomergehalt von katalytisch hergestellten Ethen-co-1-olefin-Polymeren, d.h. den Verzweigungen, und der Phasenumwandlungstemperatur festgestellt.<sup>[34]</sup> Diese Korrelation konnte von Becker für radikalisch hergestellte Ethylen-Homopolymere bestätigt werden.<sup>[35]</sup> Zur Messung des Phasenumwandlungstemperatur wurde die in 3.2.4.4 beschriebene DSC-Messanordnung genutzt. Details zu den Messbedingungen, der Bestimmung der Phasenumwandlungstemperatur und deren Umrechnung in Kurzkettenverzweigungsgrade sind bei Becker zu finden,<sup>[35]</sup> der freundlicherweise die DSC-Messungen durchgeführt hat. Die mit Hilfe dieser Korrelation von Becker bestimmten Kurzkettenverzweigungsgrade sind in Tabelle 5-8 aufgelistet.

Probe	Synthese- temperatur / °C	Cyclohexen / mol%	$M_{\rm N}$ / g·mol <sup>-1</sup>	I <sub>SCB</sub> / 1000 C
cHex 4_9	165	2.0	2770	10.0
cHex 4_20	195	2.0	2900	12.0
cHex 5_10	214	2.0	2610	13.9
cHex 5_17	227	2.0	3182	14.9

Tabelle 5-8Mittels DSC aus der Phasenumwandlungstemperatur bestimmte Kurzketten-<br/>verzweigungsgrade (I\_{SCB}).

In Abbildung 5-18 ist der Kurzkettenverzweigungsgrad  $I_{SCB}$  gegen die Synthesetemperatur aufgetragen. Die Werte der mit 2.0 mol% Cyclohexen in der Reaktionsmischung hergestellten Polymere lassen sich gut über eine lineare Anpassung beschreiben. Die gestrichelte Linie beruht auf von Becker bestimmten Daten für Polyethylene, die mit PA als Molmassenregler hergestellt wurden. Man erkennt, dass die in dieser Arbeit bestimmten Proben einen etwas größeren Kurzkettenverzweigungsgrad aufweisen. Der Unterschied zu den Vergleichspolymeren nimmt mit steigender Temperatur zu. Cyclohexen sollte demnach bei höheren Temperaturen eine größere Tendenz zur Reaktion als Comonomer aufweisen als bei tieferen Temperaturen. Für die höchste in dieser Arbeit verwendete Synthesetemperatur von 225 °C ergibt sich ein Unterschied im Kurzkettenverzweigungsgrad von 1.5 / 1000 C.



Abbildung 5-18 Auftragung der Mittels DSC aus der Phasenumwandlungstemperatur bestimmte Kurzkettenverzweigungsgrade (SCB) von Polyethylenen mit Cyclohexen oder Propionaldehyd als Molmassenregler gegen die Synthesetemperatur.

Die Phasenumwandlungstemperatur hängt von der Größe und Anzahl der kristallinen Bereiche ab, die wiederum aus den relativ starren Gerüst der Polymerhauptkette gebildet werden. Die Kettenenden selbst sind aufgrund ihrer Flexibilität nicht in den kristallinen Bereichen zu finden. Demnach haben die unterschiedlichen Endgruppen (Cyclohexen anstatt Propionaldehyd) keinen Einfluss auf die Phasenumwandlungstemperatur. Daher muss der erhöhte Kurzkettenverzweigungsgrad durch Cyclohexen, das innerhalb der Kette eingebaut wurde, verursacht werden. Eine Erhöhung um 1.5 SCB pro 1000 C, entspricht 1.5 Cyclohexanringen pro 500 Monomereinheiten, unter der Annahme, dass der Ring als eine Kurzkette zu werten ist. Bei einem Zahlenmittel von ca. 3000 g·mol<sup>-1</sup> ergibt sich eine mittlere Kettenlänge von 107 Monomereinheiten. Zusammen mit den vorherigen Befund ergibt sich somit, dass im Mittel auf 3 Polymerketten eine Cyclohexeneinheit kommt, die als Comonomer reagiert hat. Aufgrund dieses geringen Wertes kann dieser Reaktionsweg für die weiteren Berechnungen vernachlässigt werden. Es wird also im folgenden von einer Homopolymerisation von Ethen ausgegangen, in der Cyclohexen nur als Molmassenregler wirkt.

#### 5.3.2.2 1-Octen als Comonomer

Im Fall von 1-Octen entstehen durch eine Reaktion als Comonomer Hexylseitenketten im Polymeren. Zur Überprüfung wie stark ein eventueller Einbau von 1-Octen in die Polymerkette erfolgt, wurde die in Abschnitt 5.3.2.1 beschriebene DSC-Methode verwendet. Für die zur Bestimmung der Reglerkonstanten verwendeten Polymerproben ergaben sich die in Tabelle 5-9 aufgelisteten Kurzkettenverzweigungsgrade.

Probe	Synthese- temperatur / °C	1-Octen / mol%	$M_{\rm N}$ / g·mol <sup>-1</sup>	I <sub>SCB</sub> / 1000 C	Quelle
Oct 3_2	165	1.84	13600	13.5	diese Arbeit
Oct 3_4	164	1.39	20400	12.4	diese Arbeit
Oct 3_7	162	0.93	31700	11.1	diese Arbeit
Oct 3_9	162	0.47	73000	11.4	diese Arbeit

Tabelle 5-9Mit Hilfe der DSC-Methode bestimmte Kurzkettenverzweigungsdichte der mit 1-Octen als Regler hergestellten Polymerproben.

Erweitert man Abbildung 5-18 um die Verzweigungsgrade von 1-Octen, so erhält man die in Abbildung 5-19 dargestellte Grafik. Im Vergleich zu Cyclohexen ist eindeutig zu erkennen, dass 1-Octen stärker als Comonomer reagiert. Die höchste 1-Octen Zudosierung von 1.84 mol% ist nur geringfügig niedriger als diejenige von 2.0 mol% für Cyclohexen. Die zugehörigen Kurzkettenverzweigungsgrade betragen 13.5 für 1-Octen bzw. 10.0 für Cyclohexen. Einen Kurzkettenverzweigungsgrad von 13.5 wird auch im Fall von Polymerproben mit Cyclohexen als Molmassenregler beobachtet: Allerdings tritt dieser erst bei Temperaturen ab 210 °C auf, d.h. bei 50 °C höheren Temperaturen.

Für die mit Propionaldehyd als Molmassenregler hergestellten Polymerproben ergibt sich ein Wert von 9.5, der nur geringfügig unterhalb des Wertes von Cyclohexen liegt. Aus dem Zahlenmittel der Polymerprobe mit dem höchsten 1-Octengehalt in der Reaktionsmischung von 13600 g·mol<sup>-1</sup> und des um 4 erhöhten Kurzkettenverzweigungsgrades ergibt sich, dass im Mittel 4 Octeneinheiten pro Polymerkette vorhanden sind.



Abbildung 5-19 Auftragung der mittels DSC aus der Phasenumwandlungstemperatur bestimmte Kurzkettenverzweigungsgrade (SCB) von mit Cyclohexen, Propionaldehyd und 1-Octen als Molmassenregler hergestellten Polyethylenen gegen die Synthesetemperatur. Die Polymerproben mit 1-Octen sind bei unterschiedlichen Konzentrationen von 1-Octen hergestellt worden.

Aus dem Vergleich der Kurzkettenverzweigungsgrade lässt sich der Gehalt an 1-Octen im Polymeren nach Gleichung (5.8) bestimmen. Die dadurch erhaltenen Daten sind in Tabelle 5-10 zusammengefasst.

$$F_{1-\text{Octen}} = \frac{I_{SCB,1-\text{Octen}} - I_{SCB,\text{PA}}}{500} = \frac{\Delta_{SCB}}{500}$$
(5.8)

Probe	f <sub>1-Octen</sub> / mol%	$M_{\rm N}$ / g·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{ m SCB}$	F <sub>1-Octen</sub>	Octeneinheiten pro Polymerkette
Oct 3_2	1.84	13600	4.0	0.008	3.9
Oct 3_4	1.39	20400	2.9	0.0058	4.2
Oct 3_7	0.93	31700	1.6	0.0032	3.6
Oct 3_9	0.47	73000	1.9	0.0038	9.8

Tabelle 5-10Aus dem mit Hilfe des DSC-Methode ermittelten Kurzkettenverzweigungsgradesberechnete Gehalt an 1-Octen im Polymeren und pro Polymerkette.

Mit Hilfe dieser Daten können nun Copolymerisationsparameter abgeschätzt werden. Dabei muss allerdings bedacht werden, dass die ermittelte Copolymerzusammensetzung aufgrund der indirekten Bestimmung über die DSC-Methode mit einem relativ großen Fehler behaftet ist. Des Weiteren steht nur eine kleine Anzahl (4) an Datenpunkten zur Verfügung, welche alle für einen geringen Gehalt an 1-Octen bestimmt wurden. Die Abschätzung ergab Werte von  $r_{\rm E} = 2.33$  und  $r_{\rm O} = 0.11$ . Ein Vergleich zwischen der mit diesen Parametern berechneten Kurve und den gemessenen Werten der Copolymerzusammensetzung in Abbildung 5-20 dargestellt. Die ist Copolymerisationsparameter beschreiben die Zusammensetzung der Proben mit dem hohen Gehalt an 1-Octen in der Reaktionsmischung besser als die mit niedrigen Gehalt. Allerdings ist bei diesen auch der relative Fehler der DSC-Methode am größten, was schon anhand der Daten in Tabelle 5-10 ersichtlich wird. So wurde für die Probe Oct 3\_7 ein niedrigerer Kurzkettenverzweigungsgrad bestimmt als für Probe Oct 3\_9, obwohl diese mit einem geringeren Gehalt an 1-Octen in der Reaktionsmischung hergestellt wurde.



Abbildung 5-20 Auftragung nach Lewis-Mayo zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter r<sub>E</sub> und r<sub>0</sub>.

#### 5.3.2.3 Wachstum des Cyclohexenylradikals

Die Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten  $k_{p,X}$  erfolgte durch simulationsgestützte Auswertung der Umsatzdaten mit Hilfe des Programmpakets Predici. Die Implementierung des Geschwindigkeitskoeffizienten erfolgte dabei in Anlehnung an die Transferkonstanten relativ zu dem Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten  $k_p$  von Ethen in der Form:  $k_{p,X} = C_X \cdot k_{p,Ethen}$ . Der Verlangsamungsfaktor  $k_{p,X} / k_p$  wurde so variiert, dass der gemessene mit dem berechneten Umsatz übereinstimmt. Dazu müssen allerdings die in Kapitel 4 gemachten Überlegungen zum Einfluss des Grundumsatzes berücksichtigt werden. Da der Molmassenregler immer, d.h. auch während der Bestimmung des Grundumsatzes, an der Reaktion teilnimmt, muss hier auch dessen Effekt auf den Umsatz berücksichtigt werden. Die Vorgehensweise gliedert sich in zwei Bearbeitungsschritte auf:

- Bestimmung der Dummy-Initiatormenge, die benötigt wird, um den gemessenen Grundumsatz zu erhalten.
- 2. Bestimmung des Verlangsamungsfaktors, der benötigt wird, um den unter Zugabe von Initiator experimentell bestimmten Umsatz zu erhalten.

Die Bestimmung des Verlangsamungsfaktors macht es nun aber nötig, die für den Grundumsatz rechnerisch benötigte Radikalmenge erneut zu bestimmen, da durch eine Änderung des Verlangsamungsfaktors auch eine Änderung des Grundumsatzes hervorgerufen wird. Die somit geänderte Gesamtradikalkonzentration macht jedoch eine erneute Bestimmung des Verlangsamungsfaktors nötig. Beide Bearbeitungsschritte werden dabei so lange alternierend wiederholt, bis sich keine Änderungen der benötigten Dummy-Initiatorkonzentration und des Verlangsamungsfaktors mehr ergeben.

Führt man die Auswertung für alle gemessenen Polymerproben, welche mit Cyclohexen als Molmassenregler hergestellt wurden, durch und trägt die erhaltenen Verlangsamungsfaktoren nach Arrhenius auf, so erhält man die in Abbildung 5-21 gezeigte Grafik.



Abbildung 5-21 Arrheniusauftragung des Verlangsamungsfaktors  $k_{p,X} / k_p$  für die mit Cyclohexen hergestellten Polymerproben. Den Proben mit unterschiedlicher Cyclohexenzudosierung sind unterschiedliche Symbole zugeordnet.

Die Daten, die aus Experimenten mit unterschiedlichen Cyclohexenzudosierungen erhalten wurden, sind durch unterschiedliche Symbole dargestellt. Es ist zu erkennen, dass  $k_{p,X} / k_p$  bei gleicher Temperatur im Rahmen der Messgenauigkeit unabhängig von der Cyclohexendosierung ist, so dass davon ausgegangen werden kann, dass kein weiterer als der im kinetischen Schema berücksichtigte Effekt des Molmassenreglers auf den Umsatz vorliegt. Die Aktivierungsenergie des Verlangsamungsfaktors beträgt 16 kJ·mol<sup>-1</sup>. Die Anlagerung von Ethen an das Cyclohexenylradikal besitzt demnach eine um 16 kJ·mol<sup>-1</sup> größere Aktivierungsenergie als die Anlagerung an ein Ethen-Makroradikal. Des Weiteren sollte demnach der Effekt auf den Umsatz mit steigender Temperatur abnehmen.

Für die Berechnungen wurde angenommen, dass ein Kettenabbruch zwischen allen beteiligten Radikalspezies durch Kombination und Disproportionierung möglich ist.

Betrachtet man die Kettenabbruchsreaktionen aber detaillierter, so ergibt sich, dass diese Annahme nicht gerechtfertigt ist. In Abbildung 5-22 sind die Kettenabbruchsreaktionen, an denen Cyclohexenylradikale beteiligt sind, dargestellt.



Abbildung 5-22 Mögliche Kettenabbruchsreaktion unter Beteiligung des Cyclohexenylradikals.

Aufgrund der Ringstruktur des Cyclohexenylradikals ist es wegen der entstehenden Ringspannung sehr unwahrscheinlich, dass dieses Radikal bei einem Kettenabbruch durch Disproportionierung unter Wasserstoffabgabe, d.h. unter Ausbildung einer zweiten Doppelbindung, zum Cyclohexadien reagiert. Die Wasserstoffübertragung sollte also immer zum Cyclohexenylradikal hin erfolgen. Zwei Cyclohexenylradikale können demnach nicht durch Disproportionierung, sondern nur durch Kombination miteinander reagieren. Des Weiteren ist erkennbar, dass die Disproportionierungsreaktion des Cyclohexenylradikals mit einem Makroradikal zu einer Rückbildung von Cyclohexen führt. Gegenüber dem normalerweise für die Polymerisation von Ethen angenommenem Reaktionsschema fehlt also der Reaktionskanal der Disproportionierung zweier Cyclohexenylradikale.

Unter Annahme der in Abbildung 5-22 dargestellten Reaktionen des Cyclohexenylradikals wurden die Auswertung der experimentellen Ergebnisse erneut durchgeführt. Dabei wurde für das gebildete 2,2'-Bicyclohexen ein Reglerverhalten wie Cyclohexen angenommen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 5-23 dargestellt. Die Anwendung des überarbeiteten kinetischen Schemas für die Abbruchsreaktionen hat nur eine geringe Änderung der Arrheniusparameter zur Folge. Die Aktivierungsenergie mit 15.8 anstatt 15.7 kJ·mol<sup>-1</sup> und der Stoßfaktor mit 0.0388 anstatt 0.0394 bleiben im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Zusätzlich sind in Abbildung 5-23 die Arrheniusgeraden eingezeichnet (gestrichelte und gepunktete Linien), die erhalten werden, wenn man einen

abgeschätzten Fehler von  $\pm 0.05$  für die ermittelte Übertragungskonstante annimmt. Diese Geraden befinden sich innerhalb der Streuung der Datenpunkte, so dass der Fehler der Übertragungskonstante gegenüber der Streuung der Messdaten einen geringen Einfluss auf die Größe des Verlangsamungsfaktors hat.



Abbildung 5-23 Arrheniusauftragung des Verlangsamungsfaktors  $k_{p,X} / k_p$  für die mit Cyclohexen hergestellten Polymerproben. Den Proben mit unterschiedlicher Cyclohexenzudosierung sind unterschiedliche Symbole zugeordnet. Die gestrichelte und gepunktete Linie ergeben sich als Arrheniusgerade wenn man Übertragungskonstanten von 0.54 bzw. 0.64 anstatt 0.59 zur Berechnung verwendet.

Da die Möglichkeit der Rückbildung des Molmassenreglers bei der Bestimmung der Übertragungskonstante nach der Mayo-Methode nicht berücksichtigt wird, muss untersucht werden, ob dies zu einer verfälschenden Bestimmung führt. Dazu wurden die Berechnungen unter Einbeziehung einer Zählvariable durchgeführt, die zur Bestimmung der Konzentration des zurückgebildeten Molmassenreglers dient. Der Anteil des zurückgebildeten Molmassenreglers liegt bei ca. 1 Promille des eingesetzten, so dass keine erneute Bestimmung der Übertragungskonstanten durchgeführt werden muss.

#### 5.3.2.4 Wachstum des Propenylradikals

Für den Einsatz von Propen als Molmassenregler kann kein Reaktionsschema einer Homopolymerisation angenommen werden, da Propen auch als Comonomer reagiert. Für die Bestimmung des Verlangsamungsfaktors des Wachstumsschrittes des Propenylradikals muss daher das kinetische Schema für Copolymerisationen um die explizite Ausformulierung des nach einer Übertragungsreaktion zum Propen entstehende Propenylradikal erweitert werden. Das Reaktionsschema ist in Tabelle 5-11 aufgelistet.

Initiierung	$\mathbf{I}_2 \xrightarrow{k_d} 2 \cdot f \cdot \mathbf{I}$
	$I + E \xrightarrow{k_{p,E}} R - E_1$
	$I + P \xrightarrow{k_{p,P}} R - P_1$
Wachstum	$R-E_{s} + E \xrightarrow{k_{p,E}} R-E_{s+1}$
	$R-E_{s} + P \xrightarrow{k_{p,E}/r_{E}} R-P_{s+1}$
	$\mathbf{R} - \mathbf{P}_{\mathrm{s}} + \mathbf{E} \xrightarrow{k_{\mathrm{p},\mathrm{P}}/r_{\mathrm{P}}} \mathbf{R} - \mathbf{E}_{\mathrm{s}+1}$
	$R-P_s + E \xrightarrow{k_{p,P}} R-P_{s+1}$
Transfer	$R-E_{s} + E \xrightarrow{k_{u,mon,E}} P_{s} + R-E_{1}$
	$R-E_{s} + P \xrightarrow{k_{tr,mon,EP}} P_{s} + X$
	$R-P_s + E \xrightarrow{k_{tr,mon,PE}} P_s + R-E_1$
	$\mathbf{R} - \mathbf{P}_{\mathrm{s}} + \mathbf{P} \xrightarrow{k_{\mathrm{tr,mon,P}}} \mathbf{P}_{\mathrm{s}} + \mathbf{R} - \mathbf{P}_{\mathrm{1}}$
verlangsamtes Wachstum	$\mathbf{X} + \mathbf{E} \xrightarrow{C_{\mathbf{X}} \cdot k_{\mathbf{p},\mathbf{E}}} \mathbf{R} \cdot \mathbf{E}_{1}$
	$\mathbf{X} + \mathbf{P} \xrightarrow{C_{\mathbf{X}} \cdot \mathbf{k}_{\mathbf{p},\mathbf{P}}} \mathbf{R} - \mathbf{P}_{\mathbf{I}}$
Terminierung	$\mathbf{R} \cdot \mathbf{E}_{\mathrm{s}} + \mathbf{R} \cdot \mathbf{E}_{\mathrm{r}} \xrightarrow{k_{\mathrm{t}}} \mathbf{P}_{\mathrm{s}+\mathrm{r}} \lor \mathbf{P}_{\mathrm{s}} + \mathbf{P}_{\mathrm{r}}$
	$\mathbf{R} \cdot \mathbf{E}_{\mathrm{s}} + \mathbf{R} \cdot \mathbf{P}_{\mathrm{r}} \xrightarrow{k_{\mathrm{r}}} \mathbf{P}_{\mathrm{s}+\mathrm{r}} \lor \mathbf{P}_{\mathrm{s}} + \mathbf{P}_{\mathrm{r}}$
	$\mathbf{R} - \mathbf{P}_{\mathbf{s}} + \mathbf{R} - \mathbf{P}_{\mathbf{r}} \xrightarrow{k_{\mathbf{t}}} \mathbf{P}_{\mathbf{s}+\mathbf{r}} \lor \mathbf{P}_{\mathbf{s}} + \mathbf{P}_{\mathbf{r}}$
	$R-E_s + X \xrightarrow{k_t} P_s \lor P_s + CTA$
	$R-P_s + X \xrightarrow{k_t} P_s \lor P_s + CTA$
	$X + X \xrightarrow{k_t} P_2$

Tabelle 5-11Kinetisches Schema der Ethen-Copolymerisation mit verlangsamtem Wachstum<br/>der nach Übertragung auf den Molmassenregler/Comonomer gebildeten Radikale.

Die für das Modell einer Copolymerisation benötigten Koeffizienten wurden zum größten Teil von Wand bestimmt<sup>[28]</sup> und werden im folgenden kurz beschrieben. Die Copolymerisationsparameter sind mit Hilfe von NMR-Techniken zur Bestimmung der Copolymerzusammensetzung von Wand als  $r_E = 4.47$  und  $r_P = 0.183$  erhalten worden. Der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient  $k_{p,PP}$  wurde unter Zuhilfenahme der von Fischer<sup>[36]</sup> ermittelten Daten zur Anlagerung von Ethen bzw. Propen an ein Methylradikal zu 55 % des Wertes von Ethen abgeschätzt. Aus via MALDI-TOF bzw. GPC bestimmten Molmassenverteilungen wurde die Übertragungskonstante auf das Monomere in der Homopolymerisation von Propen zu  $C_{tr,mon,Propen} = 0.05$  bestimmt. Die Kreuzübertragungskonstante von einem Makroradikal mit einer endständigen Etheneinheit auf ein Propenmolekül,  $C_{tr,mon,EP}$ , wurde von Wand ebenfalls auf 0.05 abgeschätzt. Diese Konstante ist von Mortimer zu 0.0122 bestimmt worden.<sup>[37]</sup> Diese Werte unterscheiden sich um einen Faktor 4, der nahe bei der im Abschnitt 5.3.1.3 gemachten Beobachtung eines Faktors von 3 liegt. Für die Berechnungen wird also der Wert von  $C_{tr,mon,EP} = 0.05$  genutzt. Als letzter Koeffizient muss die Kreuzübertragungskonstante von einem Makroradikal mit endständiger Propeneinheit zum Ethen , $C_{tr,mon,PE}$ , ermittelt werden. Aufgrund der identischen Werte der Übertragungskonstanten für die Übertragung auf das gleiche Molekül ( $C_{tr,mon,Propen}$  und  $C_{tr,mon,EP}$  sind identisch), wird die Übertragungskonstante  $C_{tr,mon,PE}$  mit dem Wert der Übertragungskonstanten zum Monomeren der Ethen-Homopolymerisation abgeschätzt:  $C_{tr,mon,PE} = C_{tr,mon,Ethen}$ . Eine Variation dieses Koeffizienten ergab keinen signifikanten Einfluss auf die Lage der Molmassenverteilung bzw. den Umsatz. Für alle Kettenabbruchsreaktionen wurde wie bei Wand der Wert des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten von Ethen verwendet.

Unter Nutzung des kinetischen Schemas mit den oben aufgeführten Koeffizienten wurden aus den Umsätzen der hergestellten Polymerproben nach der in Abschnitt 5.3.2.3 beschriebenen Vorgehensweise die Verlangsamungsfaktoren für das Wachstum des Propenylradikals bestimmt. Trägt man die so erhaltenen Werte in Form einer Arrheniusauftragung auf, so erhält man die in Abbildung 5-24 dargestellte Grafik. Die Streuung des Messwerte ist etwas größer als diejenige für das Cyclohexenylradikal. Die aus unterschiedlichen Zudosierungen von Propen erhaltenen Werte sind durch verschiedene Symbole gekennzeichnet. Wie beim Cyclohexen zeigt sich hier bei gleicher Temperatur ebenfalls kein Gang der Werte des Verlangsamungsfaktors mit dem Propengehalt in der Reaktionsmischung. Die Aktivierungsenergie ist mit 13.7 kJ·mol<sup>-1</sup> etwas geringer als für das Cyclohexenylradikal, während der präexponentielle Faktor etwa 7 mal größer ist. Demnach reagiert das Propenylradikal schneller als das Cyclohexenylradikal, was mit der größeren Stabilität des Cyclohexenylradikals in Einklang steht. Zusätzlich zu der Ausgleichsgeraden nach Arrhenius sind zwei Geraden eingetragen, die erhalten werden, wenn man den Wert für C<sub>tr,mon,Propen</sub> bzw. C<sub>tr,mon,EP</sub> jeweils um 0.005 (entspricht 10 %) verringert bzw. erhöht.



Abbildung 5-24 Arrheniusauftragung des Verlangsamungsfaktors  $k_{p,X} / k_p$  für die mit Propen hergestellten Polymerproben. Den Proben mit unterschiedlicher Propenzudosierung sind verschiedene Symbole zugeordnet. Die gestrichelte und gepunktete Linie ergeben sich als Arrheniusgerade wenn man Übertragungskonstanten von 0.045 bzw. 0.055 anstatt 0.05 zur Berechnung verwendet.

## 5.3.2.5 Wachstum des 1-Octenylradikals

Da 1-Octen nicht nur als Molmassenregler sondern auch als Comonomer reagiert, wird das bei Propen vorgestellte kinetische Schema verwendet. Für die Auswertung mit Hilfe des kinetischen Schemas für eine Copolymerisation müssen zuerst unbekannte kinetische Koeffizienten ermittelt werden. Die Copolymerisationsparameter sind in Abschnitt 5.3.2.2 mit  $r_{\rm E} = 2.33$  und  $r_{\rm O} = 0.11$  abgeschätzt worden. Es sind keine Koeffizienten der Wachstums- und Abbruchsreaktionen für 1-Octen bekannt. Bei Propen und 1-Octen handelt es sich um 1-Olefine, weshalb die Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten ähnlich sein sollten. Es werden  $k_{\rm t}$  und  $k_{\rm p}$  von Propen auch für die Modellierung der Reaktionen unter Beteiligung von 1-Octen verwendet. Für Propen wurde festgestellt, dass die Übertragungskonstante für die Kreuzübertragung nahezu identisch zum Koeffizienten der Homoübertragung ist. Daher werden für die Konstanten folgende Werte angenommen:  $C_{\rm tr,mon,OE} = C_{\rm tr,mon,Ethen}$  und  $C_{\rm tr,mon,OO} = C_{\rm tr,CTA,1-Octen} = 0.13$ .

Mit den oben angegebenen Daten wurde das in Abschnitt 5.3.2.3 beschriebene Verfahren zur Auswertung der gemessenen Umsätze durchgeführt. Die experimentellen Daten dazu befinden sich im Anhang O. Es erwies sich, dass das Auswerteverfahren für die ermittelten
Umsatzdaten nicht zu einer Bestimmung des Verlangsamungsfaktors genutzt werden konnte. Obwohl der Verlangsamungsfaktor so klein gewählt wurde, dass die intermediär gebildeten Octenylradikale nur noch Abbruchsreaktionen eingingen, war der experimentell bestimmte Umsatz um ca. einen Faktor 3 kleiner als der nach dem obigen Modell berechnete. Eine Erhöhung der Terminierungsrate der Octenylradikale und eine Nichtberücksichtigung des 1-Octens als Comonomer brachten zwar ein Annäherung an den experimentell bestimmten Umsatz, lieferten aber noch immer zu hohe Werte. Es muss daher nach einem weiteren Reaktionskanal gesucht werden, der zu einer Verringerung des Umsatz führt. Diese bisher nicht berücksichtige Reaktion muss sich dadurch auszeichnen, dass sie bei der Polymerisation mit Propen bzw. Cyclohexen nicht oder nur im geringen Maße auftritt.

Ein wesentlicher struktureller Unterschied zwischen 1-Octen und Cyclohexen sowie Propen besteht darin, dass das intermediär entstehende Octenylradikal in der Lage ist, eine Disproportionierungsreaktion unter Abgabe eines Wasserstoffatoms einzugehen. Diese führt zur Ausbildung eines 1,3-Octadiens. Die Entstehung eines konjugierten Octadiens ist dabei thermodynamisch günstiger als die Entstehung zweier endständiger Doppelbindungen, so dass es im Fall einer Disproportionierungsreaktion zur bevorzugten Ausbildung des Octadiens kommen sollte. Dieses kann wiederum als Molmassenregler oder Comonomer wirken. Die Übertragungskonstante als Molmassenregler müsste dabei sogar höher sein als die des 1-Octens, da das gebildete Octadienylradikal durch zwei Doppelbindungen resonanzstabilisiert wird. Die höhere Übertragungskonstante und die bevorzugte Ausbildung des konjugierten Octadiens sind also wesentliche Unterschiede zu Cyclohexen und Propen.

Um zu testen, ob mit den obigen Annahmen eine Berechnung des experimentellen Umsatzes erfolgen kann, wurden folgende Modifikationen an dem in Tabelle 5-11 beschriebenen kinetischen Schema vorgenommen:

- a) Alle Radikal-Radikal-Reaktionen unter Beteilungen des Octenylradikals verlaufen als Disproportionierungsreaktion unter Ausbildung des 1,3-Octadiens
- b) Für die Übertragungskonstante des 1,3-Octadien wird ein um einen Faktor 5 höherer Wert als der von Octen angenommen.

Die mit Hilfe dieses Modells ermittelten Umsätze liegen zwar niedriger als diejenigen, welche mit dem alten Modell berechnet worden sind, sind allerdings immer noch um ca. einen Faktor 2 höher als die experimentell bestimmten Werte. Es muss also ein weiterer noch nicht erfasster Reaktionsweg vorliegen, der einen deutlichen Einfluss auf den Umsatz hat. Momentan liegen keine weiteren Erkenntnisse bezüglich eines solchen Reaktionskanals vor. Da für diese Reaktion jedoch auch Geschwindigkeitskoeffizienten abgeschätzt werden müssten, ergäbe sich automatisch eine starke Abhängigkeit der zu ermittelnden Verlangsamungsfaktoren von diesen abgeschätzten Größen, so dass keine Vergleichbarkeit mehr mit den für Cyclohexen und Propen ermittelten Verlangsamungsfaktoren gegeben ist. Aus diesem Grunde wird auf eine weitergehende Auswertung dieser Problematik verzichtet.

### 5.3.3 Vergleich der Verlangsamungsfaktoren

Zum Vergleich der bestimmten Verlangsamungsfaktoren wurden diese in einer Auftragung zusammengefasst (siehe Abbildung 5-25). Die Datenpunkte für Propen und Cyclohexen sind deutlich unterschieden. Die Werte für Propen sind um ca. einen Faktor 7 größer als die von Cyclohexen. Dies bedeutet, dass das Propenylradikal ca. 7 mal schneller mit Ethen reagiert als das Cyclohexenylradikal. Die Steigungen respektive die Aktivierungsenergien der Ausgleichsgeraden sind andererseits nahezu identisch. Der Unterschied in der Stoßzahl ist plausibel, wenn die Moleküle betrachtet werden. Die Radikalfunktion ist bei dem Propenylradikal aufgrund der Delokalisierung von allen Seiten gleich gut zu erreichen. Bei dem Cyclohexenylradikal wird sie dagegen durch den Ring von einer Seite abgeschirmt. Die Effektivität mit der ein Stoß zur Reaktion führt ist also für das Propenylradikal höher als für das Cyclohexenylradikal, was zu einem höheren Stoßfaktor in der Arrheniusbeziehung führt.

Zur Abschätzung der Fehler des Stoßfaktors und der Aktivierungsenergie sind in Abbildung 5-26 die Fehlerellipsen (joint confidence interval – JCI) aufgetragen. Die etwas größere Streuung der Werte für Propen äußert sich entsprechend in einer ebenfalls größeren Fehlerellipse.



Abbildung 5-25 Arrheniusauftragung der Verlangsamungsfaktoren für Propen und Cyclohexen.



Abbildung 5-26 Konfidenzintervalle für die Aktivierungsenergie und den Stoßfaktor des Verlangsamungsfaktors für Propen bzw. Cyclohexen als Molmassenregler.

Bei allen bisher berechneten Werten ist davon ausgegangen worden, dass sich die Radikalabbruchsreaktionen mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten der Ethen-Homopolymerisation beschreiben lassen. Die intermediär entstehenden Propenyl- bzw. Cyclohexenylradikale sind allerdings viel kleiner als die Makroradikale. Sie sollten daher deutlich beweglicher sein. Da die Terminierungsreaktion eine diffusionskontrollierte Reaktion ist, würde sich die höhere Beweglichkeit in einem größeren Geschwindigkeitskoeffizienten äußern. Zum Abschätzen des Einflusses dieser Annahme wurden die experimentellen Daten erneut ausgewertet. Bei dieser Auswertung wurde für die Radikalreaktion zwischen den kleinen Allylradikalen ein um einen Faktor 10 größerer Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient angenommen. Dieser Wert liegt in der Größenordnung von 10<sup>9</sup> L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> und deckt sich damit mit theoretischen Überlegungen für den Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten eines monomerähnlichen Radikals mit der Kettenlänge 1.<sup>[38,39]</sup> Für die Reaktion eines Allylradikals mit einem Makroradikal wurde das geometrische Mittel zwischen den beiden Koeffizienten, d.h. ein um einen 10<sup>0.5</sup> größerer Geschwindigkeitskoeffizient, angenommen.



Abbildung 5-27 Arrheniusauftragung der Verlangsamungsfaktoren für Propen und Cyclohexen. Die offenen Symbole entsprechen den bereits vorgestellten Ergebnissen. Die geschlossenen Symbole sind unter der Annahme eines größeren Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten der kleinen Allylradikale erhalten worden.

Mit diesen Annahmen erhält man die Abbildung 5-27 in gezeigte Darstellung. Die geschlossenen Symbole entsprechen dabei den neu erhaltenen Werten. Wie erwartet wird der Verlangsamungsfaktor kleiner. Aufgrund der größeren Abbruchswahrscheinlichkeit wird der Umsatz verringert, so dass der Anteil der Umsatzverringerung, der durch das verlangsamte Wachstum der Allylradikale erfolgt, verringert werden kann. Die Erhöhung

der Abbruchswahrscheinlichkeit hat aber keinen Einfluss auf die Bestimmung der Aktivierungsenergie des Verlangsamungsfaktors. Es erfolgt im wesentlichen nur eine Änderung des präexponentiellen Faktors *A* der Arrheniusbeziehung. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Aktivierungsenergien gut bestimmt sind, sich die Vorfaktoren aber in Abhängigkeit von dem Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten der Allylradikale ändern.

In Tabelle 5-12 sind alle bisher bestimmten Arrheniusparameter für die Verlangsamungsfaktoren aufgelistet. Die Aktivierungsenergien sind um 14-15 kJ·mol<sup>-1</sup> größer als die Aktivierungsenergie des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten der Homopolymerisation von Ethen. Von Fischer wurde für die Addition eines Methylradikals an Ethen ein Wert von 30.8 kJ·mol<sup>-1</sup> und für die Addition des tert-Butylradikals an Ethen ein Wert von 33.4 kJ·mol<sup>-1</sup> bestimmt. Diese sind um 15-20 kJ·mol<sup>-1</sup> kleiner als die in dieser Arbeit bestimmten Aktivierungsenergien für die Addition eines Allylradikals an Ethen. Dieser Unterschied kann durch folgende Überlegungen plausibel gemacht werden. Bei der Addition von Ethen an ein Allylradikal muss im Gegensatz zur Addition an ein Alkylradikal zusätzlich die Resonanzstabilisierung des Allylradikals aufgehoben werden. Dies sollte sich in einer höheren Aktivierungsenergie äußern.

		$k_{\mathrm{p,X}} / k_{\mathrm{p}}$		$k_{\mathrm{p,X}}$	
Substanz	Terminierung	A / $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$E_{\rm A}$ / kJ·mol <sup>-1</sup>	A / $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$E_{\rm A}$ / kJ·mol <sup>-1</sup>
Propen	wie Ethen	$0.17 \pm 0.15$	$14 \pm 4$	$0.32 \cdot 10^7$	49
	erhöht	0.55	$14 \pm 4$	$1.03 \cdot 10^{7}$	49
Cyclo- hexen	wie Ethen	$0.039 \pm 0.018$	$15 \pm 3$	$0.73 \cdot 10^{6}$	50
	erhöht	0.12	$16 \pm 4$	$2.26 \cdot 10^{6}$	50

Tabelle 5-12Arrheniusparameter für die Verlangsamungsfaktor  $k_{p,X} / k_p$  und Wachstumsge-<br/>schwindigkeitskoeffizienten  $k_{p,X}$  für die Polymerisation von Ethen mit Propen bzw.<br/>Cyclohexen.

Von Körtvélyesi wurden Aktivierungsenergien für die Addition von Alkyl- und Allylradikalen an Ethen und Methylsubstituierte Ethene mit Hilfe der semiempirischen AM1 Methode berechnet.<sup>[40,41]</sup> Für die Addition eines Methylradikals bzw. eines Ethylradikals an Ethen werden Aktivierungsenergien von 37.3 kJ·mol<sup>-1</sup> bzw. 45.5 kJ·mol<sup>-1</sup> angegeben. Vergleicht man diese mit der experimentell bestimmten Aktivierungsenergie des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten von Ethen von 34.3 kJ·mol<sup>-1</sup>, so sind beide etwas größer. Der Mittelwert von 41.1 kJ·mol<sup>-1</sup> ist um 7.1 kJ·mol<sup>-1</sup> größer als der

experimentell bestimmte. Für die Addition eines Propenylradikals an Ethen wird bei Körtvélvesi ein Wert von 54.6 kJ·mol<sup>-1</sup> angegeben. Dieser stimmt erstaunlich gut mit der in dieser Arbeit ermittelten Aktivierungsenergie von 49 kJ·mol<sup>-1</sup> überein. Er ist um 5.6 kJ·mol<sup>-1</sup> größer als der in dieser Arbeit bestimmte Wert. Diese Abweichung entspricht der gemittelten Abweichung der Aktivierungsenergie etwa von des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten von Ethen, so dass von einer guten Übereinstimmung ausgegangen werden kann.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es gelungen ist, Aktivierungsenergien für das verlangsamte Wachstum der aus zugesetztem Molmassenregler intermediär entstehenden Allylradikale zu bestimmen. Dabei wurde auf bekannte Daten für die Polymerisation zurückgegriffen, wie den Initiatorzerfall, die Initiatoreffektivität und den kinetischen Koeffizienten für Wachstums- und Terminierungsreaktionen. Die Aktivierungsenergien für die Addition der Allylradikale Propenyl und Cyclohexenyl an Ethen sind um ca. 15 kJ·mol<sup>-1</sup> größer als die des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten von Ethen. Die gute Übereinstimmung zu den mit Hilfe semiempirischer Methoden berechneten Aktivierungsenergien von Körtvélyesi ist ein weiteres Indiz dafür, dass die verwendete Messmethodik sinnvolle Werte liefert.

Der im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Verlangsamungsfaktor hängt vom im Modell verwendeten Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten der Allylradikale ab. Ist der Kettenabbruchskoeffizient für die Allylradikale gleich dem der Ethen-Makroradikale, ist der Stoßfaktor kleiner als wenn man für die sehr kleinen Allylradikale einen größeren Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten annimmt. Die Genauigkeit der bestimmten Verlangsamungsfaktoren könnte durch die Kenntnis des Terminierungskoeffizienten bei hohen Drücken und Temperaturen weiter verbessert werden. Die ermittelten Aktivierungsenergien und die relative Reihung der Verlangsamungsfaktoren werden von diesem Effekt jedoch nicht beeinflusst.

# 6. Bestimmung des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_p$ des "Butylacrylat-Dimeren"

Die Struktur des Dimeren von Butylacrylat (BAD) bzw. Butyl- $\alpha$ -(2-Carbobutoxyethyl)acrylat ist in Abbildung 6-1 dargestellt. Diese Substanz ist mit Blick auf die Hochtemperaturpolymerisation von Butylacrylat in zweierlei Hinsicht interessant. Einerseits befindet sich die Radikalfunktion bei einer Polymerisation von BAD immer an einem tertiären Kohlenstoffatom, andererseits ähnelt die Struktur einem stark verkürzten Butylacrylat-Polymeren mit einer endständigen Doppelbindung. Tertiäre Radikale entstehen während der Polymerisation von Butylacrylat durch intra- oder intermolekulare Übertragungsreaktionen und eine endständige Doppelbindung durch anschließende  $\beta$ scission. Eine Untersuchung des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten sollte also hilfreich für die Einschätzung einiger Reaktionen bei der Homopolymerisation von Butylacrylat sein.



Abbildung 6-1 Struktur von BAD (R=Butyl-)

## 6.1 Herstellung von BAD

In einem 500 mL Glaskolben werden unter Stickstoffatmosphäre ca. 100 mL THF und 25 g tri-*n*-Butylphosphin vorgelegt und auf 40 °C erwärmt. Anschließend lässt man unter ständigem Rühren 300 mL Butylacrylat so zutropfen, dass die Temperatur nicht über 45 °C steigt. Nach der Zugabe wird die Reaktionsmischung für weitere 15 h bei 40 °C gerührt. Die Trennung des Dimeren vom Reaktionsgemisch erfolgt durch Destillation (~120 °C, 1 Torr).<sup>[42]</sup> Die Reinheit des so erhaltenen BAD-Monomeren wurde mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR sowie GPC überprüft. Es konnten innerhalb der Messgenauigkeit dieser Methoden keine Verunreinigungen festgestellt werden.

### 6.2 Die PLP-GPC-Methode

Zur Bestimmung des individuellen Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_p$  wird die PLP-GPC-Methode (Pulslaser-Polymerisation - Gel-Permeations-Chromatographie) verwendet. Hierbei wird die Pulslaser-induzierte Polymerisation mit einer GPC-Analyse des polymeren Produkts kombiniert. Diese sich aus den Arbeiten von Genkin und Sokolov<sup>[43]</sup> andeutende und erstmals von Olaj et al.<sup>[44]</sup> verwendete Methode wurde von der IUPAC als Methode der Wahl zur Bestimmung von Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten eingestuft. Sie wurde bereits erfolgreich zur Bestimmung des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten von Styrol und einer großen Anzahl von Acrylaten und Methacrylaten angewendet.<sup>[45,53]</sup> Bei der PLP-GPC-Methode wird die Monomerprobe mit Laserpulsen gleicher Repetitionsrate bestrahlt. Für die entstandenen Polymerradikale besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, mit durch den nachfolgenden Puls gebildeten Primärradikalen zu terminieren. Somit wird ein großer Anteil an Polymermolekülen einer bestimmten (kinetischen) Kettenlänge gebildet, was sich in der Molmassenverteilung (engl.: molecular weight distribution – MWD) wiederspiegelt. Der Geschwindigkeitskoeffizient  $k_p$  berechnet sich nach folgender

Gleichung:

$$L = k_{\rm p} \cdot c_{\rm M} \cdot t \tag{6.1}$$

Dabei ist t die Zeit zwischen zwei Pulsen und L der Polymerisationsgrad, der sich durch Kettenwachstum in der Zeitspanne t ergibt. Der Polymerisationsgrad wird aus der Position des Wendepunktes auf der niedermolekularen Seite der MWD erhalten,<sup>[44]</sup> wobei gilt:  $L = M_{WP}/M_M$  mit der Molmasse  $M_{WP}$  am Wendepunkt und der Monomermolmasse  $M_M$ . Zur Bestimmung von L wird die erste Ableitung der MWD gebildet und der Wendepunkt aus dem ersten Maximum der Ableitung erhalten. Ein Konsistenzkriterium für die Anwendbarkeit der PLP-GPC-Methode ist das Auftreten weiterer Maxima in der ersten Ableitung bei einem Vielfachen i (i = 2,3,...) der kinetischen Kettenlänge L. Diese werden durch Polymerradikale hervorgerufen, die erst bei Auftreffen späterer Lasurpulse bei einem Vielfachen i der Zeit t einem Kettenabbruch unterliegen. Die Existenz solcher Wendepunkte höherer Ordnung ist eine Voraussetzung zur Berechnung verlässlicher Wachstumskoeffizienten. Sie gewährleisten, dass die Struktur der MWD durch die pulsweise Initiierung mit dem Laser bestimmt wird.<sup>[46]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit werden daher nur solche MWDs zur Bestimmung von k<sub>p</sub> Werten verwendet, die mindestens zwei Wendepunkte aufweisen. Von Olaj wird  $k_p$  mit dem Wendepunkt korreliert, für sehr hohe Terminierungsgeschwindigkeit wird auch vorgeschlagen, den  $k_p$ -Wert aus dem Maximum der MWD zu bestimmen.<sup>[47]</sup> Modellierungen zur genauen Untersuchung der bei dieser Methode auftretenden Fehlerquellen finden sich in der Literatur.<sup>[11,48]</sup>

#### 6.2.1 Bestimmung absoluter Molmassen

Zur Bestimmung von  $k_p$  mittels der PLP-GPC-Methode ist es erforderlich, die absoluten Molmassenverteilungen zu kennen.

Die verwendete GPC-Anlage (Abschnitt 3.2.4.4) besitzt einen RI-Detektor (engl.: refractive index – Brechungsindex) zur Bestimmung der Molmassenverteilung. Zur Kalibrierung der GPC-Säulen werden Polystyrol- bzw. Polymethylmethacrylat-Standards (PSS Mainz) niedriger Polydispersität eingesetzt und die Molmasse wird mit dem Retentionsvolumen korreliert. Aus dem Chromatogramm einer unbekannten Testsubstanz kann man durch Aufteilung der Fläche unter der Kurve und Übertragung der Retentionsvolumina der einzelnen Fraktionen auf die Kalibrierkurve die Molmassenverteilung der unbekannten Probe erhalten.

Dabei ist jedoch zu beachten, dass diese Technik nur relative Molmassen liefern kann, da die verwendeten Kalibrierstandards nicht die gleichen Eigenschaften besitzen wie die unbekannte Testsubstanz. Die Problematik ist darauf zurückzuführen, dass die GPC eine Größenausschlusschromatographie ist und die Polymere somit nach ihrer Größe (genauer: nach ihrem hydrodynamischen Volumen) und nicht nach ihrer Molmasse getrennt werden. Das Molekülvolumen eines Polymers in Lösung hängt von der chemischen Konstitution, dem Aufbau (linear, verzweigt) und der Konzentration ab. Daher können Polymere trotz identischer Molmassen bei unterschiedlichen Retentionsvolumina eluiert werden, was dann zur Verfälschung der Molmasse führt.

Um absolute Molmassen zu erhalten, kann man entweder für jede zu untersuchende Substanz eine Kalibrierkurve erstellen, was allerdings voraussetzt, dass Polymerstandards für die Kalibrierung erhältlich sind, oder man kann mittels der sogenannten universellen Kalibrierung Molmassen berechnen. Letztere nutzt die Proportionalität zwischen dem hydrodynamischen Volumen, nach dem die GPC trennt, und dem Produkt aus der Molmasse *M* und der intrinsischen Viskosität [ $\eta$ ] des Polymeren.<sup>[49]</sup> Bei der Untersuchung zweier verschiedener Polymere gleichen hydrodynamischen Volumens gilt somit:

$$M_1 \cdot [\eta_1] = M_2 \cdot [\eta_2] \tag{6.2}$$

Unter Verwendung der Mark-Houwink-Gleichung mit den Koeffizienten K und  $\alpha$ :

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha} \tag{6.3}$$

erhält man die Gleichung für die universelle Kalibrierung:

$$\log\left(M_{2}\right) = \frac{1}{1+\alpha_{2}} \cdot \log\left(\frac{K_{1}}{K_{2}}\right) + \frac{1+\alpha_{1}}{1+\alpha_{2}} \cdot \log\left(M_{1}\right)$$
(6.4)

Der Index 1 bezieht sich dabei auf den Polymerstandard mit schmaler Molmassenverteilung. Index 2 bezieht sich auf das zu untersuchende Polymer. Sind also die Mark-Houwink-Koeffizienten des Polymeren bekannt, kann bei Gültigkeit der universellen Kalibrierung die absolute Molmasse bestimmt werden.

Zur direkten Bestimmung von absoluten Molmassen mittels der GPC-Technik ist der Einsatz von Lichtstreu- und Viskositätsdetektoren in Kombination mit einem Konzentrationsdetektor (RI oder UV) nötig. Ein Einsatz dieser Detektoren liefert zusätzlich Strukturinformationen über das Polymer und ermöglicht die Bestimmung von Mark-Houwink-Koeffizienten.

### 6.2.2 Bestimmung der Mark-Houwink-Koeffizienten von BAD

Zur Bestimmung des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten des Dimeren von Butylacrylat ist die Kenntnis der Mark-Houwink-Koeffizienten notwendig. Hierzu ist eine Messmethodik nötig, mit der sich absolute Molmassen bestimmen lassen. Aus diesen lassen sich durch einen Vergleich der absoluten Molmassen mit den mittels des RI-Detektors bestimmten Molmassen die Mark-Houwink-Koeffizienten ermitteln. Eine zur Bestimmung absoluter Molmassen geeignete Methode ist die MALDI-TOF (Matrix assisted laser desorption ionization – time of flight).

Zur Herstellung eines Polymeren, welches zur Bestimmung der Mark-Houwink-Koeffizienten geeignet ist, wurde ein PLP-Experiment durchgeführt, bei dem die Zeit zwischen zwei Laserpulsen mit 99 Sekunden so groß gewählt wurde, dass es nicht zu der Ausbildung der charakteristischen PLP-Struktur in der Molmassenverteilung kam. Diese Probe wurde an der Technischen Universität Eindhoven mittels einer präperativen GPC-Anlage in 28 Fraktionen unterteilt. Von jeder zweiten Fraktion wurde eine MALDI-TOF Analyse des Polymeren durchgeführt. Man erhält eine Zahlenverteilung der Molmassen des Polymeren (s. Abbildung 6-2), die in die logarithmisch gewichtete Massenverteilung überführt wird. Von dieser wird das jeweilige Maximum bestimmt.

Anschließend wurden die Proben auf der in Abschnitt 3.2.4.4 beschriebenen GPC-Anlage vermessen. Aus den erhaltenen Retentionsvolumina an den jeweiligen Maxima der Polymerfraktionen lässt sich eine Kalibrierkurve für die GPC-Anlage erstellen, die zur Auswertung der PLP-GPC-Experimente genutzt werden kann. Die mit der GPC bestimmten Retentionsvolumina der Peakmaxima der einzelnen Fraktionen sind zusammen

mit den jeweiligen absoluten Molmassen und den unter der Annahme des Polymeren als Polystyrol bestimmten Molmassen im Anhang B Tabelle 8-2 aufgelistet.



Abbildung 6-2 Mittels MALDI-TOF bestimmte Molmassenverteilung der Fraktion 10.

Mit Hilfe der Gleichung für die universelle Kalibrierung können für spätere Auswertungen die Mark-Houwink-Koeffizienten bestimmt werden. Dazu wird Gleichung (6.2) mit Hilfe von Gleichung (6.3) umgeschrieben:

$$\underbrace{\ln\left(K_{1}\right)+\left(1+\alpha_{1}\right)\cdot\ln\left(M_{1}\right)}_{\text{PS-Daten}}=\ln\left(K_{2}\right)+\left(1+\alpha_{2}\right)\cdot\ln\left(M_{2}\right)$$
(6.5)

Unter der Annahme, dass es sich bei dem untersuchten Polymeren um Polystyrol handelt, lässt sich das hydrodynamische Volumen des Polymeren mit der Molmasse des Peakmaximums der einzelnen Fraktionen berechnen (linke Seite der Gleichung (6.5)). Mit der aus den MALDI-TOF Experimenten bekannten absoluten Molmasse  $M_2$  des Peakmaximums lassen sich die Mark-Houwink-Koeffizienten K und  $\alpha$  für BAD (Index 2) bestimmen (siehe Abbildung 6-3). Neben der Auftragung zur Ermittlung der Mark-Houwink-Koeffizienten für BAD ist in Abbildung 6-3 auch das zugehörige 95 %ige Konfidenzintervall für K und  $\alpha$  dargestellt.



Abbildung 6-3 Auftragung zur Bestimmung der Mark-Houwink-Koeffizienten für BAD mit Hilfe der Beziehung für die universelle Kalibrierung für Molmassen zwischen 1100 und 32000 g·mol<sup>-1</sup>. Eingebettet ist das 95%ige Konfidenzintervall für K und α.

Die erhaltenen Koeffizienten sind zusammen mit den Koeffizienten des Dimeren von Methylacrylat (MAD), sowie für die Methyl- und Butyl-(meth)acrylate in Tabelle 6-1 aufgelistet.

Substanz		x K/mL·g	g <sup>-1</sup> Quelle
MA	AD 0.3	82 0.0028	[50]
BA	AD 0.6	0.0187	diese Arbeit
М	A 0.6	0.0168	[51]
B	A 0.	.7 0.0122	[52]
MN	4A 0.7	0.00944	4 [53]
BN	1A 0.6	0.0148	[53]

Tabelle 6-1Mark-Houwink-Koeffizienten K und  $\alpha$  für verschiedene Methyl- und Butyl-<br/>(meth)acrylate in THF.

Da die Mark-Houwink-Koeffizienten immer als Paar bestimmt werden, können gegebenenfalls auch unterschiedliche Koeffizientenpaare das Verhalten der intrinsischen Viskosität in einem gegebenen Molmassenbereich gleichermaßen gut beschreiben. Um also die Qualität der bestimmten zu bewerten, sollte der Vergleich über die intrinsischen Viskositäten [ $\eta$ ] erfolgen. Die mit den Mark-Houwink-Koeffizienten aus Tabelle 6-1 berechneten intrinsischen Viskositäten verschiedener Polymere sind für Molmassen bis

 $10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  in Abbildung 6-4 dargestellt. Es zeigt sich, dass die intrinsischen Viskositäten von Monomeren mit einer Butylestergruppe meist kleiner sind als die des jeweiligen Methyl-Analogons. Nur bei Methyl- und Butylacrylatdimeren ist die berechnete intrinsische Viskosität unterhalb von 20 000 g·mol<sup>-1</sup> für MAD kleiner als für BAD. Dies wird wahrscheinlich daran liegen, dass die Mark-Houwink-Koeffizienten für BAD im Bereich von 11 000 – 32 000 g·mol<sup>-1</sup>, die für MAD dagegen im Bereich von 32 000 – 2 000 000 g·mol<sup>-1</sup> bestimmt wurden. Im überlappenden Bereich ist der gleiche Gang festzustellen ([ $\eta$ ]<sub>Methyl</sub> > [ $\eta$ ]<sub>Butyl</sub>) wie bei den anderen (Meth)Acrylaten, so dass eine korrekte Bestimmung angenommen werden kann. Beachtenswert ist auch der Unterschied in der intrinsischen Viskosität zwischen BA und BAD, der auch zwischen MA und MAD vorhanden ist. Das Polymere aus einem Acrylatdimeren kann also nicht wie das aus Acrylat-Monomeren behandelt werden, da die Monomereinheit der Polymerkette im Falle des Dimeren eine sehr kurze Verzweigung trägt.



Abbildung 6-4 Vergleich der intrinsischen Viskositäten  $[\eta]$  verschiedener (Meth)Acrylate bei gleichen Molmassen. Offene Symbole kennzeichnen eine Methyl- und geschlossene eine Butylestergruppe. Im unteren Bereich ist die Abweichung der jeweiligen intrinsischen Viskosität bezogen auf die des BAD dargestellt.

### 6.2.3 Bestimmung des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{\rm p}$

Im folgenden werden zur Bestimmung der Molmassenverteilungen (MWD) die im Abschnitt 6.2.2 bestimmten Mark-Houwink-Koeffizienten genutzt. Die MWD eines in einem PLP-Experiment bei 30 °C und einer Laserpulsfolgerate von 1 Hz hergestellten Polymeren ist als durchgezogene Linie in Abbildung 6-5 dargestellt. Die gepunktete Linie beschreibt die erste Ableitung der MWD. Die beiden Wendepunkte *L1* und *L2* sind deutlich sichtbar als Maximum in der Ableitung bei  $\log M = 4.10$  bzw. 4.41 zu sehen. Andeutungsweise ist ein dritter Wendepunkt bei  $\log M = 4.65$  zu erkennen, der allerdings kein ausgeprägtes Maximum in der ersten Ableitung aufweist.



Abbildung 6-5 MWD (durchgezogene Linie) eines bei 30 °C und 1 Hz hergestellten BAD-Polymeren mit zugehöriger erster Ableitung (gepunktete Linie).

Mittels der Wendepunkte lässt sich über die Beziehung (6.1) der zugehörige Wert des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten berechnen. Die erhaltenen Werte sind zusammen mit den zugehörigen experimentellen Bedingungen in Tabelle 8-3 im Anhang B aufgelistet. Die zur Auswertung der PLP-Experimente nach Gleichung (6.1) benötigte Konzentration des Monomeren, wird aus der Monomerdichte bestimmt. Die Dichte wurde mit der in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Apparatur im Bereich von 20-70 °C bestimmt und lässt sich mit folgender Beziehung beschreiben:

$$\rho / \text{g·mL}^{-1} = 0.99966 - 0.001096 \cdot T / ^{\circ}\text{C}$$

Verwendet man nur die Experimente mit mindestens zwei das Konsistenzkriterium erfüllenden Wendepunkten, so erhält man die in Abbildung 6-6 gezeigte Darstellung in Form einer Arrheniusauftragung. Gleiche Symbole deuten auf Werte bei gleicher Laserpulsfolgerate hin. Es ist für keine Laserpulsfolgerate ein signifikantes Abweichen von der die Gesamtheit aller Werte beschreibenden durchgezogenen Linie zu erkennen. Die beiden anderen Linien beschreiben den Verlauf für das Methylacrylat-Dimer. Die gepunktete Linie beruht auf Messungen mit der PLP-GPC Methode<sup>[50]</sup> die gestrichpunktete Linie auf ESR-Messungen.<sup>[59]</sup>

Im Vergleich ist der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient  $k_p$  für BAD größer als für MAD und weist eine etwas größere Aktivierungsenergie auf. Die einzelnen Daten sind zusammen mit den Werten für die Methyl- und Butyl-(Meth)acrylate in Tabelle 6-2 zusammengefasst.



Abbildung 6-6 Arrheniusauftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Stoßfaktors für den Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k<sub>p</sub> von BAD. Die Messwerte sind nach der eingesetzten Pulsfolgerate unterschieden, die durchgezogene Linie gibt die Ausgleichsgerade über alle Messwerte wieder. Zum Vergleich ist die Temperaturabhängigkeit von k<sub>p</sub> des Analogons MAD eingezeichnet (punktiert: PLP-GPC, strichpunktiert: ESR)

Vergleicht man die Monomere, deren Strukturen in Abbildung 6-7 dargestellt sind, bezüglich der Unterschiede in der Estergruppe, so sind für die Butylester-Monomere die Stoßfaktoren deutlich größer als für die Methylester-Monomere, die Aktivierungsenergien aber nur geringfügig größer.

Substanz	$A / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{\rm A}$ / kJ·mol <sup>-1</sup>	Quelle
MA	$6.9 \cdot 10^{6}$	15.7	[54]
BA	$1.8 \cdot 10^{7}$	17.4	[55,56]
MMA	$2.7 \cdot 10^{6}$	22.4	[57]
BMA	$3.8 \cdot 10^{6}$	22.9	[53]
DMI	$2.15 \cdot 10^5$	24.9	[58]
MAD	$1.3 \cdot 10^{6}$	29.5	PLP,[50]
MAD	$3.4 \cdot 10^{6}$	33.6	ESR, [59]
BAD	$9.2 \cdot 10^{6}$	33.8	diese Arbeit

Tabelle 6-2Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien für BAD, MAD sowie Methyl- und Butyl-<br/>(Meth)Acrylat und DMI.

Die Aktivierungsenergien nehmen von den Acrylaten über die Methacrylate bis zu den Acrylat-Dimeren von ca. 15 auf  $34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  zu. Bei den Stoßfaktoren ist kein systematischer Trend zu beobachten. Betrachtet man die Methylester-Monomere, so nimmt der Stoßfaktor mit zunehmender Monomergröße ab. Dieses ist bei den Butylester-Monomeren nicht zu beobachten. Nimmt man allerdings die Daten für den Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten für MAD, die mittels ESR Messungen bestimmt wurden,<sup>[59]</sup> so zeigen diese ein ähnliches Verhalten bezügliche des Stoßfaktors wie die Daten für die Butylester-Monomere. Des Weiteren ist zu beachten, dass zur Bestimmung der  $k_p$ -Werte von Tanaka et al.<sup>[50]</sup> Mark-Houwink-Koeffizienten genutzt wurden, die für größere Molmassen bestimmt wurden als in den PLP-Experimenten erzeugt wurden.



Abbildung 6-7 Allgemeine Strukturformeln für Acrylate, Methacrylate und Acrylat-Dimere.

Zur Abschätzung, ob die Änderung der Stoßfaktorenreihenfolge ein Effekt der Estergruppierung ist oder noch innerhalb der experimentellen Unsicherheit liegt, betrachtet man die extremalen Werte, die innerhalb eines Konfidenzintervalls (joint confidence

intervals - JCI) von 95 % liegen. Das JCI der Aktivierungsparameter  $E_A$  und A für BAD ist in Abbildung 6-8 dargestellt.



Abbildung 6-8 95 %iges Konfidenzintervall der Aktivierungsenergie und des Stoßfaktors des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k<sub>p</sub> des BAD im Bereich von 20-90 °C.

Substanz	$E_{\rm A}$ / kJ·mol <sup>-1</sup>			$A / L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$		
	min	mittel	max	min	mittel	max
BAD	31.1	33.8	36.2	$3.3 \cdot 10^{6}$	$9.2 \cdot 10^{6}$	$2.2 \cdot 10^{7}$
MAD	27.6	29.5	36.3	$6.3 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^{6}$	$1.6 \cdot 10^7$

Die aus dieser Abbildung und Literatur [50] entnommenen Grenzwerte sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 6-3 Äußere und zentrale Wertepaare des Konfidenzintervalls für die Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten für MAD und BAD.

Vergleicht man die aus den Grenzen der Konfidenzintervalle berechneten Stoßfaktoren mit den der jeweiligen Methacrylate, so befinden sich diese innerhalb der Grenzen. Es kann somit nicht abschließend geklärt werden, ob die Änderung der Reihenfolge der Werte für die Stoßfaktoren innerhalb der Monomere mit gleicher Estergruppe einen realen Effekt darstellt.

In Tabelle 6-4 sind die Absolutwerte der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten bei 25 °C und Normaldruck sowie das Verhältnis der Werte zwischen den Methyl- und Butyl-Monomeren angegeben. Es zeigt sich, das die Monomere mit einer Butylgruppe wie erwartet einen größeren Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten aufweisen als die entsprechenden Monomere mit einer Methylgruppe. Betrachtet man das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten so liegt dieses für alle mit Hilfe der PLP-Methode bestimmten Werte im Bereich zwischen 1.15 bei den Dimeren und 1.31 bei den Acrylaten. Einzig das Verhältnis der Koeffizienten für die Dimere aus ESR-Daten für das MAD und den in dieser Arbeit erhaltenen Daten für das BAD weicht mit einem Wert von 2.50 deutlich ab. Dies könnte darauf hindeuten, dass der von Kobatabe und Yamada bestimmte Wert zu klein ist. Allerdings stimmt die aus den ESR-Messungen erhaltene Aktivierungsenergie gut mit der für BAD erhaltenen überein, so dass die Abweichung dem Stoßfaktor zuzuordnen ist.

Substanz	$k_{\rm p}$ (25°C) / L·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	$k_{\rm p}$ (Butyl-) / $k_{\rm p}$ (Methyl-)	Quelle
MA	12256	1.31	[54]
BA	16104		[55,56]
MMA	321	1.15	[57]
BMA	370		[53]
DMI	9.34		[58]
MAD	8.83	1.25	PLP,[50]
MAD	4.42	2.50	ESR,[59]
BAD	11.0		diese Arbeit

Tabelle 6-4Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizientenbei25 °CundderenjeweiligenVerhältnisse zwischen Methyl- und Butylester für BAD, MAD sowie Methyl- undButyl-(Meth)Acrylat und DMI

# 7. Hochtemperatur-Lösungspolymerisation von *n*-Butylacrylat

Acrylat-Polymerisationen sind aufgrund ihrer technischen Bedeutung in einer Vielzahl von Experimenten untersucht worden. Insbesondere das Kettenwachstum kann als sehr gut untersucht angesehen werden. Bei den Untersuchungen mit Hilfe der PLP-GPC-Technik treten bei Temperaturen größer als 25 °C aber Abweichungen in der ansonsten robusten arbeitenden Methode auf. Diese Abweichungen können nicht mehr auf Basis eines einfachen kinetischen Schemas bestehend aus Initiierung, Kettenwachstum, -abbruch und Transferreaktion zum Monomeren erklärt werden. Dieser von Lyons et al.<sup>[56]</sup>

Von Busch und Wahl wurde erhöhter Transfer zum Monomer vorgeschlagen, der durch Unreinheiten verursacht werden könnte.<sup>[60]</sup> Nach dem Bekannt werden erster Resultate über Verzweigungen in Acrylat-Polymeren<sup>[61]</sup> wurde ein potenziell verlangsamtes Wachstum (Retardation) der intermediär entstehenden tertiären Makroradikale postuliert.<sup>[62]</sup> Jedoch ließen sich weder die unter diesen Gegebenheiten anzunehmenden Koeffizienten für den Transfer zum Monomer noch das Ausmaß der Retardation mit Literaturdaten aus anderen Experimenten zur Bestimmung des Transfers<sup>[63,64]</sup> oder abinitio Rechnungen zu Radikalreaktivitäten<sup>[65]</sup> in Einklang bringen.

Schon in den 70er Jahren wurde von Scott und Senogles über die Möglichkeit der intramolekularen Übertragung (Backbiting) spekuliert, um experimentelle Abhängigkeiten zwischen der Polymerisationsrate und der Monomerkonzentration zu erklären.<sup>[66]</sup> Sie konnten allerdings keinen endgültigen experimentellen Beweis für ihre Vermutung aufzeigen. Von Yamada et al. wurde das bei der Übertragung zum Polymeren entstehende tertiäre oder mid-chain Radikal erstmals mit Hilfe der ESR-Spektroskopie nachgewiesen.<sup>[67,68]</sup> Von Willemse et al. wurde ebenfalls mit Hilfe von ESR-Untersuchungen der Anteil der mid-chain Radikale an der Gesamtradikalkonzentration im Betreich von –50 bis 80 °C bestimmt.<sup>[69]</sup> Bei 80 °C beträgt dieser schon mehr als 90 %, was auf einen erheblichen Anteil an Übertragungsreaktionen zum Polymeren (intra- oder intermolekular) hindeutet.

Arzamendi et al.<sup>[70]</sup> konnten im Bereich von –40 bis 40 °C zeigen, dass sich mit intramolekularer Übertragung und anschließendem verlangsamten Wachstum der entstehenden tertiären Radikale das Verschwinden der PLP-Struktur bei höheren Temperaturen beschreiben lässt. Für die Berechnungen nutzten sie dabei Koeffizienten, die von Plessis et al.<sup>[82]</sup> mit Hilfe von Monte-Carlo Simulationen aus experimentellen Ergebnissen von Emulsionspolymerisationen bestimmt wurden. Das genutzte Modell gibt allerdings experimentelle Befunde bei noch höheren Temperaturen nicht vollständig wieder.

Erst eine sehr viel detailliertere Analytik ergab weitere Hinweise auf mögliche Reaktionswege. Hutchinson stellte Ergebnisse aus Elektrospray-massenspektrometrischen Untersuchungen vor, in denen er Endgruppen im Polymeren nachwies, welche aus  $\beta$ -scission Reaktionen stammen und auf eine erhebliche Häufigkeit hindeuten.<sup>[71]</sup>

Ausgehend von diesen Beobachtungen wurde für die vorliegende Arbeit der im folgenden beschriebene Mechanismus zugrunde gelegt. Er lehnt sich an denjenigen für die radikalische Polymerisation von Ethen an, der als gut bekannt und untersucht gelten kann.<sup>[72,73]</sup> Die intramolekulare Übertragung auf das Polymere, das sogenannte Backbiting, ist mit den möglichen Folgereaktionen in Abbildung 7-1 dargestellt.



Abbildung 7-1 Reaktionsmechanismus der intramolekularen Übertragung zum Polymeren (Backbiting) mit anschließender Wachstumsreaktion oder  $\beta$ -scission.

Das nach der intramolekularen Übertragung über einen sechsgliedrigen Übergangszustand entstandene tertiäre Radikal (mid-chain radical) besitzt drei Möglichkeiten der Weiterreaktion. Einerseits kann es durch Anlagerung weiterer Monomereinheiten zur Ausbildung einer Kurzkettenverzweigung (SCB) und damit einher gehend eines quartären Kohlenstoffatoms kommen (1). Andererseits besteht die Möglichkeit einer  $\beta$ -scission. Diese kann dahin gehend unterschieden werden, ob sie entgegen oder in Richtung des vorherigen Makroradikalkettenendes verläuft. Im ersten Fall entsteht ein Dimerradikal und eine entsprechend verkürzte Polymerkette (**3**). Im zweiten Fall wird ein Trimer von BA und ein um drei Monomereinheiten verkürztes Makroradikal gebildet (**2**). Dabei besitzen die gebildeten Moleküle ohne Radikalfunktion jeweils eine endständige Doppelbindung. Da sich die beiden jeweils entstehenden Radikale erst ab dem dritten C-Atom bezüglich der Radikalfunktion unterscheiden, wird vorerst angenommen, dass die  $\beta$ -scission mit gleicher Wahrscheinlichkeit in beide Richtungen verläuft. Als weitere Reaktion ist der in Abbildung 7-1 nicht gezeigte Kettenabbruch mit anderen (Makro)Radikalen zu nennen.

Tritt die Reaktionssequenz Backbiting mit anschließender β-scission so häufig auf, dass die Menge des Trimeren analytisch ermittelbar ist, so kann dies zur Bestimmung der entsprechenden Koeffizienten dienen. Beide Reaktionstypen – insbesondere die β-scission –werden mit zunehmender Temperatur immer wahrscheinlicher. Wählt man die Temperaturen hoch genug, sollte die Menge des Trimeren für analytische Zwecke ausreichend hoch sein. In Abbildung 7-2 sind die Molmassenverteilungen von vier bei 350 bar und Temperaturen zwischen 170 und 240 °C hergestellten Polymerproben dargestellt. Der Pfeil kennzeichnet die Position des Trimeren. Man erkennt eindeutig, dass die Höhe des Trimerpeaks und damit die Menge des Trimeren mit zunehmender Synthesetemperatur ansteigt. Bei dem bei kleineren Molmassen liegenden Peak, der dem Dimeren zugeordnet werden kann, ist dagegen kein eindeutiger Gang mit der Temperatur festzustellen. Bei den weiteren Peaks bei zunehmender Molmasse handelt es sich um die jeweils nächstgrößeren Oligomere (Tetramer, Pentamer usw.).



Abbildung 7-2 Molmassenverteilungen der bei 350 bar und unterschiedlichen Temperaturen hergestellten BA-Homopolymere. Der Pfeil kennzeichnet die Position des Trimeren.

Die für die intramolekulare Übertragung vorgestellte Reaktionssequenz gilt analog auch für die intermolekulare Übertragung auf das Polymere. Der entsprechende Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 7-3 dargestellt. Der wesentliche Unterschied zur intramolekularen Übertragung ist, dass die Position des gebildeten tertiären Radikals aufgrund des Bildungsprozesses nicht festgelegt ist. Es kann sich also an einer beliebigen Monomereinheit der Polymerkette befinden. Die anschließende Anlagerung weiterer Monomereinheiten führt so nicht mehr zu einer Kurzkettenverzweigung, sondern zu einer Verzweigung beliebiger Länge, d.h. einer Langkettenverzweigung. Da die Position des mid-chain Radikals nicht festgelegt ist, können bei einer anschließenden  $\beta$ -scission Bruchstücke beliebiger Länge entstehen, wobei das Molekül ohne Radikalfunktion wieder eine endständige Doppelbindung aufweist. Da sich die beiden Reaktionskanäle für die  $\beta$ -scission analytisch nicht unterscheiden lassen – den Produkten lässt sich nicht entnehmen, ob sich R oder R' "rechts" des mid-chain Radikals befunden hat – werden sie für die Simulationen zu einem Reaktionsschritt  $R_{stert} = \frac{k_{\beta}}{-p} + RA_{s-r}$  zusammengefasst.



Abbildung 7-3 Reaktionsmechanismus der intermolekularen Übertragung zum Polymeren mit anschließender Wachstumsreaktion oder  $\beta$ -scission.

Da die Unterscheidung bei der intramolekularen Übertragung aber möglich ist und man aufgrund der annähernd identischen Radikalstrukturen annehmen kann, dass die  $\beta$ -scission für beide mid-chain Radikale gleich wahrscheinlich ist, werden die bei der intramolekularen Übertragung getrennt formulierten Reaktionskanäle für die Simulationen mit jeweils <sup>1</sup>/<sub>2</sub>  $k_{\beta}$  angenommen.

Alle Reaktionsschritte des für die Simulationen genutzten kinetischen Schemas sind in Tabelle 7-1 zusammengefasst, schon bekannte Geschwindigkeitskoeffizienten befinden sich im Anhang K. *Trimer*, *SCB*, *LCB* und *TDB* bezeichnen Zähler für die Entstehung von Trimeren, Kurz- bzw. Langkettenverzweigungen und endständigen Doppelbindungen (*TDB*). Da der Kettenabbruch eine diffusionskontrollierte Reaktion ist, wurde näherungsweise für den kinetischen Koeffizienten des Kettenabbruchs der mid-chain Radikale der gleiche Koeffizient wie für BA-Radikale angenommen. Betrachtet man den Kettenabbruch genauer, so kommt es im Fall des Abbruchs via Kombination mit Beteiligung eines mid-chain Radikals ebenfalls zur Ausbildung eines quartären Kohlenstoffatoms, im Falle von zwei beteiligten mid-chain Radikalen zur Ausbildung zweier quartärer Kohlenstoffatome, die durch die <sup>13</sup>C-NMR-Spekrometrie als LCBs detektiert werden. Da die meisten Polymerketten aber durch Transfer- oder β-scission-

Reaktionen beendet werden, ist dieser Beitrag relativ klein, der Vollständigkeit halber aber mit aufgeführt. Der Anteil der quartären Kohlenstoffatome aus Kettenabbrüchen liegt bei der niedrigsten untersuchten Temperatur von 170 °C bei 0.3 % und bei der höchsten von 240 °C bei 0.5 %. Da die Ausbildung nur im Falle eines Kettenabbruchs über Kombination nicht aber über Disproportionierung erfolgt, kann dazu in Predici nicht auf die bei den Reaktionsschritten angebotenen Zähler zurückgegriffen werden. Die Zähler müssen als eigenständige Differentialgleichungen explizit definiert werden.

Bei jeder  $\beta$ -scission-Reaktion entsteht eine endständige Doppelbindung (als Trimer bzw. TDB in Tabelle 7-1). Diese können prinzipiell wieder an der Polymerisation teilnehmen, so dass mit einem Wachstumsschritt gleich ein vollständige Polymerkette in das Polymere eingebaut würde und gleichzeitig der detektierbare Anteile an TDB kleiner würde. Um die Relevanz dieser Reaktionsmöglichkeit abzuschätzen, werden die Wahrscheinlichkeiten der reaktion eines Makroradikals betrachtet. Dieses hat unter Vernachlässigung des Backbitings und der Übertragung zum Monomeren bzw. Toluol drei Möglichkeiten: (1) Anlagerung eines Monomeren, (2) intermolekulare Übertragung zum Polymeren (3) Anlagerung eines Polymeren mit endständiger Doppelbindung. Für die Berechnung der Wahrscheinlichkeiten werden Geschwindigkeitskoeffizienten und die Konzentration der beteiligten Spezies benötigt. Hierzu wird auf Koeffizienten des im Abschnitt 7.5.3.4 vorgestellten kombinierten Modells zurückgegriffen. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Anlagerung eines Polymeren mit endständiger Doppelbindung wurde mit dem Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten des Butylacrylat-Dimeren abgeschätzt (siehe Abschnitt 6.2.3), da das BAD dem kleinsten möglichen Polymeren mit einer endständigen Doppelbindung entspricht. Mit diesen Koeffizienten berechnet sich die Wahrscheinlichkeit für die Anlagerung eines Polymeren mit endständiger Doppelbindung bei der niedrigsten untersuchten Temperatur zu  $2 \cdot 10^{-5}$  und bei der höchsten Temperatur zu kleiner als  $9 \cdot 10^{-4}$ . Die nächstgrößere Reaktionswahrscheinlichkeit (der Übertragung zum Polymeren) ist um einen Faktor 80-100 größer. Demnach wird Reaktionsmöglichkeit der Reaktion mit endständigen Dppelbindungen im Polymeren bei der Aufstellung des kinetischen Schemas vernachlässigt.

Initiierung	$\mathbf{I}_2 \xrightarrow{k_{\mathrm{d}}} 2 \cdot f \cdot \mathbf{I}^*$
	$\mathbf{I}^* + \mathbf{A} \xrightarrow{k_p} \mathbf{R}_1$
Wachstum	$R_s + A \xrightarrow{k_p} RA_{s+1}$
Transfer zum Monomer	$RA_s + A \xrightarrow{k_{tr,mon}} P_s + RA_1$
Transfer zum Lösungsmittel	$RA_s + LSM \xrightarrow{k_{tr,LSM}} P_s + RA_1$

Backbiting	$RA_s \xrightarrow{k_{bb}} RA_{s,tert,bb}$
	$R_{s,tert,bb} + A \xrightarrow{k_{p,tert}} RA_{s+1} + SCB$
	$\mathbf{R}_{s,tert,bb} \xrightarrow{\frac{1}{2}k_{\beta}} \mathbf{RA}_{s-3} + Trimer$
	$\mathbf{R}_{s,tert,bb} \xrightarrow{\frac{1}{2}k_{\beta}} \mathbf{P}_{s-2} + \mathbf{R}\mathbf{A}_{2} + TDB$
Transfer zum Polymer	$RA_s + P_r \xrightarrow{r \cdot k_{tr-pol}} P_s + RA_{r,tert}$
	$\mathbf{R}_{\mathrm{s,tert}} + \mathbf{A} \xrightarrow{k_{\mathrm{p,tert}}} \mathbf{R} \mathbf{A}_{\mathrm{s+1}} + LCB$
	$R_{s,tert} \xrightarrow{k_{\beta}} P_r + RA_{s-r} + TDB$
Terminierung	$RA_{s} + RA_{r} \xrightarrow{k_{t}} P_{s} + P_{r} \lor P_{s+r}$
	$RA_{s,tert} + RA_{r,tert} \xrightarrow{k_t} P_s + P_r \vee P_{s+r} + 2LCB$
	$RA_{s,tert,bb} + RA_{r,tert,bb} \xrightarrow{k_t} P_s + P_r \lor P_{s+r} + 2LCB$
	$\mathbf{RA}_{s} + \mathbf{RA}_{r,tert} \xrightarrow{k_{t}} \mathbf{P}_{s} + \mathbf{P}_{r} \vee \mathbf{P}_{s+r} + LCB$
	$RA_{s} + RA_{r,tert,bb} \xrightarrow{k_{t}} P_{s} + P_{r} \vee P_{s+r} + LCB$
	$RA_{s,tert} + RA_{r,tert,bb} \xrightarrow{k_r} P_s + P_r \lor P_{s+r} + LCB$



Von diesem Reaktionsschema leiten sich drei verschiedene Modelle ab, die zur Auswertung der experimentellen Daten genutzt werden. Im wesentlichen sind dies Modelle, die als Grenzfälle für die Betrachtungen der die Molmasse regelnden Effekte genutzt werden. Sie werden im folgenden kurz vorgestellt.

**Modell 1:** In diesem Modell wird die Übertragung zum Lösungsmittel Toluol nicht berücksichtigt, die  $\beta$ -scission im Anschluss an einen Backbitingschritt erfolgt mit gleicher Wahrscheinlichkeit zu jeder Seite des mid-chain Radikals.

**Modell 2:** In diesem Modell wird die Übertragung zum Lösungsmittel Toluol berücksichtigt, die  $\beta$ -scission im Anschluss an einen Backbitingschritt erfolgt mit gleicher Wahrscheinlichkeit zu jeder Seite des mid-chain Radikals.

**Modell 3:** In diesem Modell wird die Übertragung zum Lösungsmittel Toluol nicht berücksichtigt, die  $\beta$ -scission im Anschluss an einen Backbitingschritt führt mit erhöhter Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung des Dimerradikals.

## 7.1 Machbarkeitsstudie

Zur Abschätzung, ob sich die kinetischen Koeffizienten für die intra- (Backbiting) und intermolekularen Übertragungsreaktionen zum Polymeren und der  $\beta$ -scission bei

Verwendung des kinetischen Schemas in Tabelle 7-1 experimentell ermitteln lassen, wurde eine Machbarkeitsstudie durchgeführt.

Um festzustellen wie stark sich Änderungen der einzelnen Geschwindigkeitskoeffizienten auf experimentell beobachtbare Größen auswirken, wurden die drei Koeffizienten  $k_{tr-pol}$ ,  $k_{bb}$  und  $C_{\beta} = k_{\beta}/k_{p,tert}$  jeweils einzeln über einen weiten Bereich variiert und mittels Predici die jeweiligen Änderungen auf die MWD (Breite und Lage), den Trimeranteil und den Verzweigungsgrad berechnet. Beispielhaft sind in Abbildung 7-4 die Abhängigkeiten vom Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{tr-pol}$  aufgeführt.



Abbildung 7-4 Einfluss des Koeffizienten der intermolekularen Übertragung auf das Polymere auf Verzweigungen, Trimerpeak und MWD. Simulationsbedingungen:  $k_{bb} = 26500 \text{ s}^{-1}$  und  $C_{\beta} = 0.38 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ,  $T = 200 \text{ }^{\circ}C$ .

Es zeigt sich ein deutlicher Einfluss auf die Langkettenverzweigungen und ein kleinerer auf die Polydispersität und den Trimerpeak. Das Trimer wird zwar mehrheitlich durch die Reaktionssequenz Backbiting mit anschließender  $\beta$ -scission gebildet, anteilsmäßig aber auch durch eine entsprechende intermolekulare Übertragung zum Polymeren, die zum gleichen mid-chain Radikal führt wie beim Backbiting. Verstärkt wird diese Wahrscheinlichkeit durch die bei diesen hohen Temperaturen im Mittel sehr kurzen Ketten. Um das Ausmaß dieser Abhängigkeiten besser vergleichen zu können, ist es sinnvoll die relative Änderung bezüglich eines willkürlich gewählten Fixpunktes zu betrachten. Diese relativen Änderungen sind für  $k_{\text{tr-pol}}$ ,  $C_{\beta}$  und  $k_{\text{bb}}$  in Abbildung 7-5 bis Abbildung 7-7 dargestellt.



Abbildung 7-5 Relative Änderung von Verzweigungen, Trimerpeak und MWD in Abhängigkeit vom Koeffizienten der intermolekularen Übertragung auf das Polymere.



Abbildung 7-6 Relative Änderung von Verzweigungen, Trimerpeak und MWD in Abhängigkeit von der Geschwindigkeitskonstanten für die  $\beta$ -scission.



Abbildung 7-7 Relative Änderung von Verzweigungen, Trimerpeak und MWD in Abhängigkeit vom Koeffizienten für das Backbiting.

Teilt man das Ausmaß der Abhängigkeit grob in die drei Klassen gering, mittel und stark ein, so erhält man die in Tabelle 7-2 aufgeführten Abhängigkeiten. Die Einteilung erfolgte, indem die prozentuale Änderung über den gesamten Bereich bestimmt wurde (im Falle von  $C_{\beta}$  von 0.1 bis 1.0). Änderungen über weniger als 50 % wurden als gering, zwischen 50 und 120 % als mittel und größer als 120 % als stark eingestuft. Die beobachtbaren Größen Trimerpeak, Verzweigungen und Polydispersität sind in unterschiedlichen Maße von den drei Koeffizienten abhängig. Mit einer Reihe von Experimenten sollte es also möglich sein, die Koeffizienten bestimmen zu können. Hierzu ist allerdings anzumerken, dass die Einteilung willkürlich ist und sich bei anderen Simulationsbedingungen ändern kann. Führt man die Simulationen z.B. unter der Bedingung aus, dass der Umsatz sehr klein sein soll, so wird eine Änderung des Koeffizienten  $k_{tr-pol}$  kaum einen merklichen Einfluss auf die beobachtbaren Größen zeigen, da die Wahrscheinlichkeit dieser Reaktion sehr gering ist.

	Trimerpeak	Verzweigungen	Polydispersität
$k_{ m bb}$	stark	stark	gering
$k_{ m tr-pol}$	gering	mittel	gering
$C_{eta}$	stark	mittel	gering

Tabelle 7-2Qualitative Abhängigkeiten des Trimerpeaks, der Verzweigungen und der<br/>Polydispersität von den drei kinetischen Koeffizienten  $k_{bb}$ ,  $k_{tr-pol}$  und  $C_{\beta}$  bei einem<br/>Monomerumsatz von ca. 50 %.

Auch wird hier die Komplexität des kinetischen Schemas deutlich. Alle Koeffizienten weisen einen wenn auch teilweise geringen Einfluss auf die beobachtbaren Größen auf. Selbst der Geschwindigkeitskoeffizient  $k_{tr-pol}$  für die intermolekulare Übertragung zum Polymeren hat einen signifikanten Einfluss auf die gebildete Trimermenge. Die Art der Abhängigkeiten kann sich zwar, wie angedeutet, mit dem untersuchten Umsatz bzw. Temperaturbereich ändern, doch ist es aufgrund des unsymmetrischen Verhaltens möglich, aus den drei betrachten Sensoren Trimerpeak, Verzweigungsgrad und Polydispersität, kinetische Informationen zu inter- und intramolekulare Übertragung zum Polymeren und der  $\beta$ -scission zu gewinnen. All dies zeigt, dass es bei diesen hohen Temperaturen nicht mehr möglich ist, eine einfache Zuordnung zwischen Messgrößen und Koeffizienten zu treffen, um diese mittels geeigneter analytisch lösbarer Gleichungen zu bestimmen.

## 7.2 Identifizierung des Trimerpeaks

Zur Bestimmung des Anteils des Trimeren im Polymeren wird die in Abschnitt 3.2.4.4 beschriebene GPC-Anlage genutzt. Dazu muss eines der Signale der Oligomeren eindeutig dem Trimeren zugewiesen werden können. Nimmt man eine Auswertung mittels universeller Kalibrierung und den in [52] bestimmten Mark-Houwink-Koeffizienten vor, so erhält man eine Molmassenverteilung, die kein Signal an der Position mit der Molmasse des Trimeren aufweist. Um trotzdem eine Zuordnung der Oligomerpeaks vornehmen zu können, wurden von einer größere Menge Polymeren mit Hilfe säulenchromatographischer Methoden einzelne Oligomere getrennt. Dimer, Trimer, Tetramer sowie ein Gemisch aus Pentamer mit kleineren Anteilen an Hexamer wurden erhalten und mittels Massenspekrometrie sowie <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie charakterisiert.



Abbildung 7-8 Molmassenverteilung eines Polymeren ohne und mit Zusatz von Oligomeren. Das Kreuz auf der Abszisse kennzeichnet die theoretische Lage des Trimerpeaks.

Anschließend erfolgte jeweils eine Bestimmung der MWD des reinen Polymeren und des Polymeren mit Zugabe der charakterisierten Oligomere. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 7-8 dargestellt. Das Kreuz auf der Abszisse kennzeichnet die erwartete Position des Trimeren bei einer Molmasse von  $\log (M_{\text{Trimer}} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 2.58$ . Die experimentell bestimmte Lage des Trimeren ist allerdings zu etwas höheren Molmassen verschoben und liegt bei  $\log (M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 2.67$ . Diese Verschiebung ist auf zwei Ungenauigkeiten bei der Bestimmung zurückzuführen. Einerseits ist die GPC für derart niedrige Molmassen nicht kalibriert worden, d.h. die mit unterschiedlichen Standards erstelle Eichkurve wird zu niedrigen Molmassen extrapoliert, andererseits sind die benutzen Mark-Houwink-Koeffizienten ebenfalls nicht unter Einbeziehung derart kleiner Molmassen bestimmt worden. Es handelt sich also nur um ein Problem der Absolut-Eichung.

## 7.3 Konzentrationsabhängigkeit des GPC-RI-Detektorsignals

Die zur Bestimmung der Menge des Trimeren im Polymeren genutzte GPC-Anlage besitzt einen RI-Detektor (Lichtbrechung – refractive index). In der Literatur gibt es Untersuchungen zum Verhalten von RI-Detektoren für Polystyrol<sup>[74]</sup> sowie Polystyrol und Polymethylmethacrylat<sup>[75]</sup>, die zeigen, dass die Signalintensität bei kleinen Molmassen nicht-linear mit der Konzentration verknüpft ist. Daher ist zu prüfen, ob dies auch für Polybutylacrylat gilt. Hierzu wurden Lösungen des gleichen Polymeren in unterschiedlicher Konzentration in THF angesetzt und mittels der GPC-Anlage vermessen. Die so erhaltenen Molmassenverteilungen sind als Detektorsignal gegen die Retentionszeit in Abbildung 7-9 dargestellt.



Abbildung 7-9 Auftragung des Detektorsignals gegen die Retentionszeit von Polymerlösungen unterschiedlicher Konzentration.

Da zur Auswertung die Signalintensität des Trimerpeaks relativ zur der Signalintensität des Maximums der Molmassenverteilung genutzt wird, reicht es für die Zwecke dieser Arbeit aus, dass dieses Verhältnis konstant bleibt. Normiert man alle Molmassenverteilungen auf deren Maxima, sollten sich keine signifikanten Abweichungen der normierten Signalintensität an der Position des Trimerpeaks ergeben. Abbildung 7-10 zeigt die normierten Molmassenverteilungen. Bis auf die MWD der Polymerprobe mit der kleinsten Konzentration von 0.70 mg·ml<sup>-1</sup>, liegen alle Verteilungen im Rahmen der Messgenauigkeit übereinander. Der Unterschied bei der Polymerprobe mit der kleinsten Konzentration tritt ab einer Retentionszeit von 28 min auf und ist über den ganzen Bereich konstant. Die Untersuchungen in [74] und [75] zeigen einen kontinuierlichen Verlauf der Abweichung mit der Kettenlänge. Daher ist anzunehmen, dass es sich hierbei um ein Artefakt der Messung handelt. Zur Analyse der hergestellten Polymerproben wurden Konzentration zwischen 2 und 3 mg·mL<sup>-1</sup> verwendet, so dass davon ausgegangen werden kann, dass keine Konzentrationsabhängigkeit des Detektorsignals vorliegt.



Abbildung 7-10 Auftragung des normierten Detektorsignals gegen die Retentionszeit von Polymerlösungen unterschiedlicher Konzentration.

## 7.4 Wachstum tertiärer Radikale

Vergleicht man die unterschiedlichen während der Polymerisation entstehenden Radikaltypen, so sollten die mid-chain Radikale, die nach Übertragungsreaktionen auf das Polymere entstehen, aufgrund der Radikalfunktion an einen tertiären Kohlenstoffatom deutlich stabiler als die endständigen sekundären Makroradikale sein. Die Anlagerung einer Monomereinheit sollte daher langsamer erfolgen als bei den sekundären Makroradikalen, da bei der Anlagerung eines Monomeren aus einem relativ stabilen tertiären Radikal ein weniger stabilisiertes sekundäres gebildet wird. Für die Geschwindigkeitskoeffizienten sollte somit gelten:  $k_{p,tert} < k_p$ . Der im Vergleich geringere Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient für die tertiären Radikale sollte sich in einer geringeren Polymerisationsrate zeigen.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurde kein Initiator genutzt, da der Umsatz aufgrund der hohen Temperaturen durch thermische (Selbst-)Initiierung des Monomeren oder geringer, unvermeidbarer Verunreinigungen groß genug war. Ohne Vorliegen von Initiierungsraten können aber aus Umsätzen keine Rückschlüsse auf die Größenordnung des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten der tertiären Makroradikale gezogen werden. Zur Abschätzung der Größenordnung von  $k_{p,tert}$  kann in erster Näherung auf den Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten des BA-Dimeren (siehe Kapitel 6) zurückgegriffen werden. Extrapoliert man die Daten für BA<sup>[52]</sup> und BAD zu dem in dieser Arbeit genutzten Temperaturbereich, so erhält man die in Abbildung 7-11 gezeigte Darstellung. Die in dieser Arbeit genutzten Temperaturen sind darin durch Symbole gekennzeichnet.



Abbildung 7-11 Zu höheren Temperaturen extrapolierte Werte für die Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten von BA und BAD. Im unteren Teil ist das Verhältnis der beiden Koeffizienten aufgetragen, zuerst in Form einer Arrheniusbeziehung und anschließend als Absolutwert. Die Symbole befinden sich bei Temperaturen von 240, 220, 200 und 170 °C.

Der extrapolierte Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient für BA liegt im Temperaturintervall von 170 bis 240 °C oberhalb desjenigen für BAD. Der Unterschied nimmt mit steigender Temperatur ab, wie im mittleren Teil der Abbildung zu sehen ist. Der Faktor  $k_{p,BA} / k_{p,BAD}$  ist im unteren Teil der Abbildung angegeben. Dieser sinkt von 168 bei 170 °C bis zu 91 bei 240 °C mit zunehmender Temperatur ab. Die Näherung, den Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten von BAD als Maß für den Wert der Anlagerung eines BA-Monomeren an das durch Übertragung gebildete mid-chain Radikal zu nehmen, ist aber nur bezüglich des Makroradikals als gut erfüllt anzunehmen, da dieses von der Struktur her sehr ähnlich ist. Zur Abschätzung der Änderung, die durch das Monomere BA anstatt BAD hervorgerufen wird, wird auf Copolymerisationsparameter zurückgegriffen.

Betrachtet man das BAD als Methacrylat, bei dem die Meth-Gruppe durch Anhängen einer weiteren Monomereinheit vergrößert wurde, so lässt sich die Zusammensetzung vieler Acrylat/Methacrylat Copolymerisationssysteme mit dem Datenpaar  $r_{ac} = 0.29$  und  $r_{mac} = 2.55$  gut beschreiben.<sup>[76]</sup> Ein Wert von  $r_{mac} = 2.55$  bedeutet, dass die Anlagerung eines Acrylats an ein Makroradikal mit endständiger Methacrylateinheit weniger wahrscheinlich ist als die Anlagerung des Methacrylats. Überträgt man diesen Befund auf das untersuchte Problem, d.h. betrachtet man das "Methacrylat"-Makroradikal BAD und das Acrylatmonomer BA, so müsste der Geschwindigkeitskoeffizient  $k_{p,tert}$  kleiner als derjenige von BAD sein. Der Faktor in Abbildung 7-11 müsste demnach größer sein. Der Wert für BAD kann daher als oberer Grenzwert für  $k_{p,tert}$  angesehen werden.

Um den Einfluss abzuschätzen, den die Unsicherheit in  $k_{p,tert}$  auf die anderen bestimmten Größen hat, wurden die Daten des bei einer Synthesetemperatur von 220 °C wurde durchgeführten Experiments genommen. Mit diesen die komplette Auswertungsprozedur mehrfach für unterschiedliche Werte von  $k_{p,tert}$  durchlaufen. Die Ergebnisse dieser Auswertungen sind in Abbildung 7-12 dargestellt. In ihr ist die relative Änderung der bestimmten Geschwindigkeitskoeffizienten bezogen auf den Werte für  $k_{p,tert} = k_p$  gegen die Änderung von  $k_{p,tert}$  aufgetragen. Die waagerechten Hilfslinien sind bei einer Abweichung von 10 % eingezeichnet. Legt man diese 10 %ige Abweichung als akzeptablen Fehler zugrunde, so ergibt sich für nahezu alle Koeffizienten erst ab einem Wert von ca.  $k_p / k_{p,tert} = 1000$  eine größere Abweichung.

Nur der Geschwindigkeitskoeffizient für die  $\beta$ -scission weicht schon bei deutlich kleineren Werten für  $k_{p,tert}$  vom Referenzwert ab. Lässt man die Möglichkeit des Kettenabbruchs außer Acht, so können tertiäre Radikale entweder durch Monomeranlagerung wachsen oder einer  $\beta$ -scission unterliegen. Bei dem Anfangs vorgegebenen Wert für die Ausbildung von Verzweigungen muss aber das Verhältnis, mit dem diese Reaktionskanäle durchlaufen werden, gleich bleiben. Der Wert für den Geschwindigkeitskoeffizienten der  $\beta$ -scission muss also entsprechend dem des Wachstums geändert werden. Wählt man die Darstellung als Geschwindigkeitskonstante  $C_{\beta} = k_{\beta} / k_{p,tert}$  so bleibt dieser Wert ebenfalls bis zu einem Faktor von  $k_p / k_{p,tert} = 1000$  konstant.



Abbildung 7-12 Änderung der kinetischen Koeffizienten mit der Änderung von  $k_{p,tert}$ . Zur Berechnung wurden für  $k_{p,tert} = k_p$  der Umsatz, Verzweigungsgrade, die Trimermenge und die MWD bestimmt. Diese Daten wurden anschließend mit verschiedenen Werten für  $k_{p,tert}$  ausgewertet. Die so bestimmten Geschwindigkeitskoeffizienten sind relativ zu ihren Werten bei  $k_{p,tert} = k_p$ dargestellt.

Die Größe des Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{p,tert}$  kann hier nicht abschließend bestimmt werden. Aber aufgrund der vorhergehenden Überlegungen zum BAD kann davon ausgegangen werden, dass  $k_{p,tert}$  mindestens um einen Faktor 106 langsamer bezüglich des Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_p$  ist. Der Wert ist um eine Größenordnung kleiner als der Grenzwert, ab dem eine mehr als 10 %ige Abweichung vorhanden ist. Der somit resultierende Bereich ist in Abbildung 7-12 grau dargestellt. Im folgenden wird daher immer die Geschwindigkeitskonstante  $C_{\beta}$  verwendet, so dass bei genauerer Kenntnis von  $k_{p,tert}$  einfach auf den Wert von  $k_{\beta}$  geschlossen werden kann, ohne eine komplette Neuauswertung der Experimente durchführen zu müssen.

## 7.5 Experimentelle Ergebnisse

Probenname	HBA 1	HBA 2	HBA 3	HBA 4
T / °C	169.5	200	220	240
<i>p</i> / bar	350	350	350	350
Fluss Toluol / $g \cdot h^{-1}$	335.04	334.49	334.66	334.09
Fluss BA / g·h <sup>-1</sup>	347.42	346.85	347.03	346.44
Umsatz / %	30.6	43.2	50.3	54.6
$M_{\rm N}$ / g·mol <sup>-1</sup>	3663	2927	1930	1573
$M_{\rm W}$ / g·mol <sup>-1</sup>	26175	10302	5308	3399
$M_{\rm p}$ / g·mol <sup>-1</sup>	29892	9615	5229	2975
$h_{\mathrm{Trimer}}$ / $h_{\mathrm{Maximum}}$	0.0415	0.1147	0.2151	0.3294
<i>I</i> / 1000 C	23.7	32.9	36.7	27.2
<i>TDB</i> / 1000 C	4.2	14.4	25.4	39.7
Int(Toluol)/Int(BA)	-	-	0.9	1.3
mittlere Kettenlänge	28.6	22.9	15.1	12.3

Die experimentellen Bedingungen sind zusammen mit den erhaltenen Daten in Tabelle 7-3 zusammengefasst.

Tabelle 7-3Experimentelle Bedingungen und analytische Ergebnisse der hergestellten<br/>Polymerproben.

Betrachtet man den Verlauf mit der Temperatur, so wird die Molmassenverteilung zu niedrigeren Molmassen verschoben. Der Umsatz, die Anzahl der TDB, der Trimeranteil und der Verzweigungsgrad *I* nehmen zu, wobei der Verzweigungsgrad allerdings im Bereich um 220 °C ein Maximum aufweist und danach deutlich absinkt. Betrachtet man das Zahlenmittel der hergestellten Polymere, so nimmt es mit zunehmender Synthesetemperatur ab. Diese Abnahme findet sich auch bei dem Wert der Molmasse am Maximum der MWD ( $M_p$  in Tabelle 7-3) wieder, ist dort aber stärker ausgeprägt. Da sich die erheblichen Anteile an Oligomeren im Polymeren stark auf die Berechnung des Zahlenmittels auswirken, ist die Molmasse des Peakmaximums in diesem Falle ein realistischeres Maß für die Änderung der mittleren Kettenlänge. Daher wird für spätere Vergleiche der Wert  $M_p$  herangezogen.

### 7.5.1 Molmassen regelnde Effekte

Aufgrund der relativ kleinen Molmassen der hergestellten Polymere – bei einer Herstellungstemperatur von 240 °C beträgt die mittlere Kettenlänge des Polymeren 12
Monomereinheiten – ist eine genaue Betrachtung aller Reaktionen nötig, die einen die Molmasse regelnden Effekt aufweisen. Dies sind Reaktionen oder Reaktionssequenzen, die aus einem großen (langen) Makroradikal ein kleineres erzeugen. Im hier benutzen Modell kommen dafür prinzipiell drei Reaktionswege in Frage:

1. Übertragungsreaktionen auf das Monomere



2. Übertragungsreaktionen auf das Lösungsmittel



3. Backbiting mit anschließender  $\beta$ -scission



Bei den Reaktionswegen 1 und 2 handelt es sich um klassische Übertragungsreaktionen zum Monomeren bzw. Lösungsmittel, d.h. die Radikalfunktion wird von einem Makroradikal durch Wasserstoffabstraktion auf eine freie Monomereinheit bzw. ein Lösungsmittelmolekül übertragen. Im Fall des Reaktionswegs 1 kann die Wasserstoffabstraktion prinzipiell auch am Monomer unter Ausbildung einer Doppelbindung am Makroradikalende erfolgen, dies hat aber keine Auswirkungen auf das Regelverhalten. Im Reaktionsweg 3 spaltet das Makroradikal dagegen via einer Backbiting und β-scission-Reaktionssequenz ein Dimerradikal ab. Wird dieser Reaktionsweg häufig durchlaufen, so bewirkt er, dass sich die Übertragungskonstanten nicht mehr mit den sonst üblichen Methoden nach Mayo<sup>[77]</sup> oder Clay und Gilbert<sup>[26]</sup> (CLD-Methode) bestimmen lassen, da dieser Reaktionsweg in den zugrunde liegenden Modellen nicht berücksichtigt wird. Zur Bestimmung der unterschiedlichen Effekte, die die oben dargestellten Reaktionswege auf die Molmassenverteilung haben, wurden verschiedene Auswertungen durchgeführt. Bei den Reaktionswege 2 nicht entsteht.

Aufgrund der von den übrigen Signalen deutlich getrennten aromatischen Protonen des Lösungsmittels Toluols, lässt sich der Toluolgehalt im Polymeren einfach mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie Von Nandi wurde bestimmen. Raghuram und eine Übertragungskonstante von Toluol für die Polymerisation von Ethylacrylat bestimmt.<sup>[78]</sup> Extrapoliert man diese zu den für die in dieser Arbeit genutzten Temperaturen, so müsste ein deutlich messbarer Toluolanteil im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum vorhanden sein. Da dieser Anteil aber sehr gering ist und mit zunehmender Trocknungsdauer des Polymeren abnimmt, wird für erste Überlegungen davon ausgegangen, dass Toluol keine oder vernachlässigbar kleine Beiträge zu den die Molmasse regelnden Effekten verursacht, d.h. nur die Reaktionswege 1 und 3 werden beschritten. Dies sollte einen ersten Eindruck geben, ob sich die Polymerisation auch mit einer im Vergleich zu Raghuram und Nandi verkleinerten Übertragungskonstante zum Toluol gut beschreiben lässt.

Zur Bestimmung der Transferkonstante  $C_{tr,mon}$  für die Übertragung zum Monomeren können weder die Mayo- noch die CLD-Methode verwendet werden. Dies lässt sich einerseits mit dem vorhanden Reaktionsweg 3 begründen, andererseits ist die Mayo-Methode nur für sehr geringe Umsätze und langsame Initiierung gültig. Bei den hier vorgestellten Messungen betrug der Umsatz aber mindestens 30 %. Der CLD-Methode liegt die Annahme zugrunde, dass das Polymere aus linearen nicht verzweigten Ketten aufgebaut ist. Die untersuchten Polymere weisen aber bis auf die Messung bei 240 °C im Mittel mehr als eine Verzweigung pro Kette bei sehr kurzen Ketten auf. Die Übertragungskonstante lässt sich somit nur durch Simulationen mit dem vollen kinetischen Schema bestimmen. Um die Rechenzeit zu verkürzen wurde zunächst versucht, Startwerte für die Simulationen zu erhalten, die möglichst dicht an den endgültigen Werten liegen. Zu diesem Zweck wurde von einem vereinfachten Reaktionsschema bestehend aus Initiierung, Wachstum, Kettenabbruch und Übertragung zum Monomer ausgegangen. Unter Zuhilfenahme dieses Reaktionsschemas wurden die Molmassenverteilung ausgewertet und die Übertragungskonstante bestimmt. Mit diesem Wert wurden anschließend die Simulationen mit dem vollen kinetischen Modell durchgeführt. Da der die Molmassen regelnde Effekt des Reaktionsweges 3 im einfachen Schema der idealen Polymerisationskinetik der Übertragung auf das Monomere zugerechnet wird, verringert sich der Wert für die Übertragungskonstante bei Benutzung des vollen kinetischen Schemas.

Die Größe dieses Effektes auf die Molmassenverteilung lässt sich aus Abbildung 7-13 ersehen. Die gestrichelte Linie stellt die MWD dar, die man erhält, wenn man den

Startwert für die Übertragungskonstante zum Monomeren im Modell, das den Reaktionsweg 3 beinhaltet, nicht ändert. Die durchgezogene Linie zeigt die MWD mit dem geänderten Wert und die gepunktete stellt die experimentell bestimmte MWD dar. Das Maximum der beiden berechneten Molmassenverteilungen unterscheidet sich um 770 g·mol<sup>-1</sup>, was ca. 6 Monomereinheiten entspricht. Es zeigt sich also deutlich, dass der Reaktionsweg 3 einen signifikanten Beitrag zur Regelung der Molmasse liefert.



Abbildung 7-13 Experimentelle und simulierte MWD des bei 240 °C hergestellten BA-Homopolymeren.

Trägt man die aus den Simulationen erhaltenen Werte für die Übertragungskonstante zusammen mit den aus Emulsionspolymerisationen bestimmten Werten von Gilbert et al.<sup>[64]</sup> in einer Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie auf, so erhält man die in Abbildung 7-14 gezeigte Grafik. Die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Werte sind als kreisförmige Symbole eingetragen, die von Gilbert et al. als Dreiecke. Die jeweiligen Aktivierungsenergien weisen einen deutlichen Unterschied auf (61.7 kJ·mol<sup>-1</sup> im Vergleich zu 14.9 kJ·mol<sup>-1</sup>), der sich nicht mit der unterschiedlichen Messmethodik erklären lässt. Vergleicht man die bestimmten Aktivierungsenergien mit derjenigen für Ethen von 41.6 kJ·mol<sup>-1</sup>, so liegt diese annähernd in der Mitte zwischen den beiden Werten, liefert also keinen Anhaltspunkt dafür, welchen Werten die höhere Genauigkeit zuzuschreiben ist. Die im Vergleich zum Ethen höhere Stabilität des entstehenden Monomerradikals lässt die höhere Aktivierungsenergie aber unwahrscheinlich erscheinen. Bestimmt man aus der Aktivierungsenergie der Übertragungskonstanten diejenige für den Geschwindigkeits-

koeffizienten so erhält man einen Wert von 79.1 kJ·mol<sup>-1</sup>. Auch dieser erscheint deutlich zu hoch.

Allerdings lässt sich durch die Werte eine gemeinsame Ausgleichsgerade legen, die alle Werte recht passabel beschreibt. Dieser zugehörige Wert für die Aktivierungsenergie von 52.4 kJ·mol<sup>-1</sup> liegt nahe bei dem für Ethen bestimmten Wert.



Abbildung 7-14 Arrheniusauftragung der Übertragungskonstanten zum Monomeren.

Nimmt man an, dass die Werte von Gilbert et al. korrekt sind, so deutet die Tatsache, dass sich eine gemeinsame Ausgleichgerade legen lässt, darauf hin, dass bei höheren Temperaturen eine weitere Reaktion stattfinden muss, die einen Molmassen regelnden Effekt verursacht.

Diese Reaktion könnte die als Reaktionsweg 2 vorgeschlagene Übertragungsreaktion auf das Lösungsmittel Toluol sein. Das sich bei dieser Reaktion bildende stabilisierte Benzylradikal deutet darauf hin, dass mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit dieser Reaktion gerechnet werden kann. Extrapoliert man die von Gilbert et al. für die Übertragungskonstante zum Monomeren bestimmten Werte zu den in dieser Arbeit genutzten Temperaturen, so muss man den dann fehlenden regelnden Effekt der Übertragung zum Toluol zuschreiben.

Die unter dieser Annahme erhaltenen Werte für die Übertragungskonstante zum Toluol sind in Abbildung 7-15 zusammen mit literaturbekannten Werten in Form einer Arrheniusauftragung dargestellt. Die Werte aus der Literatur wurden von Raghuram und Nandi für Ethylacrylat in einem Temperaturbereich von 50 bis 100 °C in Toluol aus viskosimetrischen Daten der hergestellten Polymere bestimmt.<sup>[78]</sup> Betrachtet man die in Abbildung 7-15 dargestellten Werte, so lässt sich durch alle Werte eine Ausgleichsgerade legen, die alle Punkte gut beschreibt. Nur der in dieser Arbeit bestimmte Wert für 170 °C weicht etwas von der Geraden ab. Zusätzlich zu den Werten für die Übertragungskonstante zum Toluol ist bei den in dieser Arbeit bestimmten Werten eine Prozentzahl angegeben. Diese beschreibt die Größe des Integrals der aromatischen Protonen des Toluol-Endgruppe im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bezogen auf die Größe des Integrals der  $\alpha$ -Protonen der Esterseitenkette, die experimentell zu finden sein müsste.



Abbildung 7-15 Arrheniusauftragung der Übertragungskonstanten zum Toluol. Die Prozentzahlen geben das berechnet Integral der aromatischen Protonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bezogen auf die Wasserstoffatome am α-C-Atom der Esterseitenkette an.

Vergleicht man die berechneten Werte für den Toluolgehalt mit den experimentell bestimmten Werten aus Tabelle 7-3 so liegen die berechneten deutlich höher. Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten diese Diskrepanz zu erklären. Einerseits könnte die nach dem Modell 2 und in der Literatur bestimmte Übertragungskonstante überschätzt sein, oder andererseits eine Reaktion vorliegen, die zu einem Verlust an nach der Übertragung entstandenen Benzylradikalen führt, so dass sie nicht als Benzyl-Endgruppen in das Polymere eingebaut werden. Dazu sind in der Abbildung 7-16 die Reaktionsmöglichkeiten des Benzylradikals zusammengefasst. Drei der fünf möglichen Reaktionskanäle führen nicht zu einer Benzyl-Endgruppe im Polymeren: die Übertragung der Radikalfunktion zum



Monomeren (1), die Terminierung mit einem weiteren Benzylradikal (3) und die Terminierung mit Makroradikalen via einer Disproportionierungsreaktion (5).

Abbildung 7-16 Mögliche Reaktionen des nach einer Übertragung zum Toluol entstehenden Benzylradikals.

Der Beitrag durch die Übertragungsreaktion zum Monomeren ist nicht groß genug, da das bei einer Wasserstoffabstraktion entstehende Radikal unstabiler ist als das bei der Anlagerung eines Monomeren gebildete Radikal. Wäre dem nicht so, so müsste auch das Wachstum eines Makroradikals weniger wahrscheinlich sein, als die Übertragung der Radikalfunktion auf das Monomere. Damit wäre keine Polymerisation möglich.

Die Terminierung mit einem zweiten Benzylradikal liefert als Produkt das 1,2-Diphenylethan. Dieses ist bei Zimmertemperatur ein Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 49-53 °C und einem Siedepunkt von 284 °C bei Normaldruck. Eine Entfernung aus dem Polymeren bei der Trocknung ist daher eher unwahrscheinlich, so dass es bei der Analyse mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektrometrie noch vorhanden sein sollte, und somit nicht als Erklärung für den kleiner als erwarteten Toluolgehalt im Polymeren dienen kann.

Bei der Terminierung mit einem Makroradikal via Disproportionierung kommt es zu einer Rückbildung des Toluols und der Ausbildung einer Doppelbindung am ehemaligen Makroradikal. Diese Doppelbindung ist im Unterschied zu der aus einer ß-scission entstehenden an beiden Seiten substituiert, lässt sich also im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum anhand der unterschiedlichen Aufspaltung unterscheiden. Zur Klärung der Frage, wie wahrscheinlich diese Reaktion ist, wird die Terminierungswahrscheinlichkeit mit der Wachstumswahrscheinlichkeit verglichen. Von Fischer und Radom wird für die Anlagerung von Methylacrylat an ein Benzylradikal eine Aktivierungsenergie von  $E_{\rm A} = 33.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  und eine Stoßfaktor von lg (A / L·mol^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = 7.7 \text{ angegeben}.<sup>[36]</sup> Da der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient von Butylacrylat größer als von Methylacrylat ist, kann der aus diesen Werten berechnete Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient somit als untere Grenze dienen. Für den Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung wird aufgrund der geringen Größe des Benzylradikals ein Wert von 1.10<sup>9</sup> L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> angenommen, dieser Werte ist nahezu um einen Faktor 100 größer als der Koeffizient für Butylacrylat. Unter diesen Voraussetzungen erhält man unter Verwendung der aus dem Modell entnommen Konzentrationen von Butylacrylat und den Makroradikalen eine Wahrscheinlichkeit der Terminierung gegenüber dem Wachstum zwischen 2.5 und 4.0 % im Bereich von 170 bis 240 °C. Dieser Wert kann als obere Grenze angesehen werden, da die Anlagerung etwas schneller sein sollte und ein Teil der Kettenabbrüche auch via Kombination erfolgen sollten. Experimentell wurde aber ein Toluolgehalt im Polymeren gefunden, der bei 240 °C um mehr als einen Faktor 4 (8.1 % werden erwartet, 1.7 % wurden bestimmt) kleiner ist als der nach dem Modell erwartete. Die Wahrscheinlichkeit der Terminierung müsste demnach bei 75 % liegen, um diese Diskrepanz zu erklären, so dass diese Reaktionsmöglichkeit ebenfalls keine Begründung für den kleinen Toluolgehalt im Polymeren liefert.

Die Übertragungskonstante zum Toluol muss also kleiner sein, als sie nach dem Modell 2 bestimmt wurde. Ein Teil des die Molmasse regelnden Effektes muss also auf einem anderen Weg als durch die Übertragung zum Toluol erfolgen. Diese Reaktion müsste auch beim Ethylacrylat vorhanden sein, ist aber in der Arbeit von Raghuram und Nandi dem Toluol zugeschrieben worden. Betrachtet man Methacrylate sollte bei diesen aufgrund des fehlenden Wasserstoffatoms in  $\alpha$ -Position zur Carbonylgruppe, keine intra- und intermolekulare Übertragung möglich sein, die mit anschließender  $\beta$ -scission für diesen Effekt verantwortlich ist. Die Übertragungskonstanten zum Toluol von einem Acrylat sollte daher größer sein als für ein Methacrylat, falls es im betrachteten Temperaturbereich zu einem signifikantem Beitrag der Reaktionssequenz Backbiting mit anschließender  $\beta$ -scission kommt. Dies ist auch laut den Daten aus dem Polymer Handbook<sup>[79]</sup> der Fall. Die dort für MMA aufgeführten Daten sind um ca. eine Größenordnung kleiner als die für Ethylacrylat. Des Weiteren müsste man für die Werte einen nichtlinearen Verlauf in einer Arrhenius-auftragung erwarten. Hierzu sind präzise Daten über einen weiten Temperaturbereich nötig. Die in der Literatur gefundenen Werte streuen zu stark, so dass sich dieser Effekt nicht eindeutig beobachten lässt.

Eine weitere Reaktion, die einen Molmassen regelnden Effekt aufweist, lässt sich nicht ohne weiteres finden. Allerdings ist bei der Aufstellung des vollen kinetischen Schemas die Annahme gemacht worden, dass die dem Backbiting folgende  $\beta$ -scission zu gleichen Anteilen in beide Richtungen der Kette stattfindet. Ist dies aber nicht der Fall und tritt der Reaktionsweg, der zur Bildung des Dimerradikals führt, häufiger auf als derjenige, der zur Bildung des Trimeren führt, so erhielte man dadurch eine stärkere regelnde Wirkung. Erklären ließe sich das damit, das die Abspaltung bzw. Diffusion nach der Abspaltung des im Vergleich zum Trimeren kleineren Dimerradikals einfacher möglich ist.

Nimmt man nun an, dass das Toluol keine Übertragungsreaktionen verursacht, so ließe sich mit obiger Annahme ein oberer Grenzwert für das unterschiedliche Durchlaufen der beiden  $\beta$ -scission Reaktionskanäle definieren. Der so erhaltenen prozentualen Anteil der zum Dimerradikal führenden  $\beta$ -scission ist in Tabelle 7-4 zusammengefasst. Der erhaltene Anteil ist mit ca. (79 ± 3) % über den gesamten untersuchten Temperaturbereich konstant. Diese Tatsache passt zu der Annahme, dass sich dieser Effekt in den unterschiedlichen Größen der abgespaltenen Teilchen begründet, der nicht von der Temperatur abhängt. Die Auswirkungen, die diese Annahme auf die anderen bestimmten Koeffizienten hat wird, im Abschnitt 7.5.3 beschrieben.

Probe	T / °C	$\beta$ -scission (Dimer) / %
HBA 1	170	76.3
HBA 2	200	81.3
HBA 3	220	78.6
HBA 4	240	79.6

Tabelle 7-4Anteil des Dimerreaktionsweges bei ungleicher Wahrscheinlichkeit für die  $\beta$ -<br/>scission zu den beiden Seiten des mid-chain Radikals.

Mit allen drei bisher vorgestellten Modellen lassen sich die Molmassenverteilungen, der Verzweigungsgrad und der Anteil des Trimeren im Polymeren beschreiben. Zur Entscheidung, welches Modell die beste Beschreibung für die Polymerisation liefert, muss daher auf andere Größen zurückgegriffen werden. Hierzu bieten sich die momentan noch nicht in die Entscheidung einbezogenen endständigen Doppelbindungen an. Diese können durch  $\beta$ -scission und Übertragungsreaktionen zum Monomeren entstehen. Bei der Übertragung zum Toluol entstehen sie nicht. Die nach den unterschiedlichen Modellen berechneten Gehalte an endständigen Doppelbindungen sind zusammen mit den experimentellen Werten in Tabelle 7-5 zusammengefasst.

Vergleicht man das Modell 1 (nur Übertragung auf das Monomere) mit Modell 3 (Übertragung auf das Monomere und unterschiedliche Wahrscheinlichkeit für die  $\beta$ scission), so entstehen bei beiden annähernd gleich viele endständige Doppelbindungen. Dies ist auch zu erwarten, da bei beiden die Molmasse regelnden Schritten (Übertragung zum Monomeren bzw.  $\beta$ -scission) genau eine endständige Doppelbindung gebildet wird. Die Werte für das Modell 2 (Übertragung auf das Monomere und Toluol) liegen deutlich unterhalb denjenigen für die beiden anderen Modelle. Ein eventueller Beitrag zu den TDB durch die bei einem Kettenabbruch Disproportionierung entstehenden via Doppelbindungen ist nicht zu erwarten, da bei dieser Reaktion keine endständigen Doppelbindungen gebildet werden, sondern Doppelbindungen innerhalb der Kette. Die Signale dieser Doppelbindungen befinden sich im Vergleich zu den Signalen endständiger Doppelbindungen an unterschiedlichen Positionen im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum.

		TDB / 1000 C			
Probe	T / °C	Modell 1	Modell 2	Modell 3	Experimentell
HBA 1	170	4.9	2.3	5.0	4.2
HBA 2	200	15.6	5.9	15.8	14.4
HBA 3	220	27.3	11.1	27.6	25.4
HBA 4	240	45.4	22.1	45.4	39.7

Tabelle 7-5Anteil endständiger Doppelbindungen im Polymeren bei unterschiedlichenModellannahmen:Modell 1: nur Übertragungsreaktionen auf das Monomere

Modell 2: Literaturdaten für Übertragungsreaktion auf das Monomere mit anschließender Bestimmung der Übertragungskonstanten zum Toluol Modell 3: Literaturdaten für Übertragungsreaktion auf das Monomere mit anschließender Bestimmung ungleicher Wahrscheinlichkeit für die  $\beta$ -scission (keine Übertragung zum Toluol) Vergleicht man die experimentell gefundenen Werte für den Gehalt endständiger Doppelbindungen mit den von den Modellen vorhergesagten Werten, so weisen die Modelle 1 und 3 eine recht gute Übereinstimmung auf. Die experimentellen Werte sind aber alle ein wenig kleiner als die nach den Modellen vorhergesagten. Modell 2 liefert dagegen deutlich niedrigere Werte.

Fasst man die bisherigen Befunde zusammen, so ergibt kein Modell eine in allen Punkten zufrieden stellende Beschreibung aller experimentellen Größen. Modell 1 ist nicht in Einklang mit den literaturbekannten Daten für die Übertragung zum Monomeren von Gilbert et al. zu bringen und liefert eine sehr große Aktivierungsenergie für die Übertragung zum Monomeren. Daher ist dieses mit ziemlicher Sicherheit als korrektes Modell zur Beschreibung der BA-Polymerisation bei hohen Temperaturen auszuschließen. Modell 2 sagt einen zu niedrigen Gehalt endständiger Doppelbindungen voraus. Modell 3 macht dagegen ein stark unterschiedliches Verhalten der  $\beta$ -scission zur Vorraussetzung und sagt kein Toluol als endständige Gruppierung im Polymeren voraus.

Von Grady et al. ist die bei der Benutzung von Xylol als Lösungsmittel in der BA-Polymerisation mit Hilfe der ESI-MS-Spektrometrie Xylol als Endgruppe im Polymeren nachgewiesen worden.<sup>[81]</sup> Aus diesen wurde aber aufgrund des nichtquantitativen Nachweises keine Übertragungskonstante abgeleitet. Stattdessen wurde auf die von Raghuram und Nandi<sup>[78]</sup> bestimmte Übertragungskonstante zum Toluol von Ethylacrylat zurückgegriffen, deren Wert um 10 % verringert wurde, um eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erhalten.<sup>[80]</sup> Legt man diese Beobachtung zugrunde, so erscheint es möglich, dass für Toluol eine noch stärkere Verringerung angenommen werden kann, da Xylol als Dimethylbenzol die doppelte Anzahl zu abstrahierender Wasserstoffatome aufweist als Toluol.

# 7.5.2 Variation der Lösungsmittelmenge

Zur Klärung dieser Problematiken wurden weitere Experimente durchgeführt. In diesen wurde der Toluolgehalt der Reaktionsmischung bei ansonsten möglichst gleichen Bedingungen variiert. Die genauen Reaktionsbedingungen und die analytischen Ergebnisse sind in Tabelle 7-6 aufgelistet.

Probenname	HBA 11	HBA 12	HBA 13	HBA 14
T / °C	198	201	199	200
<i>p</i> / bar	350	350	350	350
Fluss Toluol / $g \cdot h^{-1}$	481.86	313.23	246.38	0
Fluss BA / $g \cdot h^{-1}$	172.32	432.42	461.17	721.43
Umsatz / %	36.5	43.6	47.2	60.4
$M_{\rm N}$ / g·mol <sup>-1</sup>	1430	2523	3666	8060
$M_{\rm W}$ / g·mol <sup>-1</sup>	3835	10154	13645	81157
$M_{\rm p}$ / g·mol <sup>-1</sup>	4432	9468	14903	32878
$h_{\mathrm{Trimer}}$ / $h_{\mathrm{Maximum}}$	0.2353	0.1068	0.07137	0.03413
<i>I</i> / 1000 C	34.3	26.9	26.9	27.8
<i>TDB</i> / 1000 C	24.8	12.9	11.8	2.9
Int(Toluol) / Int(BA)	1.7 %	0.9 %	1.1 %	-
mittlere Kettenlänge	11.2	19.7	28.6	63.0

Tabelle 7-6Experimentelle Bedingungen und analytische Ergebnisse der unter Variation der<br/>Toluolkonzentration hergestellten Polymerproben.

Betrachtet man die Ergebnisse so steigt der Monomerumsatz mit sinkendem Toluolgehalt und die Molmassenverteilung wird zu höheren Molmassen verschoben. Dies deutet darauf hin, dass Toluol einen Einfluss auf die Molmasse hat. Des Weiteren gibt dieses Verhalten einen Hinweis darauf, dass dem Modell 1 unzutreffende Annahmen zugrunde liegen, da eine Verringerung der Acrylatkonzentration nach diesem Modell zu einer größeren Molmasse führen sollte. Der Verzeigungsgrad ist für den höchsten Toluolgehalt am größten sinkt mit dem Toluolgehalt ab, bleibt aber ab einem Toluolgehalt von 50 % im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Dies ist insoweit erstaunlich, da das Verhältnis der Konkurrenzreaktionen Wachstum und  $\beta$ -scission der durch Übertragung gebildeten tertiären Radikale durch eine Erhöhung der Acrylatkonzentration, d.h. mit sinkendem Toluolgehalt, in Richtung der Bildung von Verzweigungen verschoben werden sollte. Andererseits nimmt mit steigender Acrylatkonzentration die Wahrscheinlichkeit des Backbitings gegenüber dem Wachstum ab. Dieser Effekt überwiegt anscheinend den vorher genannten. Ob dies mit dem bestehenden Modellvorstellung in Einklang zu bringen ist, wird im folgenden beschrieben.

Das ohne Lösungsmittel hergestellte Polymere weist eine ausgeprägte Schulter auf. Bei der Herstellung dieses Polymeren ergaben sich technische Probleme. Optisch waren Schlieren im Reaktor zu beobachten, was auf eine sehr viskose Reaktionsmischung hinweist. Zusätzlich musste die Manteltemperatur 13 °C unterhalb der Innentemperatur im Reaktionsgemisch eingestellt werden, um eine Innentemperatur von 200 °C zu erreichen. All dies deutet darauf hin, dass nicht mehr von homogenen Bedingungen ausgegangen werden kann und den Ergebnissen dieser Probe kein großes Gewicht zugestanden werden kann. Des Weiteren weisen die Molmassenverteilungen bei niedrigen Molmassen im Bereich des Acrylat-Dimeren ein Signal auf, das mit abnehmendem Toluolgehalt sinkt.



Abbildung 7-17 MWDs der unter Variation des Toluolgehaltes bei 200 °C und 350 bar hergestellten Polymere.

Zur Validierung der Modelle wurden die für die Probe HBA 2 und die Modelle 2 und 3 bestimmten Koeffizienten genommen und zur prädiktiven Simulation des unter den in Tabelle 7-6 beschriebenen Bedingung entstandenen Polymeren eingesetzt. Dazu wurde als einziges die für die Simulationen benötigte Initiatormenge so angepasst, dass der berechnete mit dem gemessenen Umsatz übereinstimmt. Die Ergebnisse für den Verzweigungsgrad und den Anteil an endständigen Doppelbindungen der Experimente HBA 11 bis HBA 14 sind in Tabelle 7-7 zusammengefasst. Betrachtet man den Verzweigungsgrad, so geben beide Modelle recht ähnliche Werte, die alle größer als die experimentell bestimmten Werte liegen. Der deutlich höhere Verzweigungsgrad bei dem bei höchster Toluolkonzentration hergestellten Polymeren wird ebenso von beiden Modellen beschrieben. Die Vorhersage des höheren Verzweigungsgrades liegt wahrscheinlich daran, dass der Verzweigungsgrad der Polymerprobe HBA 2, die zur Bestimmung der kinetischen Koeffizienten genutzt wurde, etwas zu groß bestimmt wurde.

<i>I /</i> 1000 C			<i>TDB</i> / 1000 C			
Probe	Modell 2	Modell 3	exp.	Modell 2	Modell 3	exp.
HBA 11	46.3	43.5	34.3	12.9	33.6	24.8
HBA 12	30.3	30.8	26.9	4.9	13.2	12.9
HBA 13	29.5	30.3	26.9	4.5	12.3	11.8
HBA 14	28.1	30.0	27.8	3.6	10.0	2.9

Aus den Daten für den Verzweigungsgrad lässt sich allerdings keine Entscheidung für eines der beiden Modelle fällen.

Tabelle 7-7Anteil endständiger Doppelbindungen und des Verzweigungsgrades der Polymere<br/>bei unterschiedlichen Modellannahmen:

Modell 2: Literaturdaten für Übertragungsreaktion auf das Monomere<sup>[64]</sup> mit anschließender Bestimmung der Übertragungskonstanten zum Toluol Modell 3: Literaturdaten für Übertragungsreaktion auf das Monomere<sup>[64]</sup> mit anschließender Bestimmung ungleicher Wahrscheinlichkeit für die  $\beta$ -scission (keine Übertragung zum Toluol)

Betrachtet man dagegen die endständigen Doppelbindungen, so liegen die experimentell bestimmten Werte deutlich näher an denjenigen, die nach dem Modell 3 vorhergesagt wurden, sind allerdings durchgängig etwas geringer. Die nach dem Modell 2 bestimmten Werte sind durchgängig um einen Faktor 2-3 kleiner als die experimentell bestimmten Werte. Demnach ist also das Modell 3 dem Modell 2 vorzuziehen. Betrachtet man nur die Polymerprobe HBA 11, so ist hier die Abweichung zwischen den nach dem Modell 3 vorhergesagten endständigen Doppelbindungen und den experimentellen Werten am größten. Um diese Diskrepanz zu verkleinern müsste der Faktor für die ß-scission entsprechend anpasst werden, d.h. weniger als 81 % der β-scission verläuft in Richtung der Dimerradikalbildung (Wert der Probe HBA 2, s. Tabelle 7-4). Dies würde zu der Tatsache passen, dass der für 200 °C bestimmte Werte der größte Wert für alle 4 Temperaturen ist (siehe Tabelle 7-4) Entsprechend müssten sich dann auch die Werte für die Proben HBA 12 und HBA 13 verringern. Dies würde aber ebenfalls bedeuten, dass ein Teil des die Molmasse regelnden Effektes fehlt. Dieser könnte durch eine im Vergleich zum Modell 2 deutlich kleinere Übertragungskonstante zum Toluol verursacht werden, so dass eine Kombination der Modelle 2 und 3 sinnvoll erscheint. Dies entspricht der Beobachtung, dass man mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie teilweise noch einen sehr geringen Toluolgehalt in Polymeren nachweisen kann, die unter Bedingungen hergestellt wurden, die einer sehr hohe Transferaktivität erwarten lassen (hohe Temperaturen bzw. hoher Toluolgehalt), und

des von Grady et al. durchgeführten Nachweises von Xylol als Endgruppe im Polymeren. Es erscheint daher sinnvoll weitere analytische Methoden zum Nachweis von Toluolendgruppen im Polymeren außer der <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie heranzuziehen.

#### 7.5.2.1 Ergebnisse der ESI-MS-Spektren

Zur Klärung, ob der im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum erkennbare Toluolgehalt durch im Polymeren gelöstes Toluol oder durch Toluolendgruppen in der Polymerkette verursacht wird, wurden Elektrospray-Massenspektrometrische (electro spray ionization mass spectrometry – ESI-MS) Analysen durchgeführt. Die ESI-MS eignet sich deshalb hervorragend als Analysemethode für diese Zwecke, da sie eine sehr schonende Ionisationsmethode verwendet, eine Fragmentierung der Polymermoleküle somit unwahrscheinlich erscheint. Die Einschränkung, dass die Auflösungsgrenze bei 2000 g·mol<sup>-1</sup> liegt, bedeutet in diesem Fall keinen Nachteil, da die untersuchten Polymere mit einem Zahlenmittel von 4000 bis 13000 g·mol<sup>-1</sup> klein genug sind, um noch eine signifikante Materialmenge im Bereich von Molmassen bis zu 2000 g·mol<sup>-1</sup> erwarten zu können. Befinden sich im Massenspektrum Peaks, die sich nur erklären lassen, wenn eine Benzyl-Endgruppe vorliegt, so kann davon ausgegangen werden, dass der geringe Toluolgehalt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht durch im Polymeren gelöstes Toluol verursacht wird. Allerdings können aus diesen Untersuchungen keine quantitativen Aussagen abgeleitet werden, da aufgrund der Auflösungsgrenze nur einer kleiner Teil der hergestellten Polymere detektiert werden kann.

In Abbildung 7-18 sind die ESI-MS-Spektren der Polymerproben HBA 11 und HBA 13 abgebildet. Beide Spektren weisen ein klar strukturiertes Aussehen auf. Deutlich sind die sich im Abstand einer Monomereinheit wiederholenden intensiven Signale zu erkennen, zwischen ihnen liegen jeweils Signale mit geringerer Intensität. Im Spektrum der Polymerprobe HBA 11, also der Probe mit dem höchsten Toluolanteil im Reaktionsgemisch, sind im Bereich der Molmassen unterhalb von 900 g·mol<sup>-1</sup> eine größere Anzahl Signale zu erkennen, die im Spektrum der Polymerprobe HBA 13 nicht enthalten sind. Da sie in den Polymerproben HBA 12 und 14 ebenfalls nicht vorhanden sind, werden sie im folgenden nicht weiter berücksichtigt. Wahrscheinlich handelt es sich bei diesen Signalen um Fragmente oder teilweise doppelt ionisierte Polymere.

Im rechten Teil der Abbildung 7-18 ist der Ausschnitt von 1250 bis  $1500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  vergrößert dargestellt. Die beiden Signale mit großer Intensität weisen einen Abstand von einer Monomereinheit auf. Unterhalb dieser Signale befinden sich jeweils drei weitere Signale, die bei der Polymerprobe mit dem höheren Toluolgehalt im Reaktionsgemisch

deutlich ausgeprägter sind. Es ist zu überprüfen, ob sich eines der Signale eindeutig einem Polymeren mit einer Benzyl-Endgruppe zuordnen lässt.



Abbildung 7-18 ESI-MS Spektren der Polymerproben HBA 11 (oben) und HBA 13 (unten). Im rechten Bildteil befindet sich eine Ausschnittsvergrößerung des Bereichs von 1250 bis 1500 g·mol<sup>-1</sup>.

Um die einzelnen Signale den unterschiedlichen Polymerstrukturen zuordnen zu können, muss man alle eine Polymerkette startenden Radikale identifizieren. Die im genutzten kinetischen Modell möglichen Startradikale sind in Abbildung 7-19 dargestellt.



Abbildung 7-19 Radikale die im benutzten kinetischen Schema eine Polymerkette starten können (A-D) und das rechnerisch nötige Fragment für endständige Doppelbindungen (E).

Radikal A stammt aus der Reaktionssequenz Backbiting mit anschließender  $\beta$ -scission, die Radikale B und C sind mögliche Radikale aus Übertragungsreaktionen zum Monomeren

und werden zukünftig unter B subsummiert. Radikal D stammt aus einer Übertragungsreaktion zum Toluol. Die Struktur der Startradikale aus der Selbstinitiierung des Monomeren oder aus kleinen Verunreinigungen sind nicht bekannt, werden aber nur einen extrem kleinen Anteil der Endgruppen ausmachen. Zusätzlich zu den Startradikalen müssen noch die aus  $\beta$ -scission Reaktionen entstandenen endständigen Doppelbindungen berücksichtigt werden. Fasst man diese rechnerisch als Startradikal auf, so hätten sie die in Abbildung 7-19 mit E gekennzeichnete Struktur. Die Molmassen der Startradikale sind in Tabelle 7-8 aufgelistet.

Radikal	А	В	С	D	E
Molmasse	243 g·mol <sup>-1</sup>	127 g·mol <sup>-1</sup>	129 g·mol <sup>-1</sup>	91 g·mol <sup>−1</sup>	$13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Tabelle 7-8Molmassen der im benutzten kinetischen Modell möglichen Radikale, die eine<br/>Kette starten können.

Mit diesen Molmassen werden nun die Molmassen aller möglichen Kombinations- und Disproportionierungsprodukte im zu untersuchenden Molmassenbereich berechnet. Dabei ist zu beachten, dass durch die Möglichkeit einer intermolekularen Übertragung zu Polymeren ein Polymer mit zwei der obigen Endgruppen reaktiviert werden kann. Unterliegt dieses einem Kettenabbruch durch Kombination, so können Polymere mit 3 der obigen Endgruppen erhalten werden. Prinzipiell können diese natürlich ebenfalls wieder reaktiviert werden. Daher sollten durch Reaktivierung und anschließendem Kettenabbruch durch Kombination beliebig viele Endgruppen in einer Polymerstruktur möglich sein. Allerdings nimmt die Wahrscheinlichkeit mit Zunahme der Endgruppen deutlich ab, so dass hier nur die Polymerstrukturen mit maximal 3 Endgruppen berücksichtigt werden. Die Molmassen der möglichen Endgruppenkombinationen sind Tabelle 7-9 in zusammengefasst.

Die Tabelle ist nach der Anzahl möglicher Endgruppen im Polymeren sortiert. Die Endgruppen B und C in der ersten Spalte sind mit einem Stern markiert, da sie nahezu identisch mit der Molmasse einer Monomereinheit von  $128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  sind. Da die eigentliche Betrachtung auf Basis der im Vergleich zu den Endgruppen B und C großen Polymermolekülen erfolgt, können sie nicht unterschieden werden, da sie aufgrund der natürlichen Isotopenverteilung innerhalb einer größeren Signalstruktur liegen. In den folgenden Spalten sind daher der Übersicht halber mögliche Kombinationen mit diesen Endgruppen nicht mehr aufgeführt.

Aus den Verzweigungsgrad und der mittleren Kettenlänge ergibt sich, dass im statistischen Mittel ca. eine Verzweigung pro Kette vorhanden ist. Betrachtet man die zu Verzweigungen führenden Reaktionen in Hinblick auf die möglichen Endgruppen, so erkennt man, dass nur die intermolekulare Übertragung mit anschließendem Wachstum zu einem Polymeren mit drei im Massenspektrum unterscheidbaren Endgruppen führen kann. Bei der intramolekularen Übertragung wird eine Kurzkettenverzweigung bestehend aus 3 Monomereinheiten gebildet, die im Massenspektrum nicht von einem Polymeren gleicher Kettenlänge ohne Kurzkettenverzweigung unterschieden werden kann. Daher wird im folgenden versucht, das ESI-MS-Spektrum nur unter Berücksichtigung von Ketten mit maximal zwei unterscheidbaren Endgruppen zu beschreiben.

1 Endgruppe		2 Endgruppen		3 Endgruppen	
Radikale	$M / g \cdot mol^{-1}$	Radikale	$M / g \cdot mol^{-1}$	Radikale	$M / \text{g·mol}^{-1}$
А	243	AA	486	AAA	729
В	127 (*)	AD	334	AAD	577
С	129 (*)	AE	256 (*)	ADD	425
D	91	BE	140	DDD	273
		CE	142	DDE	195
		DD	182	DEE	117
		DE	104	BEE	153
				CEE	155

Tabelle 7-9Molmassen möglicher Kombinationen von Endgruppen. Die mit (\*)gekennzeichneten Endgruppen stimmen nahezu mit der Molmasse des Monomerenoder einem vielfachen überein. Entsprechende Kombinationen mit diesenEndgruppen sind daher in den folgenden Spalten nicht aufgeführt.

In Abbildung 7-20 ist ein Ausschnitt des ESI-MS Spektrums der Polymerprobe HBA 11 im Bereich von 1100 bis 1350 g·mol<sup>-1</sup> dargestellt. Die beiden Signale mit der größten Intensität liegen um die Molmasse von BA auseinander. Betrachtet man das Signal bei 1303 g·mol<sup>-1</sup> so setzt sich dieses aus der Molmasse des anhaftenden Ions Natrium (23 g·mol<sup>-1</sup>) und dem 10-fachen Betrag der Molmasse einer Monomereinheit zusammen. Diese Bildung dieses Polymeren kann einerseits durch reine Monomereinheiten oder durch ein Dimerradikal als Startradikal und einem Abschluss durch eine endständigen Doppelbindung erfolgen.

Die senkrechten Linien sind an der Position der Molmassen der möglichen Produkte eingezeichnet. Kreisförmige Symbole kennzeichnen die Linien die bei den Molmassen der Polymere mit zwei Endgruppen liegen, quadratische Symbole kennzeichnen diejenigen mit



nur einer Endgruppe. Die Höhe der Symbole ist den unterschiedlichen Endgruppen zugeordnet und am rechten Rand der Grafik dargestellt.

Abbildung 7-20 Ausschnitt aus dem ESI-MS Spektrum der Polymerprobe HBA 11. Den Signalen sind die möglichen Endgruppen aus Abbildung 7-19 zugeordnet. Kreisförmige Symbole kennzeichnen die Endgruppen eines Moleküls mit 2 Endgruppen, quadratische Symbole diejenigen mit nur einer Endgruppe.

Betrachtet man das Spektrum an den Positionen der Molmassen von Polymeren, die Benzyl als Endgruppe aufweisen, so befinden sich im Spektrum keine Signale bei Polymeren mit zwei Benzyl-Endgruppen (1230 g·mol<sup>-1</sup>) und einer Toluol- und einer Dimerradikalendgruppe (1254 g $\cdot$ mol<sup>-1</sup>). Polymere mit einer einzelnen Benzyl-Endgruppe müssten bei 1268 g·mol<sup>-1</sup> zu beobachten sein. Hier befindet sich ein - allerdings sehr kleines - Signal, das in den Proben mit weniger Toluolgehalt auch nicht mehr zu erkennen ist. Das deutlicher ausgeprägte Signal zwischen 1278 und 1284 g·mol<sup>-1</sup> kann einerseits durch Polymere mit je einer Benzyl-Endgruppe und einer endständigen Doppelbindung  $(1280 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$  oder durch zwei Dimerradikale als Endgruppen  $(1278 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$  verursacht werden. Eine Vergrößerung des Signals zeigt ein sehr breites Peakmuster, das sich nur erklären lässt, wenn beide Polymerstrukturen zu diesem Signal beitragen. Die Intensität dieses Signals nimmt mit geringerem Toluolgehalt in der Reaktionsmischung ab und ist bei der Probe HBA 14, d.h. der Probe ohne Toluol in der Reaktionsmischung, nicht mehr eindeutig vom Grundrauschen zu separieren. Daher kann davon ausgegangen werden, dass es zum größten Teil durch Polymere mit Toluolendgruppen und nur zu einem kleineren Teil durch zwei Dimerradikale verursacht wird. Das Signal bei 1292 g·mol<sup>-1</sup> entspricht einem Polymeren mit einem Dimerradikal als einziger Endgruppe. Das schwächere Signal bei 1298 g·mol<sup>-1</sup> resultiert aus einer Ionisierung über ein Ammoniumion (18 g·mol<sup>-1</sup>) und entspricht dem gleichen Polymeren wie das intensivste Signal bei 1303 g·mol<sup>-1</sup>.

Die Auswertung der ESI-MS Spektren hat gezeigt, dass Benzyl als Endgruppe im Polymeren vorhanden ist. Dies ist im Einklang mit dem Befund von Grady et al.<sup>[81]</sup>, die bei der Lösungspolymerisation von BA in Xylol Xylolendgruppen im Polymeren nachweisen konnten. Ein Vergleich der Flächen unter den Signalen der Probe HBA 11 ergibt, dass ca. 11 % der Polymerketten eine Benzyl-Endgruppe aufweisen. Dies entspräche einer Signalintensität von ca. 2.2 % im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und weist ist somit in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert von 1.7 % (s. Tabelle 7-6).

Betrachtet man die Intensitäten der einzelnen Signale so lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- (a) Das Dimerradikal startet häufiger eine Polymerkette als das Benzylradikal.
- (b) Der Kettenabbruch durch eine  $\beta$ -scission findet sehr häufig statt.
- (c) Der Hauptpeak wird demnach durch Polymere gebildet, die durch Dimerradikale gestartet und durch eine β-scission beendet werden.

Punkt (a) ergibt sich aus der Tatsache, dass die Signale, die den Polymerketten mit jeweils einer Endgruppe zugeordnet werden können, nicht von anderen Signale überlagert werden und somit annähernd die Zusammensetzung im Polymeren wiederspiegeln. Punkt (b) ergibt aus einer Betrachtung aller Signale, die Benzyl als Endgruppe enthalten können. Von diesen weist das Signal mit einer alleinigen Benzyl-Endgruppe eine sehr geringe Intensität auf, während dasjenige mit einer Benzyl-Endgruppe und einer Doppelbindung eine deutlich größer Intensität aufweist. Da die startende Gruppe keinen Einfluss auf den Kettenabschluss haben sollte, ergibt sich daraus, dass die  $\beta$ -scission (nach intra- oder intermolekularer Übertragung) häufiger stattfinden muss als der Kettenabbruch durch Terminierung oder Übertragung, da die meisten durch Benzyl gestarteten Ketten eine Doppelbindung als zweite Endgruppe enthalten. Punkt (c) ergibt sich aus der Übertragung des Befundes in Punkt (b) auf das Dimerradikal als Kettenstarter.

## 7.5.3 Ergebnisse der Modellierungen

Im folgenden Abschnitt werden die nach den unterschiedlichen Modellen erhaltenen Ergebnisse für die Geschwindigkeitskoeffizienten der Übertragungs- und  $\beta$ -scission-Reaktionen vorgestellt (Modell 1: nur Transfer zum Monomeren; Modell 2: Transfer zum Monomeren und Toluol; Modell 3: Transfer zum Monomeren und ungleiche Wahrscheinlichkeit der  $\beta$ -scission für die beiden Möglichkeiten nach erfolgten Backbiting).

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten wurde die im folgenden beschriebene Vorgehensweise angewendet. Zu Beginn der Simulationen wurde jeweils ein Wert für den Geschwindigkeitskoeffizienten der intermolekularen Übertragung auf das Polymere vorgegeben. Anschließend wurden mit Hilfe von Predici die Koeffizienten  $k_{bb}$ ,  $C_{\beta}$  und je nach Modell  $C_{tr-mon}$ ,  $C_{tr-tol}$  bzw. das Verhältnis der Richtungen für die  $\beta$ -scission sowie die Menge des zur Simulation nötigen Initiators so angepasst, dass der berechnete Trimeranteil, Verzweigungsgrad, Umsatz und die berechnete Lage des Maximums der MWD mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Dies wurde für unterschiedliche Werte von  $k_{tr-pol}$  wiederholt. Ein Vergleich der mit verschiedenen Koeffizientensätzen berechneten Molmassenverteilung mit der experimentellen diente zum Abschluss dazu den am besten geeigneten Koeffizientensatz auszuwählen.

#### 7.5.3.1 Ergebnisse nach Modell 2

Nach den Modellen 1 und 2, die in Abschnitt 7.5.1 vorgestellt wurden, ergeben sich keine Unterscheidungen hinsichtlich der drei Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{bb}$ ,  $k_{tr-pol}$  und  $C_{\beta}$ , da sich die Modelle nur in der Art des Molmassen regelnden Effektes unterscheiden. Für die beiden Modelle wurden die in Tabelle 7-10 aufgelisteten Werte bestimmt.

Probe	T∕°C	$k_{ m bb}$ / ${ m s}^{-1}$	$k_{\text{tr-pol}} / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$C_{\beta}$ / mol·L <sup>-1</sup>	
HBA 1	170	20425	500	0.2011	_
HBA 2	200	31909	2500	0.3091	
HBA 3	220	38994	4500	0.4745	
HBA 4	240	30578	11000	1.1813	

Tabelle 7-10Nach dem Modell 2 bestimmte Geschwindigkeitskoeffizienten für die intra- und<br/>intermolekulare Übertragung zum Polymeren und der  $\beta$ -scission.

Die Werte steigen für alle drei Koeffizienten mit der Temperatur. Nur der Wert für das Backbiting fällt bei der höchsten Temperatur wieder ab. Worauf dieser Rückgang zurückzuführen sein könnte, soll später geklärt werden. Trägt man diese Werte nach Arrhenius auf, so erhält man die in Abbildung 7-21 gezeigte Darstellung. Die drei Koeffizienten weisen einen deutlichen Unterschied in ihrer Aktivierungsenergie auf. Dies gilt insbesondere für die Koeffizienten der intra- und intermolekularen Übertragung zum Polymeren. Diese liegen mit 13 und 82 kJ·mol<sup>-1</sup> im Vergleich zur Modellsubstanz Ethen

(45.8 bzw. 49.2 kJ·mol<sup>-1</sup>) sehr weit auseinander. Dieser Befund wird später ausführlich diskutiert.



Abbildung 7-21 Arrheniusauftragung der nach Modell 2 bestimmten Geschwindigkeitskoeffizienten für die intra- und intermolekulare Übertragung zum Polymeren und der  $\beta$ -scission.

Da es sich bei beiden Übertragungsreaktionen um die Abstraktion eines Wasserstoffatoms mit annähernd gleicher Umgebung handelt, sollte der Unterschied in der Aktivierungsenergie nicht derart groß sein. Des Weiteren ist es bemerkenswert, dass die Aktivierungsenergie des Backbitings mit 13.1 kJ·mol<sup>-1</sup> kleiner ist als die des Kettenwachstums mit 17.4 kJ·mol<sup>-1</sup>. Dies würde bedeuten, dass, wenn man zu genügend tiefen Temperaturen geht, irgendwann das Backbiting wahrscheinlicher als das Kettenwachstum wird. Dies erscheint unwahrscheinlich. Bevor auf mögliche Ursachen dieser Befunde eingegangen wird, werden die mit dem Modell 3 erhaltenen Ergebnisse vorgestellt.

#### 7.5.3.2 Ergebnisse nach Modell 3

Modell 3 macht die Annahme, dass die  $\beta$ -scission des nach dem Backbiting erzeugten midchain Radikals vermehrt zur Ausbildung des Dimerradikals führt, wodurch ein Molmassen regelnder Effekt verursacht wird. Die nach diesem Modell erhaltenen Koeffizienten sind in Tabelle 7-11 zusammengefasst.

Probe	T∕°C	$k_{\rm bb}  /  { m s}^{-1}$	$k_{\text{tr-pol}}$ / L·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	$C_{\beta}$ / mol·L <sup>-1</sup>	$C_{\beta ext{-Dimer}} / C_{\beta}$
HBA 1	170	22665	250	0.4426	0.76
HBA 2	200	38312	3750	0.8415	0.81
HBA 3	220	48175	7500	1.1756	0.79
HBA 4	240	52481	10000	2.5309	0.80

Tabelle 7-11Nach dem Modell 3 bestimmte Geschwindigkeitskoeffizienten für die intra- und<br/>intermolekulare Übertragung zum Polymeren und der  $\beta$ -scission.

Die Werte aller Koeffizienten auch der des Backbitings bei 240 °C steigen mit der Temperatur. Die Werte für die Geschwindigkeitskonstante der  $\beta$ -scission sind gegenüber dem Modell 2 deutlich erhöht. Dies ist insofern verständlich, da der Molmassen regelnde Effekt in Modell 3 als Reaktionssequenz bestehend aus Backbiting mit anschließender  $\beta$ -scission unter Ausbildung des Dimerradikals angenommen wird. Daher muss sich die Rate der  $\beta$ -scission erhöhen. Um den experimentell gefunden Trimeranteil wiedergeben zu können, muss der Backbiting Reaktionsschritt gegenüber dem Modell 2 erhöht werden, da die Ausbildung des Trimeren im Vergleich zum Dimerradikal mit einer deutlich geringeren Wahrscheinlichkeit angenommen wird. Die zur Bestimmung der Aktivierungsenergien angefertigte Auftragung ist in Abbildung 7-22 dargestellt. Zum Vergleich sind die nach dem Modell 1 und 2 erhaltenen Werte als offene Symbole mit eingetragen.

Die Aktivierungsenergie von  $C_{\beta}$  bleibt mit 44.8 anstatt 45.2 kJ·mol<sup>-1</sup> nahezu gleich, der zugehörige Stoßfaktor ist nach dem Modell 3 deutlich größer als nach den Modell 2. Dies ist aber auch zu erwarten, da die Aktivierungsenergie der Übertragungskonstante zum Toluol nach Modell 2 einen ähnlichen Betrag wie diejenige der Konstanten für die βscission hat, so dass es durch die Umschichtung der regelnden Wirkung durch erhöhte βscission nicht zu einer signifikanten Änderung der Aktivierungsenergie kommen sollte.

Die Aktivierungsenergie für das Backbiting ist mit 23.3 kJ·mol<sup>-1</sup> um 10 kJ·mol<sup>-1</sup> größer und damit auch größer als die Aktivierungsenergie für den Geschwindigkeitskoeffizienten des Kettenwachstums. Betrachtet man die Geschwindigkeitskonstante für das Backbiting  $C_{bb} = k_{bb} / k_p$ , so beträgt deren Aktivierungsenergie 5.8 kJ·mol<sup>-1</sup> im Vergleich zu 11.5 kJ·mol<sup>-1</sup> der Modellsubstanz Ethen, nähert sich diesem also an, was auf eine erhöhte Plausibilität hindeutet.



Abbildung 7-22 Arrheniusauftragung der nach Modell 1 bzw. 2 und nach Modell 3 bestimmten Geschwindigkeitskoeffizienten für die intra- und intermolekulare Übertragung zum Polymeren und der β-scission.

Der große Unterschied zwischen den Aktivierungsenergien der intra- und intermolekularen Übertragung zum Polymeren ist dagegen immer noch vorhanden. Die Aktivierungsenergie für die intermolekulare Übertragung zum Polymeren ist mit 101 kJ·mol<sup>-1</sup> sogar noch größer geworden. Der große Unterschied zur Modellsubstanz Ethen lässt sich nicht einfach erklären. Ein Ansatz bietet eine Betrachtung des dynamischen Vorgangs an sich. Die Acrylate sind im Vergleich zum Ethen sterisch anspruchsvoller, d.h. vor der Wasserstoffabstraktion, der Grundlage der intermolekularen Übertragungsreaktion, ist im Falle des Acrylats erst die richtige Rekonfiguration bzw. Orientierung zwischen Makroradikal und "toten" Polymer nötig. Wohingehend beim Ethen jedes beliebige Wasserstoffatom abstrahiert werden kann, so dass nicht mehr von ähnlichen Reaktionsbedingungen ausgegangen werden kann. Im Falle des Backbitings ist der Reaktionsweg aufgrund ihrer intramolekularen Eigenschaft vorgegeben, so dass keine größere Orientierungsphase des Radikals nötig ist. Schaut man sich die Datenpunkte für die intermolekulare Übertragung in Abbildung 7-22 genauer an, so fällt auf, dass man durch die drei Punkte bei höherer Temperatur optisch nahezu eine Parallele zur Ausgleichgeraden für die Datenpunkte der intramolekularen Übertragung ziehen könnte, die diese drei Punkte ebenfalls gut beschreiben würde. Begründen ließe sich das mit folgenden Annahmen. Aufgrund der höheren Temperaturen sind die Polymere deutlich beweglicher. Zusätzlich sind die Ketten auch deutlich kürzer, so dass sie sich als annähernd lineare Ketten verhalten. Bei der niedrigeren Temperatur ist dagegen mit beginnender Verknäuelung der Ketten zu rechnen, so dass nicht mehr alle Positionen der Kette frei zugänglich sind. Dadurch würde der Geschwindigkeitskoeffizient zu klein bestimmt.

#### 7.5.3.3 Vergleich der Modelle

Vergleicht man die Modelle 2 und 3, so ist die Beschreibung der Polymerisation in Hinblick auf die Molmassenverteilung, den Verzweigungsgrad und die Menge des enthaltenen Trimeren mit beiden Modellen gleich gut möglich. Der wesentliche Unterschied liegt in der Behandlung des Lösungsmittels Toluol. Im Modell 2 hat Toluol einen deutlichen Einfluss auf die Lage der Molmassenverteilung. Diese Beobachtung wird durch den Nachweis von Toluol-Endgruppen im Polymeren mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie gestützt. Die nach diesem Modell erhaltenen Daten für die Übertragungskonstante zum Toluol sind im Einklang mit literaturbekannten Daten bei niedrigeren Temperaturen. Das Modell versagt aber bei der Beschreibung des Anteils endständiger Doppelbindungen im Polymeren. Die Abweichung um bis zu einem Faktor von 3 liegen nicht innerhalb der Messgenauigkeit. Das Modell 3 liefert dagegen eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werte für den Anteil endständiger Doppelbindungen. Des Weiteren ist der mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmte Toluolanteil im Polymeren deutlich geringer als nach dem Modell 2 zu erwarten wäre. Auch eine Variation des Toluolgehaltes in der Reaktionsmischung konnte nicht eindeutig zur Klärung der Frage beitragen, welches der Modelle das korrektere ist. So wird die Beobachtung, dass die Molmassenverteilung bei Erhöhung des Lösungsmittelanteils zu niedrigen Molmassen verschoben wird, durch beide Modelle vorhergesagt. Nach dem Modell 2 wird dieser Effekt durch die höhere Toluolkonzentration verursacht. Nach dem Modell 3 ist ein indirekter Einfluss des Toluols durch Änderung der Monomerkonzentration zu beobachten, der allerdings zum gleichen Ergebnis führt. So wird durch die höhere Toluolkonzentration und der damit einhergehenden niedrigeren Butylacrylatkonzentration das Backbiting gegenüber dem Wachstum wahrscheinlicher und ebenso die  $\beta$ -scission gegenüber dem Wachstum des tertiären Radikals, so dass es deutlich häufiger zur Abspaltung von Dimerradikalen kommt.

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, mit denen die Ergebnisse der Modellierung mit allen experimentellen Befunden in Einklang gebracht werden können. Weist das Toluol einen regelnden Effekt nach Modell 2 auf, so müsste eine weitere Reaktion angenommen werden, die einerseits den Toluolgehalt im Polymeren verringert und andererseits zur Ausbildung endständiger Doppelbindungen führt. Eine mögliche Reaktion wäre, das das durch Übertragung auf das Toluol, d.h. durch Wasserstoffabstraktion, gebildete Benzylradikal durch Anlagerung von Monomeren kein neues Makroradikal bildet sondern durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms am freien Monomer zum Toluol zurückreagiert und dafür das Butylacrylatradikal das Wachstum einer neuen Polymerkette initiiert. Dies entspricht im Prinzip der Übertragung zum Monomeren mit dem Benzylradikal als Intermediat, ist aber wie in Abschnitt 7.5.1 beschrieben nicht plausibel. Die zweite Möglichkeit besteht in einer Kombination der Modelle 2 und 3. Eine im Vergleich zum Modell 2 deutlich verringerte Übertragungskonstante des Toluols würde zu der Beobachtung passen, dass deutlich weniger Toluol im Polymeren nachgewiesen werden konnte, als nach dem Modell 2 vorhergesagt wird. Der dann fehlende Molmassen regelnde Effekt wird durch eine ungleichmäßig stattfindende  $\beta$ -scission des nach der intramolekularen Übertragung zum Polymeren entstehenden tertiären Radikals verursacht. Im folgenden werden nun die nach dem kombinierten Modell bestimmten Ergebnisse vorgestellt.

#### 7.5.3.4 Kombiniertes Modell

Da die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie aufgrund des niedrigen Gehaltes keine genügend genaue Daten zu den Benzylendgruppen im Polymeren liefern kann, muss auf die bisher nicht zur Anpassung der kinetischen Koeffizienten benutzten endständigen Doppelbindungen zurückgegriffen werden. Nimmt man diese als Maß für die Häufigkeit der  $\beta$ -scission, so muss diese im Vergleich zum Modell 3 abgesenkt werden. Der dann fehlende die Molmasse regelnde Effekt müsste durch Übertragung zum Toluol erfolgen. Bis auf diese Änderungen bleibt die Art der Durchführung zur Bestimmung der kinetischen Koeffizienten unverändert. Die Tatsache, dass die endständigen Doppelbindungen besser durch das Modell 3 als das Modell 2 beschrieben werden, lässt vermuten, dass nur kleine Änderungen der nach dem Modell 3 erhaltenen kinetischen Koeffizienten vorgenommen

Probe	T∕°C	$k_{\rm bb}$ / s <sup>-1</sup>	$k_{\text{tr-pol}}$ / L·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	$C_{\beta} / \mathrm{mol} \cdot \mathrm{L}^{-1}$	$C_{\beta\text{-Dimer}} / C_{\beta}$	$C_{ m tr,Tol}$
HBA 1	170	22057	250	0.369	0.72	0.000877
HBA 2	200	36911	4000	0.767	0.80	0.001602
HBA 3	220	46453	7500	1.085	0.77	0.002068
HBA 4	240	47731	10000	2.225	0.76	0.004394

werden müssen. Daher wurden diese als Startwerte für die Berechnungen genutzt. Die nach dem kombinierten Modell erhaltenen Koeffizienten sind in der folgenden Tabelle 7-12 aufgelistet, die zugehörigen Molmassenverteilungen sind in Abbildung 7-23 dargestellt.

Tabelle 7-12Nach dem kombinierten Modell bestimmte Geschwindigkeitskoeffizienten für die<br/>intra- und intermolekulare Übertragung zum Polymeren und der  $\beta$ -scission.

Vergleicht man diese Daten mit den Daten nach Modell 3 aus Tabelle 7-11, so erkennt man eine leichte Verkleinerung der Werte für das Backbiting und die  $\beta$ -scission. Die Werte für die intermolekulare Übertragung auf das Polymere haben sich dagegen kaum geändert. Der Faktor für den Anteil der  $\beta$ -scission in Richtung der Dimerradikalbildung ist mit (76±4) % etwas geringer geworden, schließt aber den alten Wert von 79 % noch innerhalb der Fehlergrenzen ein. Die zur Bestimmung der Aktivierungsenergien nötige Arrheniusauftragung ist in Abbildung 7-24 dargestellt. Die Aktivierungsenergien unterscheiden sich kaum von den nach dem Modell 3 bestimmten.

Folgt man den in Abschnitt 7.5.3.2 dargelegten Argumenten und vernachlässigt den bei 170 °C bestimmten Wert für die intermolekulare Übertragung zum Polymeren aufgrund beginnender Verknäuelung, so ergäbe sich aus der gestrichelt eingezeichneten Linie eine Aktivierungsenergie von 46.4 kJ·mol<sup>-1</sup>. Diese liegt erstaunlich nahe an dem Wert von 49.2 kJ·mol<sup>-1</sup> für die Modellsubstanz Ethen. Dass dem Wert bei 170 °C kein großes Gewicht zugestanden werden kann, ist bei Betrachtung der berechneten Verzweigungsgrade, aufgeschlüsselt nach Kurz- und Langkettenverzweigungen aus Backbiting bzw. Transfer zum Polymer, ersichtlich. Die zugehörigen Daten sind in Tabelle 7-13 aufgelistet. Der berechnete Anteil der Langkettenverzweigungen aus der intermolekularen Übertragung  $I_{\rm LCB}$  am Gesamtverzweigungsgrad I liegt bei 170 °C bei 1.0 % steigt mit zunehmender Temperatur bzw. Umsatz. Bei 200 °C liegt er schon oberhalb von 12 %. Ein kleiner Fehler in der Bestimmung des Verzweigungsgrades hat also bei 170 °C ein großen Effekt auf den bestimmten Geschwindigkeitskoeffizienten.

Probe	T∕°C	<i>I</i> <sub>SCB</sub>	$I_{\rm LCB}$	I <sub>LCB</sub> / I	I <sub>exp.</sub>
HBA 1	170	23.4	0.25	1.0 %	23.7
HBA 2	200	28.9	3.98	12.1 %	32.9
HBA 3	220	29.8	6.90	18.8 %	36.7
HBA 4	240	21.1	6.28	22.9 %	27.2

Tabelle 7-13Berechnete Verzweigungsgrade aus Backbiting (I<sub>SCB</sub>) und Transfer zum Polymer(I<sub>LCB</sub>) sowie der daraus ermittelte prozentuale Anteil der Verzweigungen aus demTransfer zum Polymer an den Gesamtverzweigungen.



Abbildung 7-23 Mit dem kombinierten Modell simulierte (gestrichelte Linien) und experimentelle (durchgezogene Linien) Molmassenverteilungen der Polymerproben HBA 1, 2, 3 und 4. Im rechten oberen Bildteil ist eine Ausschnittsvergrößerung der Molmassenverteilungen im Bereich des Trimerpeaks wiedergegeben. Der hellgraue Pfeil kennzeichnet die Position des Trimerpeaks in der Simulation und der dunkelgraue Pfeil die Lage in der experimentell bestimmen MWD.



Abbildung 7-24 Arrheniusauftragung der nach dem kombinierten Modell bestimmten Geschwindigkeitskoeffizienten für die intra- und intermolekulare Übertragung zum Polymeren und der β-scission.

Die Werte für die Übertragungskonstanten zum Toluol sind in Form einer Arrheniusauftragung in Abbildung 7-25 dargestellt. Aufgrund der Art der Auswertung muss vor der Diskussion dieser Daten angemerkt werden, dass die für die Übertragungskonstante zum Toluol bestimmten Werte den größten Fehler aufweisen sollten, da zur Bestimmung indirekt alle anderen Sensoren benötigt werden und nur der dann fehlende die Molmasse regelnde Effekt der Übertragung zum Toluol zugeordnet wird. Unter Berücksichtigung dieser Überlegungen ist es erstaunlich, dass sich die bestimmten Werte gut durch eine Ausgleichsgerade beschreiben lassen. Aus der Steigung dieser Gerade bestimmt sich der Wert der Aktivierungsenergie zu 40.9 kJ·mol<sup>-1</sup>. Dieser Wert um 11 kJ·mol<sup>-1</sup> geringer als der nach dem Modell 2 bestimmte und liegt damit deutlich näher am von Raghuram und Nandi bestimmten Wert von 38.8 kJ·mol<sup>-1</sup>. Ob dieses auch für die absoluten Werte und nicht nur für die Aktivierungsenergie gilt, wird im folgenden Abschnitt beschrieben.



Abbildung 7-25 Arrheniusauftragung der Übertragungskonstanten zum Toluol.

### 7.5.3.5 Vergleich mit Literaturdaten

In diesem Abschnitt werden die nach dem kombiniertem Modell bestimmten Geschwindigkeitskoeffizienten mit literaturbekannten Werten verglichen und auf mögliche Abweichungen untersucht.

Für die Übertragungskonstanten zum Lösungsmittel Toluol stehen die von Raghuram und Nandi bei Temperaturen zwischen 50 und 100 °C für Ethylacrylat bestimmten Werte zur Verfügung. Unter den im kombinierten Modell gemachten Annahmen, müssten die Werte von Raghuram und Nandi ebenfalls zu groß bestimmt worden sein. Allerdings sollte eine Abweichung aufgrund der verringerten Wahrscheinlichkeit für die β-scission bei niedrigen Temperaturen deutlich geringer ausfallen. Stellt man die erhalten Werte in Form einer Arrheniusauftragung zusammen, so ergibt sich das in Abbildung 7-26 dargestellte Bild. Die beiden Ausgleichgeraden weisen eine ähnliche Steigung auf. Allerdings liegt die in dieser Arbeit nach dem kombinierten Modell bestimmte Gerade deutlich unterhalb derjenigen mit den von Raghuram und Nandi bestimmten Werten. Der berechnete Stoßfaktor ist nach dem kombiniertem Modell um einen Faktor 3 geringer als derjenige nach Raghuram und Nandi. Dieser Unterschied in den Daten lässt sich nicht allein dadurch erklären, dass der im kombinierten Modell separierte Effekt aus Backbiting und anschließender  $\beta$ -scission, von Raghuram und Nandi dem Toluol zugerechnet worden ist, da dieser Effekt mit sinkender Temperatur immer geringer wird und bei 50 °C kaum Auftreten sollte. Die gute Übereinstimmung der Temperaturabhängigkeit deutet darauf hin, dass ein systematischer Fehler vorliegen könnte, der im wesentlichen nur Auswirkungen auf den Stoßfaktor haben sollte. So wurde von Raghuram und Nandi keine volle Molmassenverteilung ermittelt. Die Auswertung stützte sich auf die Bestimmung des Gewichtsmittels mittels viskosimetrischen Messungen. Ein weiterer Hinweis auf einen zu hohen Wert ergibt sich daraus, dass Hutchinson et al. zur korrekten Beschreibung der Lage der Molmassenverteilung eines in Xylol hergestellten BA-Homopolymeren, die von Raghuram und Nandi bestimmten Daten genutzt haben, den Stoßfaktor aber um 10 % verringert haben. Toluol hat im Gegensatz zu Xylol aber 2 Methylgruppen, d.h. es stehen doppelt so viele Wasserstoffatome zur Abstraktion zur Verfügung, so dass von einer weiteren Verringerung ausgegangen werden kann. Zur eindeutigen Klärung dieser Frage müsste die Übertragungskonstante über sehr weite Temperaturbereiche mit Hilfe gleicher Methodiken bestimmt werden.



Abbildung 7-26 Arrheniusauftragung der Übertragungskonstanten zum Toluol.

In Abbildung 7-27 sind die ermittelten Daten für den Geschwindigkeitskoeffizienten der intramolekularen Übertragung zum Polymeren dargestellt. Zusätzlich sind die Daten eingetragen, die von Plessis et al.<sup>[82]</sup> mit Hilfe von Monte-Carlo Simulationen aus Emulsionspolymerisationen gewonnen wurden sowie die von Müller<sup>[76]</sup> aus ESR-Messungen gewonnenen. In beiden Referenzen wurden als Modell davon ausgegangen, dass nach einen Backbitingschritt nur ein verlangsamtes Wachstum der gebildeten mid-chain Radikale stattfindet. Von Müller wurde zur Beschreibung des verlangsamten Wachstums

der in Abschnitt 6.2.3 beschriebene Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient für das BAD genutzt. Mögliche  $\beta$ -scission Reaktionen wurden aufgrund der niedrigeren Temperaturen nicht berücksichtigt. Des weiteren ist der Hutchinson et al. aus semi-batch Experimenten bestimmte Wert eingetragen. Bei der Bestimmung dieses Wertes wurden mögliche  $\beta$ scission Reaktionen berücksichtigt.



Abbildung 7-27 Arrheniusauftragung der Werte für den Geschwindigkeitskoeffizienten des Backbitings mit den in dieser Arbeit bestimmten und den literaturbekannten Werten.

Betrachtet man die Werte, so lässt sich durch alle Werte eine Ausgleichsgerade legen, mit der sich innerhalb der Streuung alle Werte gut beschreiben lassen. Die Streubreite ist in der Abbildung durch einen grauen Korridor angedeutet. Aus der Ausgleichgeraden ergibt sich eine Aktivierungsenergie 34.5 kJ·mol<sup>-1</sup>. Die Tatsache, dass sich der Geschwindigkeitskoeffizient der intramolekularen Übertragung zum Polymeren, der mit verschiedenen experimentellen und analytischen Methoden gewonnen wurde, über sehr großen Temperaturbereich von −16 bis 240 °C gut mit einer Arrheniusbeziehung beschreiben lässt, lässt die Ergebnisse als gut gesichert erscheinen.

Betrachtet man die in dieser Arbeit bestimmten Werte für  $k_{bb}$ , so fällt auf, dass der Wert bei der höchsten Temperatur ein wenig unterhalb der Gesamtausgleichsgerade liegt. Dies kann einerseits an der Streuung der Messwerte liegen (Er liegt immer noch deutlich innerhalb des Fehlerbereichs). Andererseits könnte dies aber auch Ursachen haben, die im bisherigen Reaktionsschema nicht berücksichtigt worden sind. Es sind mehrere Möglichkeiten denkbar: (1) Aufgrund des bei der höchsten Synthesetemperatur hohen Anteils an sehr kurzen Ketten kann es dazu kommen, dass nicht mehr jede rein statistisch mögliche intramolekulare Übertragung stattfinden kann, da die zugehörige Kette nicht lang genug ist, um den Backbitingschritt zu ermöglichen. (2) Aufgrund des hohen Anteils an Verzweigungen und der kurzen Ketten wird der Reaktionsschritt durch in direkter Nachbarschaft vorhandene Verzweigungen behindert, was ebenfalls zu einem niedrigeren beobachtbaren Geschwindigkeitskoeffizienten führt. Dieses Verhalten müsste im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum durch eine geringere Menge an Verzweigungen, die durch einen Monomereinheit getrennt sind, bemerkbar machen. Die durch die Reaktionssequenz Backbiting-Wachstum-Backbiting-weiteres Wachstum entstehende Abfolge, lässt sich im Falle der Ethen-Polymerisation als doppelte Ethylverzweigung im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bestimmen.<sup>[83,84]</sup> Diese Bestimmung ist aber im Falle des Butylacrylats aufgrund sich überlagernder Signale nicht möglich. (3) Bei Ketten mit genügender Länge könnte es zu einem zweiten Backbitingschritt im Anschluss an den ersten kommen. Ein Hinweis auf das Vorliegen eines solchen Mechanismus müsste in der Molmassenverteilung zu finden sein. Betrachtet man die Molmassenverteilung des bei 240 °C hergestellten BA-Homopolymeren (siehe Abbildung 7-2) in Hinblick auf die Oligomere genauer, so erkennt man, dass der Oligomerpeak, der dem Pentamer zugeordnet werden kann etwas größer ausfällt als derjenige des Hexameren. Die häufigere Bildung des Pentameren könnte durch doppeltes Backbiting und anschließende β-scission erklärt werden. Dies würde bedeuten, dass ein Teil des Backbitings nicht zu einer Änderung der in dieser Arbeit untersuchten Sensoren führen würde. Der wahre Geschwindigkeitskoeffizient müsste ein wenig größer als der experimentell bestimmte sein. Da aber die Gesamtverzweigungen mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie bestimmt wurden, müsste dann der Geschwindigkeitskoeffizient,  $k_{\text{tr-pol}}$ , für die intermolekulare Übertragung zum Polymeren etwas kleiner als der bisher bestimmte sein. Da diese Anomalie (mehr Penta- als Hexamer) aber bei den niedrigen Temperaturen nicht beobachtet werden konnte, kann dieser Effekt nicht quantifiziert werden.

Eine Überprüfung, ob eine der obigen Vermutung zutreffend ist, wäre nur mit Hilfe von Experimenten bei noch höheren Temperaturen möglich. Diese würden aber zu Polymerisationsgraden kleiner als 10 führen und gleichzeitig und unvermeidbar bei noch höheren Umsätzen stattfinden. Gleichzeitig müsste eine Möglichkeit gefunden werden weitere Oligomerpeaks zu quantifizieren, die in der Analyse mittels GPC von benachbarten Oligomerpeaks überlagert werden. Es müsste also eine Möglichkeit zur quantitativen Analyse des hergestellten Polymeren auf mehrere Oligomere gefunden werden. Dies ist aber für größere Oligomere nicht zu erreichen.

Ein Wert für die  $\beta$ -scission findet sich nur bei Peck und Hutchinson.<sup>[80]</sup> Es wurde ein Wert von  $k_{\beta} = 6 \text{ s}^{-1}$  bei 138 °C ermittelt. Dieser ist zusammen mit einem Wert von  $k_{p,\text{tert}} / k_p = 0.0012$  aus semi-batch Experimenten unter Bestimmung der endständigen Doppelbindungen und des Verzweigungsgrades bestimmt worden. Der daraus berechnete Wert von  $C_{\beta} = 0.0451$  ist zusammen mit den in dieser Arbeit bestimmten Werten in Form einer Arrheniusauftragung dargestellt.



Abbildung 7-28 Arrheniusauftragung der Werte für die Geschwindigkeitskonstante der  $\beta$ -scission mit den in dieser Arbeit bestimmten und den literaturbekannten Werten.

Vergleicht man diesen Wert mit den in dieser Arbeit nach dem kombinierten Modell bestimmten Werten, so liegt dieser deutlich niedriger. Allerdings entspricht das von Peck und Hutchinson genutzte Modell im wesentlichen dem Modell 2 dieser Arbeit, ohne Berücksichtigung der intermolekularen Übertragung zum Polymeren. In diesem Modell sind die Werte der Geschwindigkeitskonstanten für die  $\beta$ -scission aber geringer. Vergleicht man den Wert mit den nach dem Modell 2 bestimmten Werten (geschlossenen Symbole in Abbildung 7-28) ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Daten.

Für die intermolekulare Übertragung zum Polymeren sind keine Daten in der Literatur bekannt, so dass hier nur ein Vergleich mit anderen Monomeren erfolgen kann. Hierzu sind alle in dieser Arbeit bestimmten Daten zusammen mit den bisher verwendeten literaturbekannten Daten in Tabelle 7-14 und Tabelle 7-15 zusammengefasst. Bei den

Monomer	Koeffizient	Stoßfaktor	$E_{\rm A}$ / kJ·mol <sup>-1</sup>	Quelle
		$8.7 \cdot 10^{6}$	21.8	diese Arbeit
	$k = 1  \mathrm{e}^{-1}$	$3.5 \cdot 10^7$	29.3	[82]
	K <sub>bb</sub> / S	$6.8 \cdot 10^{10}$	52.3	[76]
BA		$2.3 \cdot 10^8$	34.5	gesamt
	1 1	$3.2 \cdot 10^{14}$	101.2	diese Arbeit
	$k_{\text{tr-pol}}$ / L·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	$5.6 \cdot 10^8$	46.4	diese Arbeit (ohne 170 °C)
	$C_{eta}$ / mol·L <sup>-1</sup>	$1.1 \cdot 10^5$	46.6	diese Arbeit
	$k_{ m bb}$ / ${ m s}^{-1}$	$1.6 \cdot 10^{8}$	45.8	[85]
Ethen	$k_{\text{tr-pol}}$ / L·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	$1.0 \cdot 10^{8}$	49.2	[85]
	$C_{\beta}$ / mol·L <sup>-1</sup>	17	8.3	[85]

Vergleichsdaten in Tabelle 7-15 handelt es sich um Daten zu Styrol, die ebenfalls unter Detektion der Oligomere und mit Hilfe eines ähnlichen Reaktionsmechanismus erhalten wurden.

Tabelle 7-14Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien der in dieser Arbeit bestimmtenGeschwindigkeitskoeffizienten im Vergleich mit Literaturdaten und den Werten derModellsubstanz Ethen.

		BA		Styrol	
Monomer		$E_{\rm A}$ / kJ·mol <sup>-1</sup>	Quelle	$E_{\rm A}$ / kJ·mol <sup>-1</sup>	Quelle
Styrol	$K_{\rm bb} = k_{\beta} \cdot k_{\rm bb} / k_{\rm -bb}$	85.8	diese Arbeit	76.9	[86]
	$k_{\text{tr-pol}}$ / L·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	46.4	diese Arbeit	51.9	[86]
	$C_{eta}$	46.6	diese Arbeit	55.6	[86]

Tabelle 7-15Aktivierungsenergien der in dieser Arbeit bestimmten Geschwindigkeits-<br/>koeffizienten für BA und den von Campbell et al. bestimmten Werten für Styrol.

Der Vergleich mit den Werten für Ethen ist schon bei der Einzelbesprechung der Werte durchgeführt worden. Um die Werte mit den von Campbell et al. bestimmten Werten für Styrol zu vergleichen, muss zuerst eine Umrechnung erfolgen, da dort nur die Daten der Bruttoreaktion Backbiting mit anschließender  $\beta$ -scission angegeben worden sind. Da in dieser Arbeit der Backbitingschritt als irreversibel angenommen wurde, entspricht der Wert für  $k_{bb}$  dieser Arbeit, dem Wert von  $k_{bb} / k_{-bb}$  von Campbell et al.. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung bei allen drei Aktivierungsenergien. Die Aktivierungsenergien sind bis auf diejenige der Reaktionsfolge Backbiting mit anschließender  $\beta$ -scission für Styrol etwas größer als für BA. Dies lässt sich mit der größeren Flexibilität des Acrylats im

Vergleich zum Styrol erklären. Der Vergleich der Aktivierungsenergien der  $\beta$ -scission ist nur näherungsweise zulässig, da es sich bei der bei Campbell et al. angegebenen  $\beta$ scission, um eine  $\beta$ -scission am Kettenende handelt, was einer Depolymerisation entspricht. Bei dieser wird aus einem endständigen sekundären Radikal wieder ein endständiges sekundäres Radikal gebildet, während bei der in dieser Arbeit untersuchten  $\beta$ scission aus einem tertiären Radikal innerhalb der Kette ein endständiges sekundäres Radikal gebildet wird. Aus diesem Grund ist der Wert in Tabelle 7-15 in grau aufgeführt. Betrachtet man die Werte für die intermolekulare Übertragung auf das Polymere, so ist diesen die größte Unsicherheit zuzuschreiben. Genauere Daten ließen sich dazu nur durch Experimente bei noch höheren Umsätzen gewinnen, d.h. es müsste mindestens bis zu 80 % Umsatz gemessen werden, dies führt aber einerseits zu apparativen Problemen, da die Reaktionsmischung zu viskos werden würde (siehe Experiment HBA 14). Dem könnte nur durch eine Erhöhung das Lösungsmittelanteils entgegengewirkt werden, was aber zu einer Verringerung der Polymerkonzentration führen würde. Eine hohe Polymerkonzentration ist aber gerade nötig, um genauere Daten für die intermolekulare Übertragung zu erhalten. Andererseits ist bei sehr hohen Umsätzen eine deutlich andere Umgebung vorhanden, die eher derjenigen einer Matrixpolymerisation ähnelt. Für diese gelten aber andere Voraussetzungen als sie hier angenommen wurden, so müsste z.B. ein anderer Wert für den

Geschwindigkeitskoeffizienten der Abbruchsreaktion verwendet werden, da bei extrem hohen Umsätzen die freie Beweglichkeit der Makromoleküle nicht mehr gegeben ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in dieser Arbeit eine umfassende kinetische Analyse der Polymerisation von Butylacrylat unter extrem hohen Temperaturen durchgeführt worden ist. Dazu wurden die analytischen Beobachtungsmöglichkeiten, wie  $^{1}$ Hund <sup>13</sup>-C-NMR-Spektrometrie sowie die detaillierte Auswertung der Molmassenverteilungen in Hinblick auf den Trimeranteil, ausgeschöpft. Aus diesem komplexen Bild wurde mittels simulationsgestützer Analyse kinetische Informationen zu Übertragungs- und β-scission-Reaktionen gewonnen. Durch Vergleich mit literaturbekannten Daten für deutlich niedrigere Temperaturen konnte eine konsistente Beschreibung des Verhaltens der einzelnen Geschwindigkeitskoeffizienten über einen extrem weiten Zustandsbereich gewonnen werden.
# 8. Anhänge

## 8.1 Anhang A

Abkürzungsverzeichnis

Zeichen	Bedeutung
[η]	intrinsische Viskosität
[X]	Konzentration der Spezies in Klammern
A	Stoßfaktor
α	Mark-Houwink Koeffizient
С	Monomerkonzentration
$C_{eta}$	Geschwindigkeitskonstante der β-scission
$c_{\mathrm{M}}$	Monomerkonzentration
$C_{\rm tr,CTA}$	Übertragungskonstante zum Molmassenregler
$C_{ m tr,mon}$	Übertragungskonstante zum Monomeren
$C_{ m tr,Tol}$	Übertragungskonstante zum Toluol
$C_{\rm X}$	Verlangsamungsfaktor
<i>DP</i> <sub>n</sub>	Polymerisationsgrad
$DP_n^{0}$	Polymerisationsgrad ohne Molmassenregler
$\Delta U$	Umsatzdifferenz
$E_{\mathrm{A}}$	Aktivierungsenergie
f	Monomergehalt in der Reaktionsmischung
f	Initiatoreffektivität
F	Monomergehalt im Polymeren
h	Höhe, Signalintensität
Ι	Verzweigungsgrad
$I_{\rm LCB}$	Langkettenverzweigungsgrad
<i>I</i> <sub>SCB</sub>	Kurzkettenverzweigungsgrad
$I_{\text{TDB}}$	Anteil endständiger Doppelbindungen
Κ	Mark-Houwink Koeffizient
$k_{eta}$	Geschwindigkeitskoeffizient der β-scission
$k_{ m bb}$	Geschwindigkeitskoeffizient des Backbitings
k <sub>d</sub>	Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizient des Initiators
k <sub>p</sub>	Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient
k <sub>p,tert</sub>	Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient der tertiären Radikale

Zeichen	Bedeutung
k <sub>p,X</sub>	Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient des Allylradikals
kt	Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient
k <sub>tr,CTA</sub>	Geschwindigkeitskoeffizient der Übertragung zum Molmassenregler
k <sub>tr,mon</sub>	Geschwindigkeitskoeffizient der Übertragung zum Monomeren
k <sub>tr-pol</sub>	Geschwindigkeitskoeffizient für die Übertragung zum Polymeren
L	Polymerisationsgrad
$\Lambda_{ m H}$	Steigung der CLD-Auftragung
m	Masse
Μ	Molmasse
$m_0$	Monomermolmasse
$m_{ m Ini}$	Massenfluss des Initiators
$M_{ m N}$	Zahlenmittel der MWD
$M_{ m p}$	Molmasse am Peakmaximum der MWD
$M_{ m W}$	Gewichtsmittel der MWD
р	Druck
Q	Polydispersität
Θ	Temperatur in Celsius
r	Copolymerisationsparameter
ρ	Dichte
t	Zeit
Т	Temperatur
t <sub>Ret</sub>	Retentionszeit
U	Umsatz
Ζ.	Ladung

Tabelle 8-1Abkürzungsverzeichnis

#### 8.2 Anhang B

Fraktion	$M_{\rm p}$ / g·mol <sup>-1</sup> (MALDI-TOF)	$M_{\rm p}$ / g·mol <sup>-1</sup> (PS-RI)	V / ml
1	31850	24310	21.8420
2	29290	22083	21.9988
3	25706	20136	22.1552
4	23146	18173	22.3452
5	20842	16362	22.5348
6	18282	14624	22.7585
7	16234	13085	22.9482
8	14442	11657	23.1717
9	12650	10304	23.4112
10	11370	9152	23.6678
11	10090	8093	23.8908
12	9066	7133	24.1472
14	7018	5761	24.6372
16	5482	4459	25.2102
18	4202	3460	25.7833
20	3178	2631	26.4062
22	2410	2104	26.9633
24	1899	1654	27.4855
26	1387	1335	27.9765
28	1131	1054	28.4983

Tabelle der Molmassen der Fraktionen BAD-Polymeren zur Bestimmung der Mark-Houwink-Koeffizienten.

Tabelle 8-2Auflistung der mittels MALDI-TOF und GPC (RI-Detektor) Peakmolmassen der<br/>jeweiligen Fraktionen des BAD-Polymeren, die zur Bestimmung der<br/>Kalibrationskurve für die GPC und der Mark-Houwink-Koeffizienten genutzt<br/>wurden.

Probe	T∕°C	Pulsfolge- rate / $s^{-1}$	Puls- anzahl	Molmasse am 1. WP / $g \cdot mol^{-1}$	Molmasse am 2. WP / $g \cdot mol^{-1}$	$k_{\rm p} (1.{\rm WP}) / {\rm L\cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$	$k_{\rm p}$ (2.WP) / L·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>
BAD_1	33	1		17084	32995	17.7	17.1
BAD_2	35	1		16777	32668	17.4	17.0
BAD_3	60	1		33519	86136	35.8	46.1
BAD_4	60	5		9381	20899	50.2	55.9
BAD_5	50	1		28219	51827	29.8	27.4
BAD_6	50	5		6986	15991	36.9	42.3
BAD_7	21.0	1	1000	7989	17967	8.2	9.2
BAD_8	20.8	1	1700	8241	18479	8.4	9.4
BAD_9	30.0	1	700	12564	25920	13.0	13.4
BAD_10	40.0	1	300	18889	38246	19.7	20.0
BAD_11	40.1	1	400	18794	37355	19.6	19.5
BAD_12	49.9	1	200	27054	52084	28.6	27.5
BAD_13	50.0	1	300	27261	52911	28.8	28.0
BAD_14	60.0	1	180	32743		35.0	
BAD_15	40	5	500	4535	9689	23.7	25.3
BAD_16	40	5	800	4707	9661	24.6	25.2
BAD_17	50	5	600	6419	14410	33.9	38.1
BAD_18	60	5	400	8175	20119	43.7	53.8
BAD_19	60	5	400	8205	19725	43.9	52.7
BAD_20	70	5	250	10687	26884	57.8	72.7
BAD_21	70	5	250	10075	26322	54.5	71.2
BAD_22	80	5	150	16073		88.0	
BAD_24	40	5	1000	4572	9824	23.9	25.7
BAD_25	50	5	600	6647	15142	35.1	40.0
BAD_26	60	5	300	9246	22362	49.4	59.8
BAD_27	70	5	180	13517	28685	73.1	77.6
BAD_28	80	5	90	16591		90.9	
BAD_29	90	5	60	15707		87.1	
BAD_30	90	10	100	12694	23383	140.7	129.6
BAD_33	30	3	2200	4879	10344	15.1	16.0
BAD_34	40	3	1200	7180	16032	22.5	25.1
BAD_37	60	3	550	15798	31476	50.7	50.5
BAD_39	60	3	500	15012	29737	48.2	47.7
BAD_40	70	3	400	21596	40135	70.1	65.2

Tabelle 8-3Auflistung der Ergebnisse aller zur Bestimmung des Wachstumsgeschwindigkeits-<br/>koeffizienten kp von BAD genutzten PLP-GPC Experimenten.

Messung	Cyclohexenfluss / $g \cdot h^{-1}$	T∕°C	Umsatz / %	$M_{\rm N}$ / g·mol <sup>-1</sup>	$M_{\rm W}$ / g·mol <sup>-1</sup>
cHex03_1	14.58	214	2.90		
cHex03_2	14.58	215	3.10		
cHex03_3	14.58	216	3.30		
cHex03_4	14.58	217	3.34		
cHex03_5	14.58	218	3.60		
cHex03_6	29.16	216	2.87		
cHex03_7	29.16	216	2.82		
cHex03_8	29.16	216	2.71		
cHex04_1	14.58	165	0.39	13802	40034
cHex04_2	14.58	165	0.38		
cHex04_3	29.16	165	0.27	6352	18111
cHex04_4	29.16	165	0.27		
cHex04_5	43.74	165	0.21		
cHex04_6	43.74	165	0.27	4343	12394
cHex04_8	43.74	165	0.26		
cHex04_9	58.32	164	0.19	2770	7363
cHex04_10	58.32	164	0.17		
cHex04_11	14.58	196	1.61	12389	37598
cHex04_14	29.16	196	0.97	6222	18271
cHex04_15	29.16	196	0.85		
cHex04_16	29.16	196	1.08		
cHex04_17	43.74	195	0.89	4137	31007
cHex04_18	43.74	195	0.80		
cHex04_19	43.74	195	1.09		
cHex04_20	58.32	195	0.73	2900	21405
cHex04_22	58.32	195	0.80		
cHex05_2	14.58	221	4.03	10627	92950
cHex05_3	14.58	221	4.03		
cHex05_4	29.16	216	2.82		
cHex05_5	29.16	216	2.63	6039	124931
cHex05_6	29.16	216	2.65		
cHex05_7	43.74	215	2.20		
cHex05_8	43.74	215	2.30	4088	70340
cHex05_9	43.74	215	2.29		
cHex05_10	58.32	214	1.93	2610	56021
cHex05_11	58.32	214	2.08		
cHex05_12	58.32	214	1.88		

## 8.3 Anhang C

Messung	Cyclohexenfluss / g·h <sup>-1</sup>	T∕°C	Umsatz / %	$M_{\rm N}$ / g·mol <sup>-1</sup>	$M_{\rm W}$ / g·mol <sup>-1</sup>
cHex05_13	29.16	233	4.63	5719	336366
cHex05_14	29.16	233	4.69		
cHex05_15	43.74	228	4.27	4029	130651
cHex05_16	43.74	228	4.36		
cHex05_17	58.32	227	3.20	3182	46132
cHex05_18	58.32	227	3.28		
cHex06_1	14.58	197	1.56		
cHex06_2	14.58	197	1.69		
cHex06_3	14.58	197	1.79		
cHex07_1	14.58	198	1.70		
cHex07_2	14.58	198	1.77		
cHex07_12	14.58	197	1.72		
cHex07_13	14.58	195	1.59		
cHex07_14	14.58	195	1.40		
cHex07_15	14.58	195	1.40		
cHex07_16	29.16	194	1.29		
cHex07_17	29.16	194	1.21		
cHex07_24	29.16	194	1.16		
cHex08_1	43.74	197	1.22		
cHex08_2	43.74	197	1.19		
cHex08_10	43.74	196	1.19		
cHex08_13	58.32	195	1.03		
cHex08_14	58.32	195	0.99		
cHex08_21	58.32	195	1.08		
cHex09_1	14.58	220	3.89		
cHex09_2	14.58	221	3.86		
cHex09_3	29.16	219	3.31		
cHex09_4	29.16	218	2.63		
cHex09_5	29.16	219	2.77		
cHex09_6	29.16	215	3.23		
cHex09_7	29.16	219	3.20		
cHex09_8	29.16	219	3.32		
cHex09_14	43.74	215	2.60		
cHex09_15	43.74	215	2.65		
cHex09_25	58.32	212	2.07		
cHex09_26	58.32	211	1.99		
cHex10_1	14.58	166	0.44		
cHex10_2	14.58	166	0.41		
cHex11_1	29.16	167	0.30		
cHex11_2	29.16	167	0.30		

Messung	Cyclohexenfluss / $g \cdot h^{-1}$	T∕°C	Umsatz / %	$M_{\rm N}$ / g·mol <sup>-1</sup>	$M_{\rm W}$ / g·mol <sup>-1</sup>
cHex11_9	29.16	166	0.25		
cHex12_1	43.74	167	0.31		
cHex12_2	43.74	166	0.24		
cHex12_10	58.32	165	0.13		
cHex12_11	58.32	165	0.13		

Tabelle 8-4 Umsatzdaten aller mit Cyclohexen als Molmassenregler durchgeführten Experimente ohne Zudosierung von Initiator. Falls bekannt ist auch das Zahlen- und Gewichtsmittel der MWD angegeben.

Messung	Cyclohexenfluss	T/°C	Initiator	Initiatorfluss	Grundumsatz	Umsatz /
wiessung	$/ g \cdot h^{-1}$	17 C	miniator	$/ g \cdot h^{-1}$	1%	%
cHex03_9	29.16	216.5	DTBP	0.010422	2.75	3.50
cHex03_10	29.16	216.5	DTBP	0.010422	2.75	3.52
cHex03_13	29.16	223	DTBP	0.031265	3.40	5.56
cHex03_14	29.16	223	DTBP	0.031265	3.40	5.42
cHex03_16	29.16	223	DTBP	0.031265	3.40	5.42
cHex03_21	29.16	235.5	DTBP	0.052109	5.10	8.81
cHex03_22	29.16	236	DTBP	0.052109	5.10	9.04
cHex03_23	29.16	237	DTBP	0.052109	5.10	9.13
cHex03_24	29.16	238	DTBP	0.052109	5.10	8.75
cHex03_25	29.16	236	DTBP	0.052109	5.10	9.06
cHex06_6	14.58	200.5	DTBP	0.019595	1.70	3.51
cHex06_7	14.58	201	DTBP	0.019595	1.70	3.50
cHex07_3	14.58	201.5	DTBP	0.015679	1.71	3.20
cHex07_4	14.58	201	DTBP	0.015679	1.71	3.09
cHex07_18	29.16	196.5	DTBP	0.015679	1.20	1.78
cHex07_20	29.16	196	DTBP	0.015679	1.20	1.82
cHex07_21	29.16	198	DTBP	0.047036	1.40	2.31
cHex07_23	29.16	198	DTBP	0.047036	1.40	2.33
cHex07_26	29.16	207	DTBP	0.117589	1.95	5.06
cHex07_28	29.16	207	DTBP	0.117589	1.95	5.22
cHex07_29	29.16	219.5	DTBP	0.141107	3.05	8.69
cHex07_30	29.16	220.5	DTBP	0.141107	3.05	8.64
cHex08_3	43.74	196	DTBP	0.015678	1.10	1.38
cHex08_4	43.74	196	DTBP	0.015678	1.10	1.43
cHex08_5	43.74	197	DTBP	0.047034	1.10	2.05
cHex08_6	43.74	197	DTBP	0.047034	1.10	2.02
cHex08_7	43.74	199	DTBP	0.117586	1.20	3.00
cHex08_8	43.74	199	DTBP	0.117586	1.20	2.91

Messung	Cyclohexenfluss / $g \cdot h^{-1}$	T∕°C	Initiator	Initiatorfluss / $g \cdot h^{-1}$	Grundumsatz /%	Umsatz / %
cHex08_9	43.74	199	DTBP	0.117586	1.20	2.96
cHex08_11	43.74	201	DTBP	0.195977	1.30	4.24
cHex08_12	43.74	201	DTBP	0.195977	1.30	4.32
cHex08_15	58.32	196	DTBP	0.015678	0.95	1.11
cHex08_16	58.32	196	DTBP	0.015678	0.95	1.10
cHex08_17	58.32	196	DTBP	0.047034	0.95	1.62
cHex08_18	58.32	196	DTBP	0.047034	0.95	1.58
cHex08_19	58.32	198	DTBP	0.117586	1.05	2.19
cHex08_20	58.32	197	DTBP	0.117586	1.00	2.24
cHex08_22	58.32	200	DTBP	0.235172	1.15	3.41
cHex08_23	58.32	199	DTBP	0.235172	1.10	3.46
cHex09_10	29.16	222	DTBP	0.015676	3.25	4.67
cHex09_11	29.16	221	DTBP	0.015676	3.20	4.61
cHex09_12	29.16	228.5	DTBP	0.031352	4.15	6.65
cHex09_13	29.16	229.5	DTBP	0.031352	4.20	6.73
cHex09_17	43.74	214	DTBP	0.015676	2.20	3.35
cHex09_18	43.74	217.5	DTBP	0.015676	2.45	3.29
cHex09_19	43.74	219.5	DTBP	0.031352	2.60	4.06
cHex09_20	43.74	219	DTBP	0.031352	2.60	4.05
cHex09_23	43.74	229.5	DTBP	0.078380	3.95	6.91
cHex09_24	43.74	229	DTBP	0.078380	3.95	6.92
cHex09_27	58.32	214	DTBP	0.015676	1.95	2.64
cHex09_28	58.32	214	DTBP	0.015676	1.95	2.66
cHex09_30	58.32	216	DTBP	0.031352	2.10	3.24
cHex09_31	58.32	216	DTBP	0.031352	2.10	3.17
cHex09_32	58.32	218.5	DTBP	0.078380	2.25	4.20
cHex09_35	58.32	218.5	DTBP	0.078380	2.25	4.25
cHex10_3	14.58	167	TBPO	0.030092	0.40	1.62
cHex10_4	14.58	167	TBPO	0.030092	0.40	1.52
cHex10_5	14.58	169	TBPO	0.090277	0.50	3.02
cHex10_6	14.58	170	TBPO	0.090277	0.50	3.12
cHex11_3	29.16	166	TBPO	0.030095	0.20	0.81
cHex11_4	29.16	166	TBPO	0.030095	0.20	0.81
cHex11_5	29.16	167	TBPO	0.090284	0.22	1.47
cHex11_6	29.16	167	TBPO	0.090284	0.22	1.56
cHex11_7	29.16	169	TBPO	0.225709	0.25	2.76
cHex11_8	29.16	169	TBPO	0.225709	0.25	2.79
cHex12_3	43.74	166	TBPO	0.030094	0.22	0.58
cHex12_4	43.74	166	TBPO	0.030094	0.22	0.48
cHex12_5	43.74	166	TBPO	0.030094	0.22	0.58

Messung	Cyclohexenfluss $/g \cdot h^{-1}$	T/°C	Initiator	Initiatorfluss $( \sigma \cdot h^{-1} )$	Grundumsatz	Umsatz /
-1112 (	12.74	1(7		0.000201	0.25	1.02
CHex12_6	43.74	10/	IBPO	0.090281	0.25	1.02
cHex12_7	43.74	166	TBPO	0.090281	0.22	0.99
cHex12_8	43.74	167.5	TBPO	0.225703	0.25	1.89
cHex12_9	43.74	168	TBPO	0.225703	0.28	1.82
cHex12_14	58.32	166	TBPO	0.030094	0.15	0.39
cHex12_15	58.32	166	TBPO	0.030094	0.15	0.43
cHex12_16	58.32	166	TBPO	0.090281	0.15	0.65
cHex12_17	58.32	166	TBPO	0.090281	0.15	0.74
cHex12_19	58.32	167	TBPO	0.225703	0.18	1.38
cHex12_20	58.32	167	TBPO	0.225703	0.18	1.22
cHex12_22	58.32	168	TBPO	0.451405	0.20	2.13
cHex12_23	58.32	168	TBPO	0.451405	0.20	2.07

Tabelle 8-5 Umsatzdaten aller mit Cyclohexen als Molmassenregler durchgeführten Experimentemit Zudosierung von Initiator. Der angegebene Grundumsatz ist den jeweiligen Probenmit Hilfe der Daten aus Tabelle 8-4 zugeordnet worden.

## 8.4 Anhang K

	A / $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$E_{\rm A}$ / kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta V^{\#}$ / cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	Quelle
$k_{ m p}$	$1.88 \cdot 10^{7}$	34.3	-27.0	[38]
$k_{ m t}$	$8.11 \cdot 10^8$	4.6	15.8	[38]
$k_{ m tr,mon}$	$3.42 \cdot 10^8$	75.95	-5.6	[87]
$C_{ m tr,PA}$	0.82 (-)			[29]

Kinetische Koeffizienten

Tabelle 8-6Kinetische Koeffizienten für die Homopolymerisation von Ethen.

	A / $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$E_{\rm A}$ / kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta V^{\#}$ / cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	Quelle
$k_{ m p}$	$1.8 \cdot 10^{7}$	17.4	-12.1	[55,56]
$k_{ m t}$	$3.55 \cdot 10^7$	4.0	15.0	[88]
$C_{ m tr,mon}$	1.6·10 <sup>-2</sup> (-)	15.2		[64]

Tabelle 8-7Kinetische Koeffizienten für die Homopolymerisation von Butylacrylat.

Probe	Octenfluss / $g \cdot h^{-1}$	T∕°C	Umsatz / %	$M_{\rm N}$ / g·mol <sup>-1</sup>	$M_{ m W}$ / g·mol <sup>-1</sup>
Octen1_1	75.19	167	0.77		
Octen1_2	75.38	166	0.67		
Octen1_8	37.48	164	0.66		
Octen1_10	37.70	164	0.57		
Octen2_2	56.3	167	0.70		
Octen2_4	56.3	165	0.70		
Octen2_13	18.67	162	0.43		
Octen2_14	18.70	162	0.44		
Octen3_1	75.2	165	0.86		
Octen3_2	75.2	165	0.68	13600	26000
Octen3_3	56.3	164	0.61		
Octen3_4	56.3	164	0.50	20400	44000
Octen3_5	37.6	162	0.51		
Octen3_6	37.6	163	0.30		
Octen3_7	37.6	162	0.47	31700	81000
Octen3_8	18.7	161	0.45		
Octen3_9	18.7	162	0.45	73000	271000

#### 8.5 Anhang O

Tabelle 8-8 Umsatzdaten aller mit 1-Octen als Molmassenregler durchgeführten Experimente ohneZudosierung von Initiator. Falls bekannt ist auch das Zahlen- und Gewichtsmittel derMWD angegeben.

Probe	Octenfluss / $g \cdot h^{-1}$	T∕°C	Initiator	Initiatorfluss / $g \cdot h^{-1}$	Grundumsatz /%	Umsatz / %
Octen1_3	74.91	168	TBPO	1.4693	0.72	2.80
Octen1_4	74.84	169	TBPO	1.4693	0.72	2.86
Octen1_6	75.05	171	TBPO	2.9022	0.72	4.21
Octen1_7	75.00	171	TBPO	2.8901	0.72	4.19
Octen1_11	37.62	174	TBPO	1.4572	0.55	4.50
Octen1_12	37.49	174	TBPO	1.4572	0.55	4.46
Octen1_14	37.45	169	TBPO	0.6072	0.55	2.68
Octen1_15	37.73	168	TBPO	0.6072	0.55	2.71
Octen1_17	37.52	186	TBPO	2.9143	0.55	7.72
Octen1_18	37.57	187	TBPO	2.9143	0.55	7.68
Octen2_5	56.31	167	TBPO	0.6270	0.65	2.21
Octen2_7	56.29	167	TBPO	0.6270	0.65	2.20
Octen2_8	56.38	169	TBPO	1.4631	0.65	3.43
Octen2_9	56.49	169	TBPO	1.4631	0.65	3.35
Octen2_10	56.19	176	TBPO	2.9385	0.65	5.29
Octen2_11	56.17	177	TBPO	2.9385	0.65	5.38
Octen2_16	18.69	173	TBPO	0.6270	0.45	4.22
Octen2_18	18.65	174	TBPO	0.6270	0.45	4.21
Octen2_20	18.83	179	TBPO	1.2418	0.45	5.58
Octen2_21	18.72	180	TBPO	1.2418	0.45	5.58

Tabelle 8-9 Umsatzdaten aller mit 1-Octen als Molmassenregler durchgeführten Experimente mitZudosierung von Initiator. Der angegebene Grundumsatz ist den jeweiligen Proben mitHilfe der Daten aus Tabelle 8-8 zugeordnet worden.

Messung	Propenfluss $/g \cdot h^{-1}$	T∕°C	Initiator	Initiatorfluss $/g \cdot h^{-1}$	Grundumsatz	Umsatz / %
Prop2 7	99.6	199	DTBP	0.0020715	0.54	3.94
Prop2 8	99.6	199	DTBP	0.0020715	0.54	4.09
Prop3 4	99.6	197	DTBP	0.0010085	0.44	2.36
Prop3_8	99.6	199	DTBP	0.0021010	0.44	3.62
Prop3_9	99.6	199	DTBP	0.0021010	0.44	3.62
Prop4_3	150	195.5	DTBP	0.0010485	0.075	1.74
Prop4_5	150	195.5	DTBP	0.0010485	0.075	1.78
Prop4_7	150	196.5	DTBP	0.0020971	0.075	2.97
Prop4_9	150	196.5	DTBP	0.0020971	0.075	2.90
Prop4_11	150	198.5	DTBP	0.0031670	0.075	3.93
Prop4_13	150	200.5	DTBP	0.0031670	0.075	3.81
Prop5_5	150	198	DTBP	0.0031757	0.18	3.87
Prop5_6	150	197.5	DTBP	0.0031757	0.18	3.88
Prop5_9	150	201	DTBP	0.0042062	0.20	4.68
Prop5_10	150	204	DTBP	0.0042062	0.20	4.78
Prop6_5	100.2	200.5	DTBP	0.0031900	0.09	5.16
Prop6_6	100.2	201.5	DTBP	0.0031900	0.09	5.22
Prop7_5	150	218	DTBP	0.0012545	0.25	4.51
Prop7_6	150	218	DTBP	0.0012545	0.25	4.48
Prop7_8	150	230.5	DTBP	0.0030108	0.25	6.93
Prop7_10	150	230.5	DTBP	0.0030108	0.25	7.12
Prop8_4	100.2	221	DTBP	0.0011214	0.20	5.11
Prop8_5	100.2	221	DTBP	0.0011214	0.20	5.01
Prop8_6	100.2	237.5	DTBP	0.0019789	0.20	7.87
Prop8_8	100.2	238	DTBP	0.0020009	0.20	7.85
Prop8_9	100.2	247.5	DTBP	0.0031003	0.20	10.64
Prop8_10	100.2	247.5	DTBP	0.0031443	0.20	10.66
Prop8_13	49.8	227	DTBP	0.0010774	0.15	5.21
Prop8_15	49.8	228	DTBP	0.0010774	0.15	5.22
Prop8_19	49.8	241	DTBP	0.0020009	0.15	8.56
Prop8_20	49.8	240	DTBP	0.0020009	0.15	8.58
Prop8_21	49.8	256	DTBP	0.0028364	0.15	10.92
Prop8_22	49.8	256	DTBP	0.0028364	0.15	10.99
Prop10_3	99.6	168	TBPA	0.0015204	0.16	1.81
Prop10_4	99.6	168	TBPA	0.0015204	0.16	1.77
Prop10_5	99.6	170	TBPA	0.0050266	0.16	3.71
Prop10_6	99.6	170	TBPA	0.0050266	0.16	3.69

## 8.6 Anhang P

Messung	Propenfluss / $g \cdot h^{-1}$	T∕°C	Initiator	Initiatorfluss / g·h <sup>-1</sup>	Grundumsatz /%	Umsatz / %
Prop11_3	150	167.5	TBPA	0.0015405	0.02	1.22
Prop11_4	150	167.5	TBPA	0.0016021	0.02	1.33
Prop11_5	150	167	TBPA	0.0016021	0.02	1.33
Prop11_6	150	167.5	TBPA	0.0037281	0.02	2.06
Prop11_8	150	167.5	TBPA	0.0037281	0.02	1.91
Prop11_9	150	167.5	TBPA	0.0037589	0.02	1.91
Prop11_10	150	171.5	TBPA	0.0087810	0.02	3.67
Prop11_11	150	172	TBPA	0.0088426	0.02	3.61
Prop13_1	99.6	169.5	TBPO	0.0072090	0.05	3.87
Prop13_3	99.6	170.5	TBPO	0.0072090	0.05	3.86
Prop13_4	99.6	168.5	TBPO	0.0035695	0.05	2.40
Prop13_5	99.6	168.5	TBPO	0.0035695	0.05	2.43
Prop13_7	99.6	174.5	TBPO	0.0115485	0.05	5.54
Prop13_9	99.6	177.5	TBPO	0.0115485	0.05	5.60

Tabelle 8-10 Umsatzdaten aller mit Propen als Molmassenregler durchgeführten Experimente mitZudosierung von Initiator und den jeweiligen Grundumsätzen.

#### 8.7 Anhang V

#### Zur Durchführung der Grundumsatzstudie benutztes VBA-skript:

```
Sub CommandButton1_Click()
  Matthias Müller
' Universität Göttingen
Dim app As Object
Dim model As String
Dim recipe As String
Dim temperature As Double
Dim pressure As Double
Dim kreuzterm As Double
model = Worksheets(1).Cells(2, 3).Value
recipe = Worksheets(1).Cells(3, 3).Value
temperature = Worksheets(1).Cells(2, 7).Value
pressure = Worksheets(1).Cells(3, 7).Value
kreuzterm = Worksheets(1).Cells(5, 3).Value
                                                                                  ' Name der Modelldatei
' Name der Rezepturdatei
                                                                                   ' Temperatur
                                                                                   ' Druck
                                                                                   ' Kreuzterminierung
Dim root_line As Long
                                                                                   ' Start für Tabellenverarbeitung
Dim root_column As Long
Dim line As Long
                                                                                  ' Zähler für Tabellenverarbeitung
Dim column As Long
Dim line_2 As Long
Dim column_2 As Long
Dim x_value As Double
                                                                                   ' Werte zur Übergabe an Simulation
Dim y_value As Double
                                                                                   ' Werte zur Übergabe an Simulation
Dim x_parameter As String
Dim y_parameter As String
                                                                                   ' Werte zur Übergabe an Simulation
' Werte zur Übergabe an Simulation
                                                                                   Rückgabename aus PrediciRückgabewert aus PrediciAbbruch weil keine Daten
Dim result parameter As String
Dim sim_result As Double
Dim no_data As Boolean
Dim result_param_anzahl As Double
Dim blattname As String
root_line = 11
root_column = 1
no_data = False
result param anzahl = 1
While Not IsEmpty(Worksheets(1).Cells(9, 2 + result_param_anzahl + 1))
     result param anzahl = result param anzahl + 1
Wend
i = result param anzahl
If IsEmpty(Worksheets(1).Cells(1 + root_line, 1 + root_column)) Then
      While i > 0
           blattname = Str(temperature) + "_" + Str(kreuzterm) + "_" + Worksheets(1).Cells(9, 2 + i).Value
           Worksheets(2).Select
           Sheets.Add
           Worksheets(2).name = blattname
           x value = 1
           y_value = 1
                                                                                        Übertragen der Kopfzeilen auf das neue TabellenblattSchleife über ZeilenSchleife über Spalten
           While x_value < 9
                While y_value < 13
                      Worksheets(2).Cells(x_value, y_value).Value = Worksheets(1).Cells(x_value, y_value).Value
                      y_value = y_value + 1
                Wend
                x_value = x_value + 1
y_value = 1
           Wend
           Worksheets(2).Cells(9, 1).Value = Worksheets(1).Cells(9, 1).Value
Worksheets(2).Cells(9, 3).Value = Worksheets(1).Cells(9, 2 + i).Value
Worksheets(1).Select
           i = i - 1
      Wend
End If
result_parameter = Worksheets(1).Cells(9, 3).Value
x_parameter = Worksheets(1).Cells(6, 3).Value
y_parameter = Worksheets(1).Cells(7, 3).Value
 x_value = 0
y_value = 0
Set app = CreateObject("Predici.Application.1")
                                                                                  ' Erzeugen des Prozesses Predici
                                                                                  ' Da wird dann das app gelöscht, so das auch im
' Fehlerfall kein Objekt übrigbleiben dürfte
On Error GoTo AppEnde
app.Visible = Worksheets(1).Cells(4, 3).Value
                                                                                  ' Predici wird sichtbar oder nicht!
app.SetWorkingPath (Worksheets(1).Cells(1, 3).Value)
                                                                                  ' Setzen des Modellpfads
line = 1
column =
line 2 = 1
column 2 = 1
While Not IsEmpty(Worksheets(1).Cells(line + root_line, root_column)) And Not no_data
                                                                                     Schleife über Zeilen
     Worksheets(1).Cells(6, 7).Value = line
```

```
i = result_param_anzahl
```

```
While i > 0
          Worksheets(i + 1).Cells(line + root_line, root_column) = Worksheets(1).Cells(line + root_line, root_column)
          i = i - 1
     Wend
     While Not IsEmpty(Worksheets(1).Cells(root_line, column + root_column)) And Not no_data
' Schleife über Spalten
          i = result_param_anzahl
          While i > 0
              Worksheets(i + 1).Cells(root_line, column + root_column) = Worksheets(1).Cells(root_line, colun + root_column)
              i = i - 1
          Wend
          Worksheets(1).Cells(7, 7).Value = column
          If Not IsEmpty(Worksheets(1).Cells(line + root_line, column + root_column)) And Not Worksheets(1).Cells(line +
root_line, column + root_column).Value = "-" Then
                                                                       ' Prüfung ob Zelle leer
              line_2 = line
                                                                        ' falls nicht Position fürs weiterrechnen merken
              column_2 = column
         Else
                                                                        ' Falls eine leere Zelle auftaucht, Schleife beenden
             GoTo weiter
                                                                        ' und Beginn der Rechnungen
         End If
         column = column + 1
    Wend
column = 1
line = line + 1
Wend
weiter:
line = line 2
column = column_2
While Not IsEmpty(Worksheets(1).Cells(line + root_line, root_column)) And Not no_data
                                                                          Schleife über Zeilen
    Worksheets(1).Cells(6, 7).Value = line
    Worksheets(1).Cells(line + root_line, column + root_column).Activate
         Worksheets(1).Cells(7, 7).Value = column
         x_value = Worksheets(1).Cells(root_line, column + root_column).Value
y_value = Worksheets(1).Cells(line + root_line, root_column).Value
         Call app.OpenProblemAndRecipe(model, recipe, temperature, pressure)
                                                                                     An dieser Stelle wird das Modell mit Rezeptur
geöffnet!
          On Error GoTo AppEnde
         Call app.SetConstantValue(x_parameter, x_value)
Call app.SetConstantValue(y_parameter, y_value)
Call app.SetConstantValue("Kreuzterminierung", kreuzterm)
         app.Integration
          i = result_param_anzahl
          While i > 0
result_parameter = Worksheets(1).Cells(9, 2 + i).Value
              result = ap.GetFuncValue(result_parameter)
Worksheets(i + 1).Cells(line + root_line, column + root_column).Value = sim_result
Worksheets(i + 1).Cells(line + root_line, root_column) = Worksheets(1).Cells(line + root_line, root_column)
Worksheets(i + 1).Cells(root_line, column + root_column) = Worksheets(1).Cells(root_line, column)
root column)
              ,
i = i - 1
          Wend
          Worksheets(1).Cells(line + root_line, column + root_column).Value = sim_result
          column = column + 1
     Wend
column = 1
line = line + 1
Wend
app.Quit
Set app = Nothing
GoTo Ende
' Hierhin im Fehlerfall und am Programmende
AppEnde:
                                                                                         ' Beenden des Prozesses
app.Quit
Set app = Nothing
' Hierhin im erfolgreichen Fall
Ende:
End Sub
Private Sub CommandButton3_Click()
' Matthias Müller
' Universität Göttingen
Dim app As Object
Dim model As String
Dim recipe As String
Dim temperature As Double
Dim pressure As Double
Dim kreuzterm As Double
model = Worksheets(1).Cells(2, 3).Value
                                                                       ' Name der Modelldatei
```

recipe = Worksheets(1).Cells(3, 3).Value temperature = Worksheets(1).Cells(2, 7).Value pressure = Worksheets(1).Cells(3, 7).Value ' Name der Rezepturdatei ' Temperatur ' Druck kreuzterm = 0 Dim root line As Long ' Start für Tabellenverarbeitung Dim root\_column As Long ' Zähler für Tabellenverarbeitung Dim line As Long Dim column As Long Dim line\_2 As Long Dim column\_2 As Long Dim x\_value As Double Dim y\_value As Double ' Werte zur Übergabe an Simulation Dim x\_parameter As String Dim y\_parameter As String Dim result\_parameter As String Dim result\_parameter2 As String Dim result\_parameter3 As String Dim sim\_result As Double ' Rückgabe aus Predici Dim sim\_result2 As Double Dim sim\_result3 As Double Rückgabe aus Predici Rückgabe aus Predici Abbruch weil keine Daten Dim no data As Boolean Dim MT2 Umsatz As Double Dim diff\_Umsatz As Double Dim ges\_Umsatz As Double Dim f\_high As Double Dim f low As Double Dim f\_new As Double Dim U\_low As Double Dim U high As Double Dim slope As Double Dim diff\_GUmsatz As Double Dim GUmsatz As Double Dim GUf\_high As Double Dim GUf\_low As Double Dim GUf\_new As Double Dim GU\_low As Double Dim GU\_high As Double Dim GU\_high As Double Dim GUslope As Double Dim gi As Integer Dim i As Integer Dim diff\_grund As Double Dim diff\_ges As Double result\_parameter = Worksheets(1).Cells(9, 3).Value result\_parameter2 = Worksheets(1).Cells(9, 4).Value result\_parameter3 = Worksheets(1).Cells(9, 4).Value x\_parameter = Worksheets(1).Cells(6, 3).Value y\_parameter = Worksheets(1).Cells(7, 3).Value root line = 11root\_column no data = False threshold = 0.0000001x value = 1y\_value = While x value < 9 Übertragen der Kopfzeilen auf 2. Tabellenblatt ' Schleife über Zeilen ' Schleife über Spalten While y\_value < 13 Worksheets(2).Cells(x\_value, y\_value).Value = Worksheets(1).Cells(x\_value, y\_value).Value Worksheets(3).Cells(x\_value, y\_value).Value = Worksheets(1).Cells(x\_value, y\_value).Value y\_value = y\_value + 1 Wend y\_value x\_value = x\_value + 1 y\_value = 1 Wend x\_value = 0  $y_value = 0$ Set app = CreateObject("Predici.Application.1") ' Erzeugen des Prozesses Predici ' Da wird dann das app gelöscht, so das auch im ' Fehlerfall kein Objekt übrigbleiben dürfte On Error GoTo AppEnde app.Visible = Worksheets(1).Cells(4, 3).Value ' Die Anwendung wird sichtbar oder nicht! app.SetWorkingPath (Worksheets(1).Cells(1, 3).Value) ' Setzen des Modellpfads Application.DisplayAlerts = False line = 28column = 12 While Not IsEmpty(Worksheets(1).Cells(line + root\_line, root\_column)) And Not no\_data Schleife über Zeilen Worksheets(1).Cells(6, 7).Value = line
Worksheets(2).Cells(line + root\_line, root\_column) = Worksheets(1).Cells(line + root\_line, root\_column)
Worksheets(3).Cells(line + root\_line, root\_column) = Worksheets(1).Cells(line + root\_line, root\_column) Worksheets(1).Cells(line + root\_line, column + root\_column).Activate
Worksheets(1).Cells(7, 7).Value = column ges\_Umsatz = Worksheets(1).Cells(line + root\_line, column + root\_column).Value GUmsatz = Worksheets(1).Cells(root\_line + 1, root\_column + column).Value Anteil = GUmsatz / ges\_Umsatz MT2\_Umsatz = ges\_Umsatz - GUmsatz GUf\_start = (0.8 + 0.2 \* Anteil) \* Worksheets(1).Cells(root\_line, root\_column + column).Value U low = GUmsatz

```
f low = 0
            f_cov = 0 = 0 = 0.8 + 0.2 * (1 - Anteil)) * Worksheets(1).Cells(root_line + line, root_column).Value
f_high = f_start
f_new = f_high
            i = 0
            diff_Umsatz = 1
            diff GUmsatz = 1
            While (diff_GUmsatz > threshold) Or (diff_Umsatz > threshold)
                  i = i + 1
                  gi = 0
                 diff GUmsatz = 1
                  GUf_low = 0
                  GU_low = 0
GUf_high = GUf_start
                  GUf_new = GUf_high
GU_high = 0
                  y value = f new
                  While diff_GUmsatz > threshold
                        x_value = GUf_new
                       gi = gi + 1
                       Worksheets(1).Cells(6, 8).Value = gi
Worksheets(1).Cells(7, 8).Value = i
                       Worksheets(1).Cells(line + root_line, column + root_column).Activate
                       Call app.OpenProblemAndRecipe(model, recipe, temperature, pressure)
' An dieser Stelle wird das Modell mit Rezeptur
geöffnet!
                       On Error GoTo AppEnde
                       Call app.SetConstantValue(x_parameter, x_value)
                       Call app.SetConstantValue(y_parameter, y_value)
Call app.SetConstantValue("Kreuzterminierung", kreuzterm)
                        app.Integration
                        sim_result = app.GetFuncValue(result_parameter)
                        sim_result2 = app.GetFuncValue(result_parameter2)
sim_result3 = app.GetFuncValue(result_parameter3)
                       diff_Umsatz = (1 - sim_result / ges_Umsatz) * (1 - sim_result / ges_Umsatz)
diff_GUmsatz = (1 - sim_result3 / GUmsatz) * (1 - sim_result3 / GUmsatz)
                        Worksheets(1).Cells(7, 13).Value = diff_Umsatz
                        Worksheets(1).Cells(6, 13).Value = diff_GUmsat2
Worksheets(1).Cells(6, 12).Value = diff_GUmsatz
Worksheets(1).Cells(6, 12).Value = sim_result
Worksheets(1).Cells(6, 12).Value = y_value
Worksheets(1).Cells(6, 11).Value = y_value
                        If sim_result3 < GUmsatz Then
                             If GU_high = 0 Then
GU_high = sim_result3
GUf_high = x_value
                              Else
                                 GU_low = sim_result3
                                    GUf_low = x_value
                             End If
                        Else
                             e
GU_high = sim_result3
GUf_high = x_value
If GU_low = 0 Then
x_value = x_value
End If
                        End If
If gi = 1 Then
                              GUf_new = x_value * (GUmsatz / sim_result3) * (GUmsatz / sim_result3)
                        Else
                             e
GUSlope = (GUf_high - GUf_low) / (GU_high - GU_low)
GUf_new = x_value + GUslope * (GUmsatz - sim_result3)
                       End If
                  Wend
                  U_low = sim_result3
f_new = f_start
                  If sim_result < ges_Umsatz Then
If U_high = 0 Then
                             U_high = 0 Inen
U_high = sim_result
f_high = y_value
                       Else
                            se
U_low = sim_result
f_low = y_value
                       End If
                  Else
                       e
U_high = sim_result
f_high = y_value
                  End If
            Wend
            Worksheets(2).Cells(line + root_line, column + root_column).Value = x_value
Worksheets(3).Cells(line + root_line, column + root_column).Value = y_value
            app.Quit
Set app = Nothing
            Set app = CreateObject("Predici.Application.1")
                                                                                            ' Erzeugen des Prozesses Predici
                                                                                            ' Da wird dann das app gelöscht, so das auch im
            On Error GoTo AppEnde
                                                                                            ' Fehlerfall kein Objekt übrigbleiben dürfte
' Die Anwendung wird sichtbar oder nicht!
            app.Visible = Worksheets(1).Cells(4, 3).Value
```

End Sub

- [1] M. Busch, *Dissertation*, Göttingen (**1993**)
- [2] M. Buback, M. Busch, K. Lovis, F.-O. Mähling, *Chem. Ing. Tech.*, **67**, 1652-1655 (**1995**)
- [3] M. Buback, M. Busch, K. Lovis, F.-O. Mähling, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 303-313 (**1996**)
- [4] K. Lovis, *Dissertation*, Göttingen (**1995**)
- [5] L. Wittkowski, *Dissertation*, Göttingen (1998)
- [6] H. Latz, *Dissertation*, Göttingen (2004)
- [7] F. O. Mähling, *Dissertation*, Göttingen (1995)
- [8] M. Buback, C. Hinton, *High-pressure techniques in chemistry and physics: a practical approach*, Issacs and Holzapfel (ed.) [Oxford Univ. Press, **1997**]
- [9] P. Deufelhardt, M. Wulkow, Konrad Zuse Zentrum, Berlin, Preprint SC94-22 (1994)
- [10] "Predici the software package for realizing polymerization kinetics", proceedings of the 8<sup>th</sup> conference of the European Consortium of Mathematics in Industry 1994, Springer, Berlin 1995
- [11] M. Buback, M. Busch, R.A. Lämmel, *Macromol. Theory Simul.*, 5, 845-861 (1996)
- [12] M. Buback, S. Klingbeil, J. Sandmann, M.-B. Sderra, H.P. Vögele, H. Wackerbarth, L. Wittkowski, Z. Phys. Chem., 210, 299-221 (1999)
- [13] a) M. Buback, H. Lendle, Z. Naturforsch., Part A, 34a, 1482-1488 (1979)
  b) M. Buback, S. Klingbeil, Chem. Ing. Tech., 67, 493-495 (1995)
  c) M. Buback, C. Hinton, Z. Phys. Chem., 193, 61-85 (1996)
- [14] M. Buback, *Makromol. Chem.*, **181**, 373-382 (**1980**)
- [15] P. Becker, M. Buback, J. Sandmann, *Macromol. Chem. Phys.*, 203, 2113-2123 (2002)
- [16] J. Sandmann, *Dissertation*, Göttingen, (2000)
- [17] M. Stickler, G. Meyerhoff, *Makromol. Chem.*, **179**, 2729-2745 (**1978**)
- [18] J.P.A. Heuts, D. Kukulj, D.J. Forster, T.P. Davis, *Macromolecules*, **31**, 2894-2905 (1998)
- [19] J.P.A. Heuts, T.P. Davis, G.T. Russell, *Macromolecules*, **32**, 6019-6030 (**1999**)

- [20] M. Fernandez-Garcia, M. Delgue, E.L. Madruga, *Macromol. Chem. Phys.*, 198, 3883-3892 (1997)
- [21] K.G. Suddaby, D.R. Maloney, D.M. Haddleton, *Macromolecules*, **30**, 702-713 (**1997**)
- [22] D. Kukulj, T.P. Davis, R.G. Gilbert, *Macromolecules*, **31**, 994-999 (**1998**)
- [23] H.A.S Schoonbrood, S.C.J. Pierik, B. van den Reijen, J.A. Heuts, A.L. German, *Macromolecules*, **29**, 6717-6723 (**1996**)
- [24] J.L. de la Fuente, E.L. Madruga, J. Polym. Sci., Polym. Chem., 36, 2913-2925 (1998)
- [25] R.A. Hutchinson, D.A. Paquet, Jr., J.H. McMinn, *Macromolecules*, **28**, 5655-5663 (**1995**)
- [26] P.A. Clay, R.G. Gilbert, *Macromolecules*, 28, 552-569 (1995)
- [27] G. Moad, C.L. Moad, *Macromolecules*, **29**, 7727-7733 (**1996**)
- [28] B. Wand, mündl. Mitteilung
- [29] P. Becker, *Dissertation*, Göttingen (2001)
- [30] L. Boghetich, G.A. Mortimer, G.W. Daues, J. Polym. Sci., 61, 3 (1962)
- [31] G.A. Mortimer, J. Polym. Sci. A-1, 10, 163 (1972)
- [32] G.A. Mortimer, J. Polym. Sci. A-1, 8, 1535 (1970)
- [33] G.A. Mortimer, J. Polym. Sci. A-1, 4, 881-900 (1966)
- [34] F.M. Mirabella, A.Bafna, J. Polym. Sci., 40, 1637-1643 (2002)
- [35] F. Becker, *Dissertation*, Göttingen (2005)
- [36] H. Fischer, L. Radom, Angew. Chem., 113, 1380-1414 (2001)
- [37] G.A. Mortimer, J. Polym. Sci. A-1, 8, 1513 (1970)
- [38] J. Schweer, *Dissertation*, Göttingen (1988)
- [39] J.B.L. de Kock, *Dissertation*, Eindhoven (1999)
- [40] T. Körtvélyesi, J. Mol. Struct. (Theochem), 277, 135-146 (1992)
- [41] T. Körtvélyesi, J. Mol. Struct. (Theochem), 331, 201-202 (1995)

- [42] D.L. Trumbo, R.A. Zander, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 29, 1053-1059 (1991)
- [43] V.N. Genkin, V.V. Sokolov, Doklady Akademii Nauk USSR, 244, 94-96 (1977)
- [44] O.F. Olaj, I. Bitai, F. Hinkelmann, *Makromol. Chem.*, **188**, 1689-1702 (**1987**)
- [45] a) S. Beuermann, M. Buback, T. Davis, R.A. Hutchinson, B. Klumperman, A. Kajuewara, I. Lacik, G. Russell, A. Abe, I. Ando, M. Baron, D. Berek, H. Chan, J.-Y.F. Chen, G. Costa, J. Economyu, G. Fuller, R.G. Gilbert, M. Hess, S. Hvilsted, K. Horic, J.-I. Jin, R.G. Jones, A.R. Khokhlov, P. Kratochvil, P. Kubisa, H.M. Laun, J.-P. Pascault, S. Penczek, J.M. Perena, E. Reichmanis, R.D. Sanderson, J.V. Seppaelae, A. de Souza Gomes, R.F.T. Stepto, D. Tabak, H. Tenhu, J.-P. Vairon, J. Vohlidal, F. Wang, W.J. Work, *Pure and Applied Chemistry*, **75**, 8, 1091-1096 (2003)
  b) J.M. Asua, S. Beuermann, M. Buback, P. Castignolles, B. Charleux, R.G. Gilbert, R.A. Hutchinson, J.R. Leiza, A.N. Nikitin, J.-P. Vairon, A.M van Herk, *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 16, 2151-2160 (2004)
- [46] M. Buback, R.G. Gilbert, R.A. Hutchinson, B. Klumpermann, F.-D. Kuchta, B.G. Manders, K.F. O'Driscoll, G.T. Russell, J. Schweer, *Macromol. Chem. Phys.*, 196, 3267-3280 (1995)
- [47] J. Sarnecki, J. Schweer, *Macromolecules*, **28**, 4080-4088 (**1995**)
- [48] R. Lämmel, *Dissertation*, Göttingen (1997)
- [49] Z. Grubistic, R. Rempp, H. Benoit, J. Polymer Sci., 5, 753 (1967)
- [50] K. Tanaka, B. Yamada, Ch.M. Fellows, R.G. Gilbert, T.P. Davis, L.H. Yee, G.B. Smith, M.T.L. Rees, G.T. Russell, J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem., 39, 3902-3915 (2001)
- [51] M. Buback, A. Feldermann, Ch. Barner-Kowollik, I. Lacík, *Macromolecules*, **34**, 5439-5448 (**2001**)
- [52] R.A. Hutchinson, J.H. McMinn, D.A. Paquet Jr., S. Beuermann, C. Jackson, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1103-1113 (**1997**)
- [53] S. Beuermann, M. Buback, T.P. Davis, R.G. Gilbert, R.A. Hutchinson, A. Kajiwara, B. Klumpermann, G.T. Russell, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 1355-1364 (2000)
- [54] M. Buback, C.H. Kurz, C. Schmaltz, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1721-1727 (**1998**)
- [55] S. Beuermann, D.A. Paquet Jr., J.H. McMinn, R.A. Hutchinson, *Macromolecules*, 29, 4206-4215 (1996)

- [56] R.A. Lyons, J. Hutovic, M.C. Piton, D.I. Christie, P.A. Clay, B.G. Manders, S.H. Kable, R.G. Gilbert, *Macromolecules*, 29, 1918-1927 (1996)
- [57] S. Beuermann, M. Buback, T.P. Davis, R.G. Gilbert, R.A. Hutchinson, O.F. Olaj, G.T. Russell, J. Schweer, A.M. van Herk, *Macromol. Chem. Phys.*, 198, 1545-1560 (1997)
- [58] L.H. Yee, M.L. Coote, R.P. Chaplin, T.P. Davis, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 38, 2192-2200 (2000)
- [59] S. Kobatake, B. Yamada, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 34, 95-108 (1996)
- [60] M. Busch, A. Wahl, *Macromol. Theory Simul.*, 7, 217-224 (1998)
- [61] N.H. Ahmad, F. Heatley, P.A. Lovell, *Macromolecules*, **31**, 2822-2827 (1998)
- [62] C. Plessis, G. Arzamendi, J.R. Leiza, H.A.S. Schoonbrood, S. Charmont, J.M. Asua, *Macromolecules*, **33**, 4-7 (**2000**)
- [63] M.J. Devon, A. Rudin, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 24, 2191-2198 (1986)
- [64] S. Maeder, R.G. Gilbert, *Macromolecules*, **31**, 4410-4418 (1998)
- [65] D. Huang, M.J. Monteiro, R.G. Gilbert, *Macromolecules*, **31**, 5175-5187 (**1998**)
- [66] G.E. Scott, E. Senogles, J. Macromol. Sci., A8, 753-773 (1974)
- [67] M. Azukizawa, B. Yamada, D.J.T. Hill, P.J. Pomery, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 774-781 (**2000**)
- [68] B. Yamada, M. Azukizawa, H. Yamazoe, D.J.T. Hill, P.J. Pomery, *Polymer*, **41**, 5611-5618 (**2000**)
- [69] R.X.E. Willemse, A. M. van Herk, E. Panchenko, T. Junkers, M. Buback, Macromolecules, (2005), in press
- [70] G. Arzamendi, C. Plessis, J.R. Leiza, J.M. Ausa, *Macromol. Theory Simul.*, **12**, 315-324 (**2003**)
- [71] M.C. Grady, W.J. Simonsick, R.A. Hutchinson, *Macromol. Symp.*, **182**, 149-168 (2002)
- [72] M. Busch, *Macromol. Theory Simul.*, **10**, 408-429 (**2001**)
- [73] a) P. Lorenzini, M. Pons, J. Villermaux, *Chem. Eng. Sci.*, 47, 3969-3980 (1992)
  b) P. Lorenzini, M. Pons, J. Villermaux, *Chem. Eng. Sci.*, 47, 3981-3988 (1992)
- [74] S.D. Cook, V.S. Sible, *Eur. Polym. J.*, **33**, 163-168 (**1997**)
- [75] P. Vana, *Dissertation*, Wien (1999)

- [76] E. Müller, *Dissertation*, Göttingen (2005)
- [77] F.R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 65, 2324 (1943)
- [78] P.V.T. Raghuram, U.S. Nandi, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 8(11), 3079-3088 (1970)
- [79] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer Handbook 4th Edition*, Wiley-Interscience, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto (**1999**)
- [80] A.N.F. Peck, R.A. Hutchinson, *Macromolecules*, **37**, 5944-5951 (**2004**)
- [81] M.C. Grady, W.J. Simonsick, R.A. Hutchinson, *Macromol. Symp.*, 182, 149-168 (2002)
- [82] C. Plessis, G. Arzamendi, J.M. Alberdi, A.M. van Herk, J.R. Leiza, J.M. Asua, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 173-177 (**2003**)
- [83] M.H.C.M. van Boxtel, M. Busch, S. Lehmann, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 313-319 (2000)
- [84] E.F. McCord, W.H. Shaw, Jr., R.A. Hutchinson, *Macromolecules*, **30**, 246-256 (1997)
- [85] M. Busch, Detaillierte Modellierung von Polymerisationsreaktionen und molekularen strukturellen Polymereigenschaften, Habilitation, Göttingen (2003)
- [86] J.D Campbell, F. Teymour, M. Morbidelli, *Macromolecules*, 36, 15, 5502-5510 (2003)
- [87] M. Buback, C.-R. Choe, E.-U. Franck, Makromol. Chem., 185, 1685-1697 (1984)
- [88] C. Kowollik, *Dissertation*, Göttingen (1999)

#### DANKSAGUNG

Zuerst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Professor Dr. M. Buback für seine Förderung und die Unterstützung dieser Arbeit bedanken. Insbesondere seine Fähigkeit in kürzester Zeit den Finger auf wunde Punkte zu legen hat viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Die Möglichkeit an Industriekooperationen mitzuwirken hat dabei geholfen, praktische Anwendungsmöglichkeiten der Forschung nicht aus den Augen zu verlieren.

Prof. Dr. M. Busch bin ich für seine Hinweise zur Implementierung von neuen Ideen und Beseitigung von Problemen im Zusammenhang mit Predici dankbar.

Hennig Latz, Björn Steisel, Florian Becker, Stephan Jauer, Stefan Hinrichs und insbesondere Heike Rohmann (Jetzt nehme ich keinen Grundumsatz mehr.) danke ich für die Unterstützung bei Messungen und Reparaturen im und am Mini-Technikum. Der tägliche Kampf mit dem Equipment wäre ohne euch bei weitem nicht schnell gegangen.

Meinen Bürokollegen Dorit Nelke, Elena Panchenko, Björn Steisel und Elena Müller danke ich für die gute Atmosphäre und anregende Diskussionen, auch aber nicht nur über die Feinheiten der deutschen Sprache.

Herrn Dr. H.P. Vögele danke ich für viele praktische Hinweise und seine Hilfsbereitschaft bei der Klärung und Beseitigung von Problemen insbesondere bei den Spektrometern.

V. Meyer, A. Knorr und den Mitarbeitern der Institutswerkstätten möchte ich für die technische Unterstützung und zügige Bearbeitung von Fertigungs- und Reparaturaufträgen danken.

Bei allen, die Teile dieser Arbeit auf Rechtschreibung und Stringenz in der Argumentation hin gelesen haben, bedanke ich mich besonders für ihre wertvollen Hinweise.

Den Mitgliedern der Doppelkopfrunde Moritz Gadermann, Stefan Hinrichs und Stephan Jauer sei für die schönen Abende und dafür gedankt, mir nicht alles Geld aus der Tasche gezogen zu haben.

Meinen Eltern gilt mein Dank, für ihre Unterstützung vor und während des Studiums.

Besonders möchte ich mich bei meiner Frau Elena bedanken. Ohne dich wären die letzten Jahre bei weitem nicht so schön gewesen.

#### LEBENSLAUF

Matthias Müller			
16.7.1974	geboren in Soest		
verheiratet			
Schulausbildung			
August 1981 – Juli 1985	St. Antonius Grundschule Günne		
August 1985 – Mai 1994	Aldegrever Gymnasium Soest		
Mai 1994	Abitur		
Zivildienst			
August 1994 – September 1995	Zivildienst im Senioren- und Pflegeheim		
Hochschulstudium			
Oktober 1995 – Oktober 2000	Studium der Chemie an der Georg-August-Universität Göttingen		
Oktober 1997	Diplomvorprüfung		
November 1999 – Oktober 2000	Anfertigung einer Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Buback: "Koeffizienten zur Modellierung struktureller Eigenschaften von Ethen-Butylacrylat-Co- polymeren"		
November 1999 – Dezember 2000	Studentische Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen		
Oktober 2000	Diplomprüfung		
Seit Januar 2001	Anfertigung einer Dissertation am Institut für Physikalische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Buback		
Seit Januar 2001	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physikalische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen		