Kinetische und thermodynamische Untersuchungen der Hochdruck-Copolymerisation von Ethen mit (Meth)Acrylsäureestern

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

vorgelegt von

Henning Latz

aus

Düren

Göttingen 2004

D 7

Referent: Korreferent: Tag der mündlichen Prüfung: Prof. Dr. M. Buback Prof. Dr. K. Hoyermann 29.04.2004

Inhaltsverzeichnis

1.	Zusa	ammenf	assung	1
2.	Einl	eitung		4
3.	Materialien und Methoden			
	3.1	Studiu	m von Copolymerisationsreaktionen	9
		3.1.1	Verwendete Chemikalien	9
		3.1.2	Experimentelle Anordnung zur kontinuierlichen Hochdruck-Co- polymerisation	10
		3.1.3	Auswahl der Messbedingungen	16
		3.1.4	Durchführung von Copolymerisationsexperimenten	18
		3.1.5	Aufarbeitung der Copolymerproben	19
	3.2	Copoly	meranalyse	21
		3.2.1	Bestimmung der Copolymerzusammensetzung mittels ¹ H-NMR- Spektroskopie	21
		3.2.2	Bestimmung der Copolymerzusammensetzung mittels Elementaranalyse	26
		3.2.3	Bestimmung der Zusammensetzung von Ethen-Methacrylsäure- Butylmethacrylat-Terpolymeren	27
		3.2.4	FT-IR-spektroskopische Untersuchungen	31
		3.2.4.1	Univariate NIR/IR-NMR-Korrelation	33
		3.2.4.2	Multivariate NIR/IR-NMR-Korrelation	42
		3.2.5	Bestimmung der Molekulargewichtsverteilungen	48
	3.3	Trübu	ngsdruckmessungen an Ethen / Polymer-Systemen	50
		3.3.1	Verwendete Substanzen	50
		3.3.2	Experimentelle Anordnung für diskontinuierliche Messungen	51
		3.3.3	Durchführung von Trübungsdruckmessungen mit der Satzzelle	55
		3.3.4	Reinigung	56
		3.3.5	Experimentelle Anordnung für kontinuierliche Messungen	56
		3.3.6	Auswahl der Messbedingungen	58
	3.4	Fehler	betrachtung	59
		3.4.1	Unsicherheit der Messgeräte	59
		3.4.2	Weitere Fehlerquellen	60
	3.5	Literat	ur Kapitel 3	62

4.	Ethe	en-(Met	th)Acrylsäure-Copolymerisationsparameter	64	
	4.1	Grund	llagen der Copolymerisationskinetik	64	
	4.2	tion von Copolymerisationsparametern	66		
	4.3	Bestimmumg von Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymerisationsparametern			
		4.3.1	Bestimmung der Copolymerzusammensetzung	75	
		4.3.2	Bestimmung der Zusammensetzung der Comonomermischung	75	
	4.4	Gewic	htung der Daten – Berechnung der Fehlerstruktur	77	
	4.5	Bestin	nmung von Copolymerisationsparametern – Ergebnisse	83	
		4.5.1	Ethen-Acrylat-Copolymersysteme	83	
		4.5.2	Ethen-Methacrylat-Copolymersysteme	88	
	4.6	Ethen Vergle	·(Meth)Acrylat-Copolymerisationsparameter - yich mit Literaturdaten	92	
	4.7	Litera	tur Kapitel 4	102	
5.	Unt	ersuchu	ıngen zum Entmischungsverhalten	104	
	5.1	Entmi Polym	schungsverhalten von Ier-Solvens-Systemen – Phänomenologie	104	
		5.1.1	Phasendiagramme binärer Mischungen	104	
		5.1.2	Phasenverhalten von Mischungen aus Polymer und Solvens	106	
	5.2	Bestin	ımung von Trübungsdrücken	109	
	5.3	Validi Messu	erung der experimentellen Methode zur ng von Trübungsdrücken	111	
		5.3.1	Untersuchungen zur Stabilität von Mischungen aus fluidem Ethen und Polymeren	111	
		5.3.2	Einfluss durch Verwendung eines Inhibitors	116	
		5.3.3	Einfluss der Polymerkonzentration	117	
		5.3.4	Reproduzierbarkeit der Trübungsdruckmessungen mit der kontinuierlichen Apparatur	118	
	5.4	Ergeb Ethen	nisse der Trübungsdruckmessungen an binären Mischungen aus und Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymeren	119	
		5.4.1	System Ethen / Ethen-Ethylacrylat-Copolymer	119	
		5.4.2	System Ethen / Ethen-Propylacrylat-Copolymer	121	
		5.4.3	System Ethen / Ethen-Methylmethacrylat-Copolymer	123	
		5.4.4	System Ethen / Ethen-Butylmethacrylat-Copolymer	125	
		5.4.5	System Ethen / Ethen-Benzylmethacrylat-Copolymer	126	

	5.5	Kontinuierliche Trübungsdruckmessungen mit der "inline"-Methode			
		5.5.1	System Ethen / Ethylmethacrylat / Ethen-Ethylmethacrylat-Copolymer	128	
		5.5.2	System Ethen / Benzylmethacrylat / Ethen-Benzylmethacrylat-Copolymer	130	
	5.6	Ergeb Ethen	nisse der Trübungsdruckmessungen an Mischungen aus und Ethen-Methacrylsäure-Butylmethacrylat-Terpolymeren	134	
	5.7	Litera	tur Kapitel 5	141	
6.	Modellierungen mit der PC-SAFT-Zustandsgleichung			143	
	6.1	Einleit	tung	143	
	6.2	Ergeb	nisse	146	
		6.2.1	System Ethen / Ethen-Methylacrylat-Copolymer.	146	
		6.2.2	System Ethen / Ethen-Ethylacrylat-Copolymer	150	
		6.2.3	System Ethen / Ethen-Propylacrylat-Copolymer	151	
		6.2.4	System Ethen / Ethen-Butylacrylat-Copolymer	153	
		6.2.5	System Ethen / Ethen-Methylmethacrylat-Copolymer	156	
		6.2.6	System Ethen / Ethen-Butylmethacrylat-Copolymer	157	
		6.2.7	Abhängigkeit des Trübungsdrucks von der Molmasse	163	
	6.3	Litera	tur Kapitel 6	166	
7.	Aus	blick		167	

Anhang

- Aufstellung der untersuchten Polymere B
- Aufstellung der experimentellen Ergebnisse zum Entmischungsverhalten С
- Parameter für die Berechnung von Entmischungsdrücken mit PC-SAFT D

1. Zusammenfassung

Es wurden kinetische und thermodynamische Aspekte der radikalischen Hochdruck-Copolymerisation von Ethen mit (Meth)Acrylsäureestern ((Meth)Acrylaten) in einem weiten Zustandsbereich untersucht.

Unter kontinuierlicher Reaktionsführung wurden in einem nahezu ideal durchmischten Rührkessel bei einem Druck von 2000 bar und Temperaturen zwischen 170 und 240 °C in homogener Phase Co- und Terpolymerisationen von Ethen mit (Meth)Acrylsäure(estern) ausgeführt. Hierbei wurden für die weiteren Untersuchungen Polymerproben aus Copolymerisationen von Ethen mit Ethylacrylat (E-EA), mit Propylacrylat (E-PA), mit Methylmethacrylat (E-MMA), mit Ethylmethacrylat (E-EMA), mit Butylmethacrylat (E-BMA), mit Benzylmethacrylat (E-BZMA) und mit Methacrylsäure und Butylmethacrylat (E-MAS-BMA) aus einem weiten Zusammensetzungsbereich erhalten.

Der (Meth)Acrylatgehalt der Copolymere wurde ¹H-NMR-spektroskopisch und zur Verifizierung durch Elementaranalysen bestimmt. Es wurden NMR-IR-Korrelationen aufgestellt und an diesen gezeigt, dass sich die Genauigkeit der IR-spektroskopischen Zusammensetzungsanalyse mit einer multivariaten anstelle einer univariaten Methode erheblich steigern lässt. Die Molekulargewichtsverteilung der Copolymere wurde mittels Gelpermeationschromatografie ermittelt.

Die kinetische Analyse der Verknüpfung von Monomer- und Copolymerzusammensetzung gibt keinen Hinweis auf Penultimate-Effekte. Das Copolymerisationsverhalten der verschiedenen Ethen-Acrylat-Systeme ist nicht unterscheidbar. Auch für die Ethen-Methacrylat-Systeme wird keine Abhängigkeit der Zusammensetzungskinetik von der Art des Alkylesterrests der Comonomere beobachtet. Im Vergleich der Ethen-Methacrylat- mit den Ethen-Acrylat-Systemen zeigt sich, dass Methacrylate stärker ins Polymer eingebaut werden. Der Unterschied nimmt mit abnehmender Temperatur und zunehmenden Anteil (Meth)Acrylat in der Comonomermischung zu.

Auf Basis des Terminal- / Impliziten-Penultimate-Modells wurden Copolymerisationsparameter bestimmt. Die für die Ethen-Acrylat- und Ethen-Methacrylat-Systeme erhaltenen $r_{\rm E}$ -Werte und ihre Temperaturabhängigkeit sind nicht unterscheidbar und stimmen gut mit den Literaturdaten für Ethen-Methylacrylat- (E-MA), Ethen-Butylacrylat- (E-BA), E-MMA- und E-BMA-Copolmyere überein. Die Aktivierungsenergie der $r_{\rm E}$ -Werte lässt sich aus Literaturdaten zur Aktivierungsenergie der Additionsreaktion des Methylradikals an Ethen und an die Monomere Methylacrylat (MA) und Methylmethacrylat (MMA) erstaunlich gut vorhersagen.

Die r_A -Werte der untersuchten Ethen-Methacrylat-Systeme sind größer als die der Ethen-Acrylat-Systeme. Die erhaltenen r_A -Werte stimmen innerhalb der Genauigkeit der Bestimmungsmethode mit den Literaturdaten anderer Ethen-Methacrylat- bzw. Ethen-Acrylat-Systeme überein. Die aus den Additionsreaktionen von MMA- und MA-ähnlichen Modellradikalen (2-*tert*-butoxycarbonyl-2-propyl- bzw. *tert*-butoxycarbonylmethyl-Radikal) an die Monomere MMA bzw. MA und Ethen abgeschätzten Aktivierungsenergien der untersuchten Ethen-Methacrylat-Systeme stimmen ebenfalls überein.

In weiten Bereichen von Druck, Temperatur und der Copolymerzusammensetzung wurden unter Anwendung einer mit einem Saphirfenster ausgestatteten Hochdruckzelle mit variablem Volumen Trübungsdruckdaten für Mischungen aus Ethen und verschiedenen Copolymeren (E-EA, E-PA, E-MMA, E-BMA, E-BZMA und E-MAS-BMA) bestimmt. Die Mischungen wurden aufgrund der starken Polymerisationsneigung unter Messbedingungen mit einem Inhibitor stabilisiert. Eine Verfälschung der Ergebnisse durch intermediäre chemische Reaktionen konnte durch IR- und ¹H-NMR-spektroskopische Analyse sowie durch Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung der Copolymere jeweils vor und nach den Experimenten ausgeschlossen werden.

Die Trübungsdrücke von E-EA und E-PA, E-MMA und E-BMA werden ausgehend von reinem Polyethylen mit zunehmendem (Meth)Acrylatanteil bis zu einem Gehalt von etwa 25 mol-% abgesenkt. Zu höheren Gehalten findet man für E-MMA und E-BMA einen starken, für E-EA einen schwächer ausgeprägten und für E-PA keinen Anstieg der Trübungsdrücke. Die Trübungsdrücke der Systeme E/E-EA, E/E-PA und E/E-BA sind bei Copolymer-Acrylatgehalten unter 20 mol-% im Rahmen der Messgenauigkeit nicht unterscheidbar. Zu höheren Acrylatgehalten hin liegt der Trübungsdruck umso niedriger je größer der Alkyl-Esterrest ist.

Im Vergleich der Ergebnisse für Ethen-Acrylat- und Ethen-Methacrylat-Copolymere zeigt sich bis zu einer Copolymerzusammensetzung von ca. 40 mol-% ein löslichkeitsverbessernder Effekt durch das Vorhandensein der α-Methylgruppe. Die für E-MMA bestimmten Trübungsdrücke sind etwa 100 bar niedriger als für entsprechende E-MA-Copolymere gleichen Gehalts. Auch für die E-B(M)A-Copolymer-Systeme werden bis zu einer Copolymerzusammensetzung von ca. 25 mol-% für E-BMA-Copolymere im Vergleich zu E- BA-Copolymeren geringere Trübungsdrücke beobachtet. Zu höheren Comonomergehalten zeigt sich hier jedoch eine löslichkeitsverringernde Wirkung der α -Methylgruppe.

Für E-BzMA-Copolymere wurden mit zunehmendem Comonomergehalt stark ansteigende Trübungsdrücke gefunden. Die im Vergleich sehr hohen Trübungsdrücke resultieren aus besonders starken $p\pi$ - $p\pi$ (Segment-Segment)-Wechselwirkungen (sog. "Stacking") der Benzylgruppen. Diese Wechselwirkung konnte ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Für die ternären Systeme Ethen / Ethylmethacrylat / Ethen-Ethylmethacrylat-Copolymer und Ethen / Benzylmethacrylat / Ethen-Benzylmethacrylat-Copolymer wurden unter praxisnahen Bedingungen mit einer kontinuierlichen Methode in direktem Anschluss an die Synthese Trübungsdrücke aufgenommen. Hierbei konnte die Abhängigkeit des Trübungsdrucks vom Methacrylatanteil im Copolymer als auch vom Anteil in der Comonomermischung bestimmt werden.

In Kooperation mit Frau Prof. G. Sadowski und Frau Dipl. Ing. F. Tumakaka (Universität Dortmund) wurde eine auf Copolymer-Solvens-Systeme erweiterte Zustandsgleichung (Perturbed Chain-SAFT-Zustandsgleichung) zur modellierenden Beschreibung der experimentellen Ergebnisse genutzt. Ausgehend von unabhängig bestimmten Reinstoffparametern und den durch Anpassung an die jeweiligen Randsysteme (Ethen / Polyethylen und Ethen / Poly(Meth)Acrylat) erhaltenen Parametern ermöglichte das Modell in weiten Grenzen von Druck, Temperatur und Copolymerzusammensetzung bei Verwendung nur eines (angepassten) binären Wechselwirkungsparameters eine gute Beschreibung der experimentellen Daten. Für diesen Parameter wurde für die Systeme E / E-EA, E / E-PA ein jeweils konstanter und für die Systeme E / E-MMA, E / E-BMA und E / E-MA ein linear von der Copolymerzusammensetzung abhängiger Wert bestimmt. Für das System E / E-BA gelingt die Modellierung mit einem zu Null gesetzten Wechselwirkungsparameter.

Die PC-SAFT-Gleichung erwies sich zudem als geeignet, die Abhängigkeit der Trübungsdrücke von der Molmasse in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen wiederzugeben.

2. Einleitung

Die Ära der Kunststoffe begann mit der Entdeckung des ersten gebrauchsfähigen vollsynthetischen Polymers durch Baekeland [1] im Jahre 1907.

Zunächst galten die Produkte der Polymerchemie noch als einfache Ersatzmaterialien für Naturprodukte wie Naturkautschuk, Seide oder Elfenbein. Doch schon bald nach der Entschlüsselung des Bauprinzips durch Staudinger in den 20er Jahren hat sich die Polymerforschung derart rasant fortentwickelt, dass es heute moderne Polymere sind, welche als Schrittmacher bei der Entwicklung von Schlüsseltechnologien fungieren. Die Anwendung von Kunststoffen hat einen ungeheuren Aufschwung erlebt. Allein in den letzten 30 Jahren hat sich die weltweite Kunststoffproduktion etwa verzehnfacht und erreicht heute die 200-Millionen-Jahrestonnen-Marke [2].

Der wohl wichtigste Grund für den großen Erfolg synthetischer Polymere liegt, neben der vergleichsweise kostengünstigen Produktion, in der außergewöhnlichen Vielseitigkeit ihrer Produkteigenschaften, Anwendungen und Wiederverwertungsmöglichkeiten.

Je nach Beschaffenheit der molekularen und supermolekularen Struktur können Kunststoffe stahlartig fest, weich oder gummielastisch, elektrisch isolierend oder hochleitend, transparent oder lichtundurchlässig, langzeitstabil oder bioabbaubar sein, wobei auch ungewöhnliche Kombinationen von Eigenschaften verschiedener klassischer Werkstoffe möglich sind; als Beispiel lassen sich flüssigkristalline Elastomere anführen, welche sowohl die optischen Eigenschaften von Quarzeinkristallen als auch die Elastizität von Gummimaterialien aufweisen [3].

Die Vielseitigkeit ergibt sich aus der großen Anzahl an Freiheitsgraden bei der Ausgestaltung der Polymerstruktur. Auf der untersten Ebene steht die Wahl der chemischen Konstitution des kleinsten Polymerbausteins, des sogenannten Monomeren. Weitere Wahlmöglichkeiten betreffen die stereochemische Struktur (Taktizität) und den topologischen Aufbau, d.h. die Art der Verknüpfung der Monomere, zum Beispiel zu linearen oder verzweigten, kammförmigen, sternförmigen, dendritischen oder quervernetzten Strukturen. Hinzu kommt, dass die Materialeigenschaften häufig auch von der Art der Verteilung einzelner Strukturmerkmale beeinflusst werden können.

Die Vielfalt wird nochmals potenziert durch weitere Möglichkeiten der Modifikation der Eigenschaften, z.B. durch physikalisches Mischen (Blending) verschiedener Polymere und durch spezielle Verarbeitungstechniken wie die Erzeugung von Materialien mit Faserverstärkung, von Verbundwerkstoffen, anorganischen-organischen Hybridmaterialien und Überstrukturen. Entsprechend kann heute für nahezu jede denkbare Anwendung ein maßgeschneiderter Polymerwerkstoff entwickelt werden.

Eine der einfachsten und gleichzeitig wirksamsten Möglichkeiten, die Eigenschaften eines Polymers zielgerichtet abzustimmen, ist die Copolymerisation. Das Prinzip dabei ist, Polymermoleküle aus zwei oder mehr verschiedenen Monomerbausteinen zusammenzusetzen.

Beispiele für im Großmaßstab produzierte Copolymere sind die nach dem Polyethylen-Hochdruckverfahren [6] hergestellten Copolymere von Ethen mit (Meth)Acrylsäure(ester). Diese Materialklasse besitzt aufgrund ihres mit steigendem Comonomergehalt abnehmenden Schmelzpunktes besonders gute Tieftemperaturstabilität, Spannungsrissbeständigkeit und hat aufgrund ihrer intensiven Haftung auf Metallen, Papier, Glas und Kunststoffen hervorragende Versiegelungseigenschaften. Die Anwendungsmöglichkeiten dieser Produkte reichen von (rußgefülltem) Material für Schläuche zum Schutz vor elektrostatischer Aufladung bis zu Zwischenfolien in Sicherheitsscheiben [4, 5].

Beim Verfahren der radikalischen Hochdruck-(Co)Polymerisation arbeitet man bei Temperaturen von 150 bis 300°C und Drücken von 1500 bis 3500 bar [6]. Für eine effiziente und sichere Produktion von ethenbasierten Copolymeren nach dem Hochdruckverfahren sind zwei Faktoren von zentraler Bedeutung: Zum einen sind Informationen zur Abhängigkeit der Copolymer- von der Comonomerzusammensetzung für das betrachtete Copolymersystem wichtig. Zum anderen ist es unerlässlich das Phasenverhalten der Reaktionsmischung bestehend aus Monomer und Polymer genau zu kennen. Dies hat folgende Gründe:

Im Reaktor sollte in der Regel eine Phasentrennung vermieden werden, da dies zum einen die Produktqualität beeinträchtigt und zum anderen die Reaktionsführung erschwert. Die ausfallende, polymerreiche Phase kann Wandbeläge bilden ("Reaktorfouling"). Diese behindern die Wärmeabfuhr der stark exothermen Reaktion und lassen die Gefahr einer Wärmeexplosion entstehen. Die Abtrennung der Produkte erfordert wiederum eine gezielte Phasenseparation während mehrstufiger Entspannung der Reaktionsmischung in speziellen Abscheidern [7]. Zudem ist für einige Copolymersysteme bekannt, dass die Produkteigenschaften auch bei einer Synthese innerhalb des homogenen Zustandsgebiet von der Entfernung der Synthesebedingungen zur Entmischungsgrenze abhängen [8].

Das Phasenverhalten von Mischungen aus Polymeren und überkritischen Fluiden ist außerdem für verschiedene weitere Anwendungen interessant. An dieser Stelle sei exemplarisch die Möglichkeit der Fraktionierung [9], Aufreinigung und Trennung von Polymeren [10, 11], die Depolymerisation zur Rückgewinnung von Monomeren [12] und die Herstellung besonders kleiner Polymerpartikel erwähnt [13].

Ergebnisse aus der Literatur zur Zusammensetzungskinetik von Ethen(Meth)Acrylsäure-(ester)-Copolymeren haben deutlich gemacht, dass sich Ethen-Acrylat-Systeme von den entsprechenden Ethen-Methacrylat-Systemen unterscheiden. Zu möglichen Unterschieden zwischen den einzigen bisher aus der Gruppe der Ethen-Acrylat-Copolymere untersuchten Systemen Ethen-Methylacrylat, Ethen-Butylacrylat- und Ethen-2-Ethylhexylacrylat werden widersprüchliche Angaben gemacht [14, 15].

In vorangegangenen Untersuchungen zu Copolymerisationen von Ethen mit (Meth)-Acrylsäure(estern) [16, 17, 18] haben sich bezüglich des Phasenverhaltens auffällige Unterschiede zwischen den Copolymeren mit (Meth)Acrylsäure, Methylacrylat und Butylacrylat gezeigt. Außerdem wurde für die säurehaltigen Copolymere festgestellt, dass auch die Änderung in der Polymerstruktur durch den Einbau von α -Methylgruppen (bei den Ethen-Methacrylsäure-Copolymeren) das Entmischungsverhalten beeinflusst [18].

Für ein tieferes Verständnis des Zusammenhangs zwischen Comonomerstruktur und Trübungsdruck erschien es daher wichtig, in systematischen Untersuchungen des Entmischungsverhaltens weiterer Ethen-Copolymer-Systeme den Einfluss der Kettenlänge des Esters sowie den Einfluss der α -Methylgruppe (bei den Methacrylsäureester) zu bestimmen. Darüber hinaus sollte es sich lohnen, die Auswirkungen von Funktionalitäten am Esterrest wie z.B. eine Benzyl-Gruppe auf das Phasenverhalten zu untersuchen.

Hierbei ist eine weitere interessante Fragestellung, ob die außerordentlich hohen Trübungsdrücke der Ethen-(Meth)Acrylsäure-Copolymere durch den zusätzlichen Einbau von (Meth)-Acrylatbausteinen verringert werden können. Dazu sollte ein (Meth)Acrylat-Comonomer verwendet werden, welches beim Einbau in Ethen-Copolymere besonders niedrige Trübungsdrücke bewirkt.

Für die experimentellen Untersuchungen soll eine optische Hochdruckzelle mit variablem Innenvolumen verwendet werden. Diese gestattet es, das Entmischungsverhalten durch ein Saphirfenster visuell zu verfolgen und dabei Trübungspunkte bis zu Drücken von 3000 bar und Temperaturen von 260°C zu bestimmen.

Zum Erhalt möglichst exakter Daten für die Validierung bestehender theoretischer Modelle zur Beschreibung des Entmischungsverhaltens (s.u.) sollen für die experimentellen Messungen Copolymerproben mit einer schmalen Molekulargewichtsverteilung und möglichst einheitlicher Verteilung der Comonomereinheiten im Polymer eingesetzt werden. Diese können aus einer Synthese in einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel einer Mini-Technikumsanlage unter definierten Bedingungen erhalten werden.

Experimentelle Messungen zu Hochdruckphasengleichgewichten sind mit einem hohen Aufwand verbunden. Da der Trübungsdruck zudem von einer Vielzahl von Variablen wie der Temperatur, der Molmasse, der Konzentration und Zusammensetzung der polymeren Mischungskomponente und von der Art und Konzentration an Cosolvens bestimmt ist, erscheint es sinnvoll ein universales theoretisches Modell aufzufinden, mit welchem die experimentellen Beobachtungen ausreichend präzise beschrieben und möglichst auch Vorhersagen getroffen werden können. Auf dem Gebiet der Mischungsthermodynamik mit polymeren Komponenten haben sich Zustandsgleichungen der SAFT-Familie (Statistical-<u>Associating-Fluid-Theory</u>) besonders bewährt. Eine neuere Variante ist die Perturbed-Chain-SAFT-Zustandsgleichung (PC-SAFT), welche speziell die Behandlung von Copolymeren berücksichtigt und bereits gute Resultate für Copolymere aus unpolaren Comonomeren ergeben hat [19]. In der vorliegenden Arbeit soll am Beispiel der Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymere untersucht werden, ob das PC-SAFT-Modell auch zur Beschreibung von Copolymeren mit polaren Comonomeren geeignet ist. Darüber hinaus soll die Qualität von mit dem Modell getroffenen Vorhersagen geprüft werden.

Literatur zur Einleitung

- [1] L. H. Baekeland, US Patent 942 699 (1907)
- [2] Verband Kunststofferzeugende Industrie, *Mitteilung zum Fachpressetag* (03/2003)
- [3] R. Mühlhaupt, *Degussa Science Newsletter*, 05 (2003)
- [4] ExxonMobil (2000), http://www.exxon.mobil.com/chemical/cus...es/ldpe_copolymers/hperf_amer_grade.html
- [5] M. Knights, *Plastics Technology online article* (2001) http://www.plastictechnology.com/articles/200111cu2.html
- [6] "Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry", 5. ed. Vol. A 21 Weinheim (1992)
- [7] B. Folie, M. Radosz, Ind. Eng. Chen. Res. 34 (1995) 1501
- [8] O. K. McKinney, D. Eversdyk, D. Flores, *Interpolymers of ethylene and unsaturated carboxylic acids*, International Patent WO84/04926
- [9] J. A. Pratt, M. A. McHugh, J. Supercritical Fluids 9 (1996) 61
- [10] W. Arlt, B. Bungert, G. Sadowski, S. Behme, *Thermisches Trennverfahren für vermischte Polymere*, Patent AZ 198 06 355.5-43
- [11] W. Arlt, G. Sadowski, M. Seifert, S. Behme, *Verfahren zur Trennung vermischter Polyolefine*, Patent AZ 199 05 029.5
- [12] N. T. Theyssen, Z. H. Zou, W. W. Wiesenhöfer, G. F. Francio, W. L. Leitner, J. Panten, *Chem. Ing. Tech.* **75** (2003) 1154
- [13] P. G. Debenedetti, J. Supercritical Fluids 7 (1994) 9
- [14] H. C. M. van Boxtel, *Dissertation*, Göttingen (2000)
- [15] T. Dröge, *Dissertation*, Göttingen (1997)
- [16] M. Lora, F. Rindfleisch, M. A. McHugh, J. Appl. Polym Sci 73 (1999) 1979
- [17] H.-S. Byun, B. M. Hasch, M. A. McHugh, F.-O. Mähling, M. Busch, M. Buback, Macromolecules 29 (1996) 1625
- [18] M. Buback, H. Latz, Macromol. Chem. Phys. 204 No.4 (2003) 638
- [19] J. Groß, *Dissertation*, Berlin (2001)

3. Materialien und Methoden

3.1 Studium von Copolymerisationsreaktionen

3.1.1 Verwendete Chemikalien

Die zur Copolymersynthese verwendeten Chemikalien sind mit dem vom Hersteller angegebenen Reinheitsgrad in Tabelle 3.1 aufgeführt. Propylacrylat wurde nach einer Vorschrift von Rehberg [1] synthetisiert und mit Hydrochinonmonomethylether stabilisiert. Ethen wurde innerhalb der Anlage zur Copolymersynthese weiter aufgereinigt (vgl. Abschnitt 3.1.2). Sämtliche (Meth)Acrylsäureester wurden unmittelbar vor der Copolymerisation mittels eines Degassers (ERC3415 Degasser, ERC, Altegolfsheim (Regensburg)) entgast (vgl. Abb. 3.1). Der für einzelne Copolymerisationen verwendete Initiator Di-*tert*-butylperoxid (gelöst in *n*-Heptan) wurde durch Umgasen mit Stickstoff von Sauerstoff befreit.

Chemikalie	Reinheitsgrad	Hersteller
Ethen	99.8 %	Linde AG
Ethylacrylat ⁽¹⁾	99.5 %	Fluka AG
Propylacrylat ⁽¹⁾	n. best.	Synthese nach [1]
Methacrylsäuremethylester ⁽¹⁾	99.0 %	Fluka AG
Methacrylsäureethylester ⁽²⁾	99 %	Fluka AG
Methacrylsäure- <i>n</i> -butylester ⁽³⁾	99 %	Fluka AG
Methacrylsäurebenzylester ⁽³⁾	96 %	Aldrich
Methacrylsäure ⁽⁴⁾	99 %	Aldrich
<i>n</i> -Heptan	mind. 99 %	Merck-Schuchardt
Di-tert-butylperoxid	mind. 98 %	Merck-Schuchardt

Tabelle 3.1:	Verwendete Chemikalien und der vom Hersteller angegebene Reinheitsgrad
	(1) stabilisiert mit 0.0025 % Hydrochinonmonomethylether

⁽²⁾ stabilisiert mit 0.0015 % Hydrochinon

⁽³⁾ stabilisiert mit 0.005 % Hydrochinonmonomethylether

⁽⁴⁾ stabilisiert mit 0.025 % Hydrochinonmonomethylether

3.1.2 Experimentelle Anordnung zur kontinuierlichen Hochdruck-Copolymerisation

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Copolymerisationsexperimente wurden bei kontinuierlicher Reaktionsführung mit einer von Busch [2] entwickelten und weiterhin in Arbeiten von Buback et al. [3, 4], Lovis [5] und Wittkowski [6] beschriebenen Mini-Technikumsanlage zur radikalischen Hochdruck-Polymerisation ausgeführt. In diesem Abschnitt wird eine Übersicht des Aufbaus des Mini-Technikums gegeben und es werden 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[®] (DuPont) verwendet werden. Um den 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 entfernt¹. Der Katalysator muss 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 vermindertem Druck getrocknet. Für die Aktivierung der Schüttungen sind die beiden Behälter jeweils mit einem in einer Messingmatrix eingelassenen Widerstandsheizleiter ausgerüstet.

¹ Im Rahmen der experimentellen Arbeiten hat sich gezeigt, dass die Schüttungen zur Gasreinigung den Wartungsbedarf des eingesetzten Massenflussreglers erheblich reduzieren. Vor Einbau der Autoklaven in das Strömungssystem wurde ein häufiger Ausfall der Reglereinheit durch Ölablagerungen beobachtet. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die vermutlich in Spuren auch in hochreinem Ethen vorhandenen Öle während des Expansionsvorgangs in der Drossel des Reglers akkumulieren. Derartige Öle sollten in den Reinigungsschüttungen zurückgehalten werden.

In Abbildung 3.1 ist der Gesamtplan des Minitechnikums schematisch dargestellt. Kommerzielles Ethen des Reinheitsgrades 2.8 aus einer Druckgasflaschenbatterie (F1-F5) wird durch ein auf 28°C geheiztes Reduzierventil vom Flaschendruck auf 10 bar entspannt.



Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Anlage zur Hochdruck-Copolymerisation.

Nach Durchströmen der Aufreinigungseinheit (s.o.) hält ein nachgeschalteter Hochdrucksinterfilter (Porenweite 15 µm, Swagelock 10-TF) eventuelle Staubreste aus der Katalysator- bzw. Molsiebschüttung zurück.

Das nunmehr hochreine Ethen (O₂-Gehalt < 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 (ebenfalls Hofer) wird der für alle 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 eine Degasser (s. Abschnitt 3.1.1) geleitet. Alternativ kann der Initiator auch mittels einer durch Schrittmotoren gesteuerten Spindelpresse [7] sowohl vor der dritten Kompressorstufe bei etwa 250 bar oder nach derselben bei dem gewählten Reaktionsdruck eindosiert werden.² Die so hergestellte Comonomermischung gelangt anschließend über ¼-Zoll-Hochdruckkapillaren in den Hochdruck-Hochtemperatur-Rührautoklaven, in dem die Polymerisation stattfindet.

Die Eindosierung der Comonomermischung in den Rührkessel wurde im Unterschied zu vorangegangenen Arbeiten [2, 7, 6] 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 Copolymer enthaltende Mischung über geheizte Hochdruckkapillaren durch eine optische Hochdruckzelle [32], die im Strahlengang eines FT-IR/NIR-Spektrometers (IFS 88, Bruker) fixiert ist. In dieser werden zur Kontrolle des stationären Zustands der Synthese Umsatz und Gemischzusammensetzung durch "inline"-FT-IR/NIR-Spektroskopie beobachtet.

² Trotz der im Vergleich längeren Wartezeit auf stabile Betriebsbedingungen hat es sich als vorteilhaft erwiesen den Initiator vor der Kompressionsstufe einzudosieren. Hierbei ergibt sich durch den stabilen Vordruck der dritten Stufe leichter ein schwankungsfreier Initiatordosierstrom.

Die Temperatur der Produkt-Edukt-Mischung in den Hochdruckkomponenten nach dem Rührkessel wird mindestens 25°C geringer als die Reaktortemperatur aber noch so hoch, gewählt, 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 [3] wird das Polymer in einem Normaldruckabscheider [6] 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 in drei Positionen Messstellen vorgesehen (s.u.), so dass eventuell auftretende Temperaturgradienten leicht erkannt werden können. Der Reaktor, die Feinventile und die IR-Hochdruckzzelle werden elektrisch mit Mantelheizleitern (Pyrolon-M. 16 Ω m⁻¹, 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 3 kbar) 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 (siehe Abb. 3.1). Darüber hinaus sind in 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 (s. Abb. 3.1).

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 [2], Buback et al. [3] und Lovis [5]. In Abbildung 3.2 ist der Hochdruck-Hochtemperatur-Autoklav dargestellt. Der Autoklav besitzt unter Berücksichtigung aller Einbauten ein Innenvolumen von 51.5 cm³. Er besteht aus einem zylindrischen Hohlkörper von 170 mm Länge und besitzt einen Außendurchmesser von 150 mm. Der Innendurchmesser beträgt 42 mm.



Abbildung 3.2: Hochdruck-Rührkessel: 1 Bodenstück Bridgeman-Verschluss 2 Hall-Sonde 3 Gehäuse Rührantrieb 4 Riemenscheibe 5 Kugellager Rührantrieb 6 Wasserkühlung 7 Andruckmutter 8 Kontermutter 9 oberer Flansch 10 Halteblech für Dichtlinse 11 Autoklavenkörper 12 Überwurfmutter

- 13 Rührer
- 14 Auslass bzw. Bohrung für

Thermoelement

- 15 unterer Flansch
- 16 Gleitring Fensterstempel
- 17 Fensterstempel
- 18 Saphirfenster
- 19 Lager für Antriebswelle
- 20 Antriebswelle
- 21 Dichtlinse I
- 22 Mutter mit Dehnbolzen
- 23 Dichtlinse II
- 24 Graphitlager Rührwelle
- 25 Rührwelle
- 26 Druckmantel Rührantrieb
- 27 Magnetwelle
- 28 Packung Bridgeman-Verschluß
- 29 Konterschraube Bridgeman-
- Verschluss
- 30 Einlaßkapillare

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. Der untere Dichtstempel besitzt eine zentrale Bohrung von 21.2 mm Durchmesser. Dieser Stempel trägt zur optischen Kontrolle des Reaktorinnenraums ein aus synthetischem Saphir (UV-Grade, Roditi, Union Carbide) gefertigtes Fenster. 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 der Linse beträgt 11 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 werden. 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 mit entsprechender Regelelektronik (Seidel) angetrieben. Die bis zu 1500 min⁻¹ stufenlos einstellbaren Drehzahlen des Rührantriebs werden über eine Hallsonde kontrolliert. Als Rührkörper wurde bei den Copolymersynthesen der von Lovis [5] 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 beschrieben werden kann [8].

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.

3.1.3 Auswahl der Messbedingungen

Der experimentell zugängliche Druck- und Temperaturbereich für Copolymerisationen von Ethen mit (Meth)Acrylaten ist aufgrund folgender Aspekte beschränkt:

(1) Apparative Druck und Temperaturgrenze:

Der für die Synthesen eingesetzte Hochdruckautoklav ist inklusive der Anbauteile bis zu einem maximalen Druck von 3000 bar bei Temperaturen bis 300 °C einsetzbar.

(2) Phasenverhalten:

Der zugängliche Druck- und Temperaturbereich wird zu geringen *p*- und *T*-Werten durch die Inhomogenität der Reaktionsmischung begrenzt. Während der Synthese sollte Zweiphasigkeit vermieden werden, da ansonsten die Reaktionsführung durch verstärktes Reaktorfouling erschwert und das Risiko einer thermischen Zersetzungsreaktion des Ethens [9] erhöht wird. Zudem ist im Rahmen dieser Arbeit geplant, die Zusammensetzungskinetik der Copolymerisationen zu untersuchen. Dies gelingt in der Regel nur für Systeme in homogener Phase, da in mehrphasigen Systemen die Monomere und Polymere in schwer messbarem Umfang in den verschiedenen Phasen vorliegen.

Literaturdaten von z.B. McHugh et al. [40] für die Systeme Ethen/Poly(Ethen-*co*-Methylacrylat) (E/E-MA) und Ethen/Poly(Ethen-*co*-Butylacrylat) (E/E-BA) belegen, dass im Zusammensetzungsbereich der Copolymere von ca. 0 - 50 mol-% bei Synthesetemperaturen von 150°C und höher für eine homogene Reaktionsführung Reaktionsdrücke von 1800 bar ausreichend sind. Dröge [10] hat die Druckabhängigkeit der Copolymerisationsparameter für die verwandten Copolymersysteme Ethen-Methylacrylat, Ethen-2-Ethylhexylacrylat und Ethen-Butylmethacrylat gemessen. Es zeigte sich, dass die Druckabhängigkeit im untersuchten Bereich von 1500 - 2500 bar sehr gering ist, wobei die experimentelle Unsicherheit im Verhältnis zur Größenordung des Effekts groß ist. Es wurde daher für alle im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Copolymersynthesen ein Synthesedruck von 2000 bar gewählt und auf die Untersuchung der Druckabhängigkeit verzichtet. An dieser Stelle sei erwähnt, dass bei allen im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Copolymersynthesen Einphasigkeit der Reaktionsmischung herrschte. Dies ist durch eine visuelle Überwachung der Reaktionsmasse im Reaktor (s. Abschnitt 3.1.2) geprüft worden³.

(3) Initiierungskinetik:

Bei den Copolymersynthesen wurde darauf abgezielt, den jeweiligen Gesamtumsatz möglichst gering zu halten. Der überwiegende Teil der Experimente wurde daher ohne Einsatz von Initiatoren durchgeführt. Dies ist möglich, da bei der Hochdruckpolymerisation von Ethen sowie bei allen bisher untersuchten Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymerisationen bei Temperaturen oberhalb von ca. 165°C eine Selbstinitiierung auftritt [10, 29]. Der Umfang dieser Selbstinitiierung nimmt mit der Temperatur und der (Meth)Acrylatkonzentration zu. Entsprechend findet die Synthese von Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymeren bei höheren Synthesetemperaturen dort eine Beschränkung, wo die Selbstinitiierung der Monomermischung einen Umsatz größer als die im Rahmen dieser Arbeit gewählte Obergrenze von 10 % bewirkt. Der maximale Comonomergehalt der hergestellten Copolymerproben wird somit bei hohen Synthesetemperaturen durch die Initiierungskinetik begrenzt. Bei niedrigeren Temperaturen beschränkt die Auslegung der dritten Kompressionsstufe (flüssiger Anteil im Dosierstrom ≤ 10 Vol.-%) die Synthese von Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymeren auf Produkte mit weniger als 60 mol-% (Meth)Acrylat.

Der Vorteil niedriger Umsätze liegt darin, dass unter diesen Bedingungen Copolymermaterial erhalten wird, welches eine eher schmalere Molekulargewichtsverteilung sowie eine bestmögliche chemische Einheitlichkeit (d.h. eine nahezu gleichartige Zusammensetzungsverteilung in den Copolymermolekülen) aufweist. Derartige Proben sind für experimentelle Trübungsdruckmessungen besonders geeignet, da die Präzision von Trübungsdruckmessungen mit schmaler werdender Molekulargewichtsverteilung steigt. Darüber hinaus - und dies gilt insbesondere vor dem Hintergrund der in dieser Arbeit vorgesehenen modellierenden Beschreibung der Ergebnisse der Trübungsdruckmessungen (vgl. Abschnitt 6) - ist es sinnvoll mögliche Unterschiede in der Einheitlichkeit der untersuchten Copolymere, welche prinzipiell einen Einfluss auf das Entmischungsverhalten haben können [38], zu vermeiden.

³ Das Auftreten von Inhomogenität wäre neben der optischen Überwachung zudem auch bei der inline-NIR/IR-spektroskopischen Kontrolle der Reaktionsmischung in Form einer zunehmenden Basislinie aufgefallen.

3.1.4 Durchführung von Copolymerisationsexperimenten

Vorbereitung eines Syntheseexperiments

Vor jedem Experiment werden der Reaktor und alle nachfolgenden Komponenten der Anlage zerlegt und gründlich gereinigt. Hierzu werden eventuelle Copolymeranhaftungen nach Aufweichen bei Temperaturen bis 180°C in flüssigem Isododekan mechanisch entfernt und Lösungsmittelreste mit Aceton abgespült. Copolymerreste in zugesetzten Hochdruckbauteilen und Kapillaren werden ebenfalls 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.

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 dem Reaktor Druck aufgebaut. Sobald der gewünschte Reaktionsdruck erreicht ist, wird das Absperrventil G4 zwischen Reaktor und der dritten Kompressionsstufe (vgl. Abb. 3.1) geöffnet und der Rührmotor eingeschaltet. Anschließend wird der Ethenfluss mit Hilfe des Massenflussreglers eingeregelt. Der Reaktionsdruck wird manuell mit Hilfe des Feinventils reguliert. Der gewählte Massenfluß der Meth)Acrylate beträgt bei dem für alle Experimente eingestellten Ethendurchsatz von 1 kg/h zwischen 4 und 260 g/h.

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⁻¹ innerhalb von 25 Sekunden aufgenommen werden. Die Einkanalspektren werden nach Fouriertransformation der Interferogramme unter Anwendung einer Blackmann-Harris 3-Term Apodisierungsfunktion berechnet. Für die Spektrenaufnahme finden folgende optische Komponenten Anwendung: Globar-Lichtquelle,

Siliciumbeschichteter Calciumfluorid-Strahlenteiler und ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter MCT-Detektor. Anhand der IR-Spektren lässt sich die Änderung der (Meth)-Acrylat-Konzentration sowie die Änderung der Konzentration des entstehenden Copolymers verfolgen [10]. Nach Erreichen stationärer Betriebsbedingungen, erkennbar an der Konstanz der aufgenommenen IR-Spektrenserie, wird mindestens 5 Verweilzeiten abgewartet (ca. 15 min.). Hiernach wird innerhalb eines definierten Zeitraums eine Polymerprobe in der Abscheideeinheit [6] genommen. Anschließend kann der Comonomerfluss oder die Reaktortemperatur variiert und eine neue Synthesebedingung angefahren werden.

Im Unterschied zur Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymerisation bei der durch den thermischen Umsatz (s.o.) keine zusätzliche Initiierung erforderlich ist, muss bei der Copolymerisation von Ethen und Methacrylsäure ein Initiator zur Erzielung von Umsatz eingesetzt werden. Der Initiatorverbrauch hängt aus bisher nicht geklärten Gründen erheblich von der Konzentration des Comonomers Methacrylsäure in der Reaktionsmischung ab. Auch bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Ethen-Methacrylsäure-Butylmethacrylat-Terpolymerisationen zeigte sich eine Verknüpfung des Umsatzes mit dem Methacrylsäuredosierstrom bei konstanter Dosierung des eingesetzten Initiators (DtBP). Um die Synthesen bei gleichem Umsatz auszuführen, muss daher mit zunehmender Säureförderung auch die Initiatordosierung gesteigert werden. Aufgrund der starken Wechselwirkung von Methacrylsäurekonzentration, Initiatorverbrauch und Umsatz können Schwankungen in der Initiatoroder Säuredosierung (wie z.B. durch kurzeitigen Ausfall der Dosierpumpe) schnell zum Verlust der Kontrolle über die Reaktion führen. Entsprechend ist bei diesen Copolymerisationen eine besonders sorgfältige Kontrolle der Synthesebedingungen mit der "inline"-Spektroskopie erforderlich. Details hierzu finden sich bei Wittkowski [6].

Beendigung eines Experiments

Zur Beendigung der Copolymersynthese wird, falls Initiator verwendet wurde, zunächst die Initiatordosierung ausgestellt und abgewartet bis anhand der "inline"-Spektroskopie kein weiterer Umsatzrückgang erkennbar ist. Anschließend wird die (Meth)Acrylatdosierung ausgestellt. Sobald spektroskopisch bestimmt wird, dass die (Meth)Acrylatkonzentration 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. Die (Meth)Acrylat-Dosierpumpen und die Motorspindelpresse werden bei hohem Fluss mit einer Mischung aus Aceton und Heptan für mindestens eine Stunde gespült.

3.1.5 Aufarbeitung der Copolymerproben

Für die weitere Auswertung werden die erhaltenen Produkte zwecks Entfernung der Restmonomere bei Zimmertemperatur und einem Druck von $\leq 10^{-3}$ mbar bis zu 14 Tage getrocknet. Der Fortgang der Trocknung wird gravimetrisch kontrolliert. Im Falle schwerflüchtiger Comonomere (z.B. Benzylmethacrylat) ist es sinnvoll, die Proben am Ende des Trocknungsprozesses auf Temperaturen bis max. 60°C zu erhitzen. Ein Erwärmen von Ethen-Acrylat-Copolymeren bereits zu Trockungsbeginn sollte vermieden werden, da sich anhand von GPC-Ergebnissen gezeigt hat, dass diese Materialien unter diesen Bedingungen (Anwesenheit einer höheren Monomerkonzentration) z.T. vernetzen [8]. Die Vollständigkeit der Monomerabtrennung wird NMR- und / oder IR-spektroskopisch geprüft (s. a. Abschnitt 3.2.1). Die gereinigten Polymerproben werden zur Bestimmung des Trocknungsverlustes mit einer Analysenwaage (Sartorius Typ AC 210 S) ausgewogen.

Für die Trübungsdruckmessungen der Randsysteme wurden ergänzend Homopolymere synthetisiert. Eine Syntheseanleitung sowie eine Aufstellung der hergestellten Proben findet sich in Anhang B dieser Arbeit.

3.2 Copolymeranalyse

3.2.1 Bestimmung der Copolymerzusammensetzung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie

Die Zusammensetzung der synthetisierten Copolymerproben wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie analysiert. Der Vorteil dieser Methode gegenüber der Bestimmung durch Elementaranalyse als Alternative liegt darin, dass Verunreinigungen durch Monomerreste oder Wasserspuren leicht festzustellen als auch quantitativ bestimmbar sind. Darüber hinaus können Hinweise auf möglicherweise während der Synthese oder Aufarbeitung auftretende Nebenreaktionen, wie z.B. Verseifung der Esterfunktionen, erhalten werden.

Die Fläche unter einem Kernresonanzsignal ist direkt proportional zu der Zahl der bei dieser Resonanzfrequenz des Spektrums absorbierenden Kerne eines Moleküls. Entsprechend kann die absolute Zusammensetzung eines aus zwei oder mehreren verschiedenen Comonomeren gebildeten Copolymeren bestimmt werden, wenn die Signale der jeweiligen Molekülbausteine getrennt detektierbar sind.

In den Abbildungen 3.3 und 3.4 ist exemplarisch für die verschiedenen Copolymersysteme jeweils ein ¹H-NMR-Spektrum dargestellt. Die Zuordnung der Signale zu den Protonen der jeweiligen Strukturen in den Copolymeren ist in die Spektren eingezeichnet.

Die Peaks der α -CH_X-Gruppen (x = 2 bzw. 3) der Esterseitenkette finden sich isoliert bei etwa 3.7 ppm (Ethen-Methylmethacrylat-Copolymer) bzw. bei 4.1 ppm (Copolymere des Ethens mit Ethyl(meth)- bzw. Propylacrylat bzw. Butylmethacrylat) bzw. bei 5.2 ppm (Ethen-Benzylmethacrylat-Copolymer).

Im Bereich der aliphatischen Protonen zwischen 0.9 - 2.3 ppm werden die Signale der Protonen der Hauptkette des Polymers, der α -Methylgruppen und der weiter entfernten Methylen-Protonen der Estergruppe als auch diejenigen der terminalen Methylgruppen (bei Ethyl-, Propyl- und Butylmethacrylat-Copolymeren) beobachtet. Das Spektrum ist in diesem Bereich nicht vollständig aufgelöst, sodass das entsprechende Integral nur als Summe der einzelnen Beiträge ausgewertet werden kann.



Abbildung 3.3: ¹H-NMR-Spektren verschiedener Ethen-Methacrylat-Copolymere.



Abbildung 3.4: ¹H-NMR-Spektrum eines Ethen-Ethylacrylat-Copolymers (oben) bzw. eines Ethen-Propylacrylat-Copolymers (unten).

In den NMR-Spektren der Ethen-Benzylmethacrylat-Copolymere wird im Unterschied zu denen der anderen Systeme bei etwa 7.4 ppm zusätzlich das Signal der aromatischen Protonen beobachtet. Dieser Peak tritt wie jener der O-CH₂-Gruppen (vgl. Methode A, Gl. 3.5) isoliert auf, so dass man das Integral dieses Peaks ebenfalls zur Berechnung der Zusammensetzung für dieses Copolymersystem verwenden kann (Methode B, Gl. 3.6). Die nach den beiden Berechnungsmethoden erhaltenen Zusammensetzungen der E-BzMA-Copolymere stimmen innerhalb der experimentellen Unsicherheit überein. Für Ethen-Ethylacrylat- und Ethen-Propylacrylat-Copolymere tritt neben den zuvor beschriebenen Signalen noch bei etwa 2.3 ppm die Absorbanz der Protonen auf, welche am tertiären Kohlenstoffatom der Acrylatgruppe gebunden sind (α -H). Aus der Literatur [11] ist bekannt, dass in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen ein Teil dieser Protonen

während der Polymerisation durch Seitengruppen ersetzt wird. Entsprechend ist dieses Signal zur Auswertung des Gesamtcomonomergehalts ungeeignet.

Bei etwa 6 ppm findet man das Signal des Lösungsmittels (1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂, mit "LM" bezeichnet). Die für die Auswertung verwendeten Integrationsgrenzen der einzelnen Signale bzw. Signalgruppen sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Comonomer	Strukturelement	Integrationsgrenzen [ppm]	Bezeichnung
Mathylmathaarylat	O-C H ₃	4.00 - 3.30	S1
Methymnethaciylat	Hauptkette	2.30 - 0.70	S2
	O-C H ₂ -CH ₃	4.40 - 3.80	S1
Ethylmethacrylat	Hauptkette / O-CH ₂ -C H ₃	2.35 - 0.70	S2
	O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -CH ₃	4.40 - 3.70	S1
Butylmethacrylat	Hauptkette / O-CH ₂ C H ₂ C H ₂ -C H ₃	2.40 - 0.70	S2
	O-CH ₂ -C ₆ H ₅	7.30 - 7.55	S1
Benzylmethacrylat	O-C H ₂ -C ₆ H ₅	5.25 - 4.90	S2
	Hauptkette	2.40 - 0.70	S3
	O-C H ₂ -CH ₃	4.45 - 3.80	S1
Ethylacrylat	Hauptkette / O-CH ₂ -C H ₃	2.15 - 0.70	S2
	α-Η	2.50 - 2.20	S3
	O-C H ₂ CH ₂ -CH ₃	4.30 - 3.75	S1
Propylacrylat	Hauptkette / O-CH ₂ C H ₂ -C H ₃	2.15 - 0.70	S2
	α-Η	2.50 - 2.20	S3

Tabelle 3.2:Signalzuordnung und Integrationsgrenzen für die ¹H-NMR-spektroskopische
Bestimmung der Zusammensetzung von Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymeren.

Für die quantitative Auswertung eines Spektrums wird zunächst der Gesamt-Ethen-Gehalt n_E der Polymerprobe berechnet. Unter Berücksichtigung der Zahl der Protonen, die zu einem Signal beitragen, ergibt sich für die verschiedenen Copolymersysteme:

$$n_{\rm E}({\rm E} - {\rm MMA}) = \frac{1}{4}{\rm S2} - \frac{5}{12}{\rm S1}$$

$$n_{\rm E}({\rm E} - {\rm EMA}) = \frac{1}{4}{\rm S2} - {\rm S1}$$

$$n_{\rm E}({\rm E} - {\rm BMA}) = \frac{1}{4}{\rm S2} - \frac{3}{2}{\rm S1}$$

$$n_{\rm E}({\rm E} - {\rm BZMA}) = \frac{1}{4}{\rm S3} - \frac{5}{8}{\rm S2}$$

$$n_{\rm E}({\rm E} - {\rm EA}) = \frac{1}{4}{\rm S2} - \frac{5}{8}{\rm S1}$$

$$n_{\rm E}({\rm E} - {\rm PA}) = \frac{1}{4}{\rm S2} - \frac{7}{8}{\rm S1}$$
(3.1)

Die Polymerkonzentration der Probelösung ist implizit in n_E enthalten, so dass keine weitere Referenzierung nötig ist. Man erhält für die (Meth)Acrylatgehalte F_A [100 mol-%]:

$$F_{\rm A} = \frac{{\rm S1}}{\frac{3}{4}{\rm S2} - \frac{1}{4}{\rm S1}}$$
 für E-MMA (3.2)

$$F_{\rm A} = \frac{\rm S1}{\frac{1}{2}\rm S2 - S1} \qquad \qquad \text{für E-EMA} \tag{3.3}$$

$$F_{\rm A} = \frac{\rm S1}{\frac{1}{2}\rm S2 - 2 \cdot \rm S1} \qquad \qquad \text{für E-BMA} \tag{3.4}$$

$$F_{\rm A} = \frac{S2}{\frac{1}{2}S3 - \frac{1}{4}S2} \qquad \qquad \text{für E-BzMA (Methode A)} \tag{3.5}$$

$$F_{\rm A} = \frac{\rm S1}{\frac{5}{4}\rm S3 - \frac{1}{4}\rm S1} \qquad \qquad \text{für E-BzMA (Methode B)} \tag{3.6}$$

$$F_{\rm A} = \frac{\rm S1}{\frac{1}{2}\rm S2 - \frac{1}{4}\rm S1} \qquad \text{für E-EA}$$
(3.7)

$$F_{\rm A} = \frac{\rm S1}{\frac{1}{2}\rm S2 - \frac{3}{4}\rm S1}$$
 für E-PA (3.8)

Die ¹H-NMR Spektren wurden auf einem Varian Unity 300 MHz Spektrometer in 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂ (C₂D₂Cl₄, 2 Gew.-% Polymer) bei 120 °C aufgenommen und auf den Solvenspeak bei 5.98 ppm relativ zu TMS referenziert. Die Messungen wurden mit einem Pulswinkel von 45° und einer Aufnahmezeit pro Puls (*at*) von 2.66 s ohne Delay ausgeführt. Die spektrale Breite (*sw*) lag bei 61.7 kHz. Die typische Messzeit betrug 2 Min.

3.2.2 Bestimmung der Copolymerzusammensetzung mittels Elementaranalyse

Die Richtigkeit der ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmten Copolymerzusammensetzungen wurde stichprobenartig mit einer zweiten absoluten Methode (Elementaranalyse) geprüft.

Die Elementaranalysen der synthetisierten Polymerproben wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium Beller (Göttingen) durchgeführt. Der Stoffmengenanteil (Meth)Acrylat im Copolymer F_A berechnet sich nach folgenden Beziehungen entweder aus der Massenbilanz des Sauerstoffs (3.9) oder jener des Kohlenstoffs (3.10):

$$F_{\rm A} = \frac{M_{\rm E} \cdot m_{\rm O}}{2 \cdot M_{\rm O} - (M_{\rm A} - M_{\rm E}) \cdot m_{\rm O}}$$
(3.9)

$$F_{\rm A} = \frac{M_{\rm E} \cdot m_{\rm C} - 2 \cdot M_{\rm c}}{(\alpha - 2) \cdot M_{\rm C} - (M_{\rm A} - M_{\rm E}) \cdot m_{\rm C}}$$
(3.10)

 $M_{\rm O}$, $M_{\rm C}$, $M_{\rm E}$, $M_{\rm A}$ sind die molaren Massen von Sauerstoff, Kohlenstoff, Ethen und (Meth)Acrylat. Der Parameter α beschreibt die Anzahl der Kohlenstoffatome im Comonomer (Meth)Acrylat. $m_{\rm O}$ und $m_{\rm C}$ sind die elementaranalytisch bestimmten Massenanteile von Sauerstoff und Kohlenstoff in $\frac{1}{100}$ Gew.%. Die aus den Analyseergebnissen der Elemente Sauerstoff und Kohlenstoff erhaltenen Copolymerzusammensetzungen weichen in allen Fällen um weniger als 2 mol-% voneinander ab. Im überwiegenden Anteil werden Abweichungen kleiner als 1 mol-% beobachtet. Zum Vergleich mit den spektroskopisch bestimmten Zusammensetzungen werden die Ergebnisse der Elementaranalyse arithmetisch gemittelt.

Tabelle 3.3 zeigt für verschiedene Copolymersysteme die jeweils elementaranalytisch erhaltenen Zusammensetzungen im Vergleich zu den ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelten Ergebnissen. Die Elementaranalyse ergibt bis auf eine Ausnahme jeweils geringfügig

größere Zahlenwerte für die Copolymerzusammensetzung. Die Abweichungen betragen für den überwiegenden Teil der Proben weniger als 1 mol-%, so dass man die Übereinstimmung der Resultate der beiden unabhängigen Methoden als gut bezeichnen kann.

Copolymer	<i>F</i> _A [mol-%] nach Elementaranalyse	<i>F</i> _A [mol-%] nach ¹ H- NMR-Spektroskopie	$\frac{\Delta F_{\rm A}}{[{\rm mol}-\%]}$
	7.5	5.8	1.7
	30.4	29.8	0.6
	50.1	49.6	0.5
	53.7	52.2	1.5
	2.3	2.9	0.6
E-EMA	31.1	30.0	1.1
	47.7	47.1	0.6
	4.0	3.9	0.1
	12.9	12.0	0.9
E-EA	24.9	24.7	0.2
	44.3	44.0	0.2
	30.9	30.8	0.1

 Tabelle 3.3:
 Vergleich der aus Elementaranalyse und ¹H-NMR-Spektroskopie erhaltenen Copolymerzusammensetzungen für E-MMA-, E-EMA- und E-EA-Copolymere

3.2.3 Bestimmung der Zusammensetzung von Ethen-Methacrylsäure-Butylmethacrylat-Terpolymeren

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden nach zwei verschiedenen Methoden Terpolymere aus Ethen, Methacrylsäure und Butylmethacrylat hergestellt. Zum einen wurden Proben analog der in Abschnitt 3.1 detailliert beschriebenen kontinuierlichen Copolymersynthese nach dem Hochdruck-Verfahren erhalten. Zum anderen wurden Terpolymere durch partielle Veresterung von Ethen-Methacrylsäure-Copolymer mit Butanol synthetisiert. Die Zusammensetzung der Proben wurde in beiden Fällen ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt.

Eine direkte Analyse der säurehaltigen Terpolymere ist wegen deren schlechter Löslichkeit in organischen Solventien nicht möglich. Durch vollständige Veresterung der Methacrylsäuregruppen mit Diazomethan (Details der Methode s.u.) gelingt es jedoch, ein in einem für die NMR-Spektroskopie gebräuchlichen Lösungsmittel (1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂) lösliches Terpolymer zu erhalten. Gleichzeitig wird mit der Methylesterfunktion eine mit der NMR-Spektroskopie gut detektierbare Gruppe eingeführt. Der besondere Vorteil liegt hierbei darin, dass das Signal der Methylester-Protonen im NMR-Spektrum deutlich getrennt von jenem der Protonen der Butylestergruppierung auftritt. Dies ermöglicht eine quantitative Bestimmung des Gehalts der einzelnen Comonomere nebeneinander.



Abbildung 3.5: ¹H-NMR-Spektren einiger Produkte von Ethen-Methacrylsäure-Butylmethacrylat-Terpolymeren nach Veresterung mit Diazomethan. Der Gesamtcomonomergehalt beträgt jeweils ca. 7.5 mol-%. Der Anteil an Butylmethacrylat in den Proben nimmt von P1 nach P10 zu, der Anteil Methylmethacrylat (aus veresterter Methacrylsäure) nimmt ab. Entsprechend steigt die Intensität des O-CH₂-Signals (b) (3.60 - 3.74 ppm), gleichzeitig sinkt die Intensität des O-CH₃-Signals (a) (4.00 - 4.20 ppm).

In Abbildung 3.5 wird die hier angewandte Analysemethode demonstriert. Dargestellt ist eine Serie im Bereich der Absorbanz der α -Protonen der Esterseitenkette gedehnter ¹H-NMR-Spektren von Terpolymeren aus Ethen, Methylmethacrylat und Butylmethacrylat. Die Proben wurden durch Umsetzung von Ethen-Methacrylsäure-Butylmethacrylat-Terpolymeren mit Diazomethan erhalten. Beginnend von links oben nimmt (von Probe P1 bis P10) der Gehalt der Proben an Butylmethacrylat zu und gleichzeitig jener an Methylmethacrylat ab. Dementsprechend steigt die Intensität des O-C H_2 -Signals (b) bei gleichzeitig abnehmender Intensität des O-C H_3 -Signals (a). Bei den Auftragungen für Probe P1 und P10 handelt es sich jeweils um ein Spektrum des entsprechenden Randsystems Ethen-Methylmethacrylat-Copolymer bzw. Ethen-Butylmethacrylat-Copolymer. Der Gesamtcomonomergehalt beträgt bei allen Proben 7.5 ± 0.3 mol-%. Die zur Berechnung der Terpolymerzusammensetzung verwendeten Integrationsgrenzen sind für die verschiedenen Signale bzw. Signalgruppen in Tabelle 3.4 aufgeführt.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung wird zunächst der Gesamt-Ethengehalt n_E der Proben bestimmt. Dieser berechnet sich nach:

$$n_{\rm E}({\rm E} - {\rm BMA} - {\rm MMA}) = \frac{1}{4}S_3 - \frac{3}{2}S_1 - \frac{5}{3}S_2$$
 (3.11)

Für die Comonomergehalte F_{BMA} und F_{MAS} ergibt sich somit:

$$F_{\rm BMA} = \frac{\rm S1}{\frac{1}{2}\rm S3 - \frac{1}{6}\rm S2 - 2\cdot S1}$$
(3.12)

$$F_{\rm MAS} = \frac{S2}{\frac{3}{4}S3 - \frac{1}{4}S1 - 3 \cdot S1}$$
(3.13)

Der Gesamtcomonomergehalt berechnet sich als Summe aus F_{MAS} und F_{BMA} :

$$F_{\rm A} = F_{\rm MAS} + F_{\rm BMA} \tag{3.14}$$

Strukturelement	Bezeichnung	Integrationsgrenzen [ppm]
O-CH ₃	S2	4.00 - 4.20
O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -CH ₃	S 1	3.60 - 3.74
Hauptkette,		
O-CH ₂ C H ₂ C H ₂ -C H ₃ ,	S3	0.70 - 2.40
α -CH ₃		

Tabelle 3.4:Signalzuordnung und Integrationsgrenzen für die Bestimmung der Zusam-
mensetzung von Terpolymeren aus Ethen, methylveresterter Methacrylsäure
und Butylmethacrylat mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

Veresterung von Ethen-Methacrylsäure-Butylmethacrylat-Copolymeren mit Diazomethan

Für die NMR-spektroskopische Untersuchung wurden die Ethen-Methacrylsäure-Butylmethacrylat-Terpolymere mit Diazomethan zu den entsprechenden Ethen-Methylmethacrylat-Butylmethacrylat-Terpolymeren verestert. Ausgehend von *N*-Methyl-*N*-nitroso-4sulfonamid wurde Diazomethan nach einer von Black [12] beschriebenen Methode hergestellt und hierbei in etherischer Lösung erhalten. Das Polymer wird vor der Umsetzung mit einem Überschuss Tetrahydrofuran versetzt und über Nacht quellen gelassen. Hiernach gibt man bei Zimmertemperatur tropfenweise soviel Diazomethanlösung hinzu, bis die orangegelbe Färbung der Lösung gerade erhalten bleibt. Das Probengefäß wird abgedeckt, jedoch aufgrund der Stickstoffentwicklung nicht fest verschlossen. Nach etwa einstündigem Durchmischen der Probe mittels eines Schwingbodenrührers lässt man überschüssiges Diazomethan und Lösungsmittel abdampfen. Die Probe wird anschließend durch viertägiges Trocknen unter vermindertem Druck ($\leq 10^{-3}$ mbar) von Lösungsmittelresten befreit.

3.2.4 FT-IR-spektroskopische Untersuchungen

Als eine wichtige Technik der Polymeranalytik ist die IR-Spektroskopie geeignet, um Informationen über Verzweigungen, Vernetzungen, Kristallinität und Restmonomergehalt zu erhalten [13, 14, 15]. Für Copolymere ist es zudem möglich, die Zusammensetzung IR-spektroskopisch zu ermitteln.

In dieser Arbeit wurden von den untersuchten Copolymersystemen IR/NIR-Spektren aufgenommen, um Korrelationen mit den ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmten Copolymerzusammensetzungen zu ermitteln. Derartige Korrelationen können einerseits als Maß für die Güte der durch die absolute Methode ¹H-NMR erhaltenen Ergebnisse dienen, da eventuell auftretende "Ausreißer" leichter erkannt werden können. Darüber hinaus können, wenn einmal eine Korrelation aufgestellt ist, aufgrund der für die IR-Spektroskopie im Vergleich zu NMR-Experimenten weniger aufwendigen Probenvorbereitung, weitere Proben erheblich schneller bezüglich ihres Gehalts untersucht werden,

Eine weitere Anwendung ergibt sich bei der Kontrolle der Stabilisierung der für die Trübungsdruckmessungen eingesetzten Copolymere. Bei diesen Messungen werden die aus Ethen und Copolymer bestehenden Mischungen über mehrere Stunden hohen Drücken und Temperaturen ausgesetzt, gerade jenen Bedingungen bei denen üblicherweise auch die Synthese ausgeführt wird. Durch Zugabe von Inhibitor und durch Verwendung von hochreinem Ethen versucht man chemische Reaktionen zu verhindern. Die erfolgreiche Stabilisierung kann durch den Vergleich der Copolymerspektren vor und nach den Messungen geprüft werden (vgl. Abschnitt 5.3).

Zur Ermittlung von Korrelationen wurden in dieser Arbeit zwei Methoden angewandt. In Abschnitt 3.2.4.1 wird zunächst eine Vorgehensweise beschrieben, welche analog einer Methode von Buback et al. [16] das Verhältnis charakteristischer Absorbanzen der Comonomergruppen im IR-Spektrum verwendet. Nachfolgend wird die Anwendung einer chemometrischen Methode der sogenannten "multivariaten Kalibration" erläutert (Abschnitt 3.2.4.2). Abschließend wird die Vorhersagegenauigkeit der beiden Methoden verglichen.

Die für beide Methoden verwendeten IR-Spektren wurden an zu Filmen verarbeiteten Polymerproben aufgenommen. Diese Polymerfolien wurden mit einer beheizten, hydraulischen Presse (Specac Ltd.) hergestellt. Hierzu werden 20 - 100 mg des Polymers zwischen zwei Teflonfolien von 0.1 mm Stärke in ein Presswerkzeug gelegt und zwischen die Druckplatten der Presse gebracht. Das Polymer wird darin auf 150 °C erhitzt und mit einer Kraft von $3 \cdot 10^6$ N gepresst. Nach etwa 2 min. wird das Presswerkzeug entnommen
und in einem wassergekühltem Einsatz auf Zimmertemperatur temperiert. Die erhaltene Polymerfolie wird vorsichtig von den Teflonfolien getrennt und auf einem Kartonträger fixiert. Im Fall von Proben mit hohem Gehalt an (Meth)Acrylat (mit Ausnahme von Methylmethacrylat) tritt z.T. das Problem auf, dass sich die Teflonfolien aufgrund des zähflüssig klebrigen Charakters dieser Copolymere nicht abziehen lassen, ohne die gepressten Filme gleich wieder zu zerstören. Zur Umgehung dieser Problematik haben sich folgende Vorgehensweisen bewährt:

- a) In einigen Fällen gelingt es, die Proben mitsamt den beiden Teflonfolien durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff kurzzeitig so weit zu verhärten, dass sie vom Teflonmaterial getrennt werden können.
- b) Spektren von sehr weichen Proben können an Probenmaterial aufgenommen werden, welches durch Zusammenpressen zwischen zwei CaF₂-Fenstern in Filmform vorliegt.
- c) Die Proben lassen sich mit den anhaftenden Teflonfolien vermessen. Hierbei muss das Ergebnisspektrum noch um die Absorbanz der Teflonfolien korrigiert werden. Da die Teflonfolien z.T. durch das Pressen ebenfalls dünner werden, kann es erforderlich sein, eine Gewichtung der Teflonspektren vorzunehmen.

Die vorbereiteten Polymerfilme werden auf einem Halter in den Probenraum des Spektrometers gebracht. Die IR-Spektren werden mit einem Fourier-Transform-Spektrometer (Bruker IFS 88) aufgenommen, dessen Innenraum kontinuierlich mit wasser- und kohlendioxidarmer Pressluft gespült wird. Es wird folgender optischer Aufbau verwendet: Globar-Lichtquelle, Silicium-beschichteter Calciumfluorid-Strahlteiler und DTGS-Detektor. Die Spektrenaufnahme und -verarbeitung wird über einen PC mit dem Programm OPUS[®] (Spektrometer-Software, Bruker) gesteuert. Die im Wellenzahlenbereich von 1300 bis 8000 cm⁻¹ ermittelten Spektren werden durch Coaddition von 32 Interferogrammen, mit anschließender Fourier-Transformation (Blackman-Harris 3-Term Apodisierungsfunktion) zur Bestimmung des Einkanalspektrums und Berechnung des Absorbanzspektrums mit dem Leerkanalspektrum erhalten.

3.2.4.1 Univariate NIR/IR-NMR-Korrelationen

Die optische Schichtlänge der für die Spektrenmessungen hergestellten Polymerfilme liegt zwischen ca. 0.1 und 0.6 mm. Sie kann allerdings nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. Aus diesem Grund lässt sich die Copolymerzusammensetzung nicht direkt aus den für die einzelnen Comonomereinheiten charakteristischen Banden bestimmen. Buback et al. haben am Beispiel der Copolymersysteme Ethen-Butylacrylat und Ethen-2-Ethylhexylacrylat eine Methode vorgestellt, die das Verhältnis zweier Absorbanzen mit den unabhängig bestimmten Copolymerzusammensetzungen korreliert [16]. Im folgenden werden diese Methode und die zur Anwendung auf die in dieser Arbeit untersuchten Copolymersysteme notwendigen Modifikationen beschrieben.

In Abbildung 3.6 ist (mit Ausnahme von E-MMA) für jedes der untersuchten Copolymersysteme E-EA, E-PA, E-EMA und E-BzMA beispielhaft ein IR/NIR-Absorptionsspektrum im Bereich von 4600 - 2200 cm⁻¹ dargestellt. Der (Meth)Acrylatgehalt der jeweiligen Probe ist in der zugehörigen Bildunterschrift angegeben. Die in allen vier Spektren auftretende wenig strukturierte Absorption im Bereich von etwa 2770 - 2440 cm⁻¹ wird durch CH-Schwingungen hervorgerufen. Das schraffiert dargestellte Integral dieser Bande ist proportional zum C-H-Anteil im jeweiligen Copolymer. Das in jedem Spektrum erkennbare scharfe Signal mit einem Maximum bei ca. 3440 cm⁻¹ ist der Absorption des ersten Obertons der Carbonylstreckschwingung zuzuordnen. Das Integral dieser Bande (ebenfalls schraffiert dargestellt) ist proportional zum (Meth)Acrylatgehalt des jeweiligen Copolymers.

Die zur Integration der Signale verwendeten Grenzen sind in Tabelle 3.5 angegeben. Die Grundlinie des C=O-Absorbanz-Integrals wurde in allen Fällen durch eine Gerade, welche die Absorbanz bei der unteren und oberen Integrationsgrenze verbindet, festgelegt. Der Integrationsbereich der CH-Bande wird durch eine horizontale Grundlinie, welche bei der Absorbanz an der unteren Integrationsgrenze beginnt, begrenzt. Die geringfügigen Unterschiede der gewählten Integrationsgrenzen berücksichtigen die leicht variierende Lage der Absorbanzen in den betrachteten Copolymerspektren.



Abbildung 3.6: IR/NIR-Absorptionsspektren von: a) E-EA mit einem Acrylatgehalt von 28.9 mol-%, b) E-PA mit einem Acrylatgehalt von 14.1 mol-%, c) E-EMA mit einem Methacrylatgehalt von 24.2 mol-%, und E-BzMA mit einem Methacrylatgehalt von 26.1 mol-%. Die für die Auswertung verwendeten Integrationsbereiche sind schraffiert gezeichnet.

Copolymersystem	Integrationsgrenzen der C=O-Absorption / cm^{-1}	Integrationsgrenzen der $C-H-Absorption / cm^{-1}$		
E-EA	3500 - 3390	2740 - 2440		
E-PA	3500 - 3390	2740 - 2460		
E-EMA	3495 - 3380	2770 - 2440		
E-BzMA	3485 - 3380	2738 - 2480		

Tabelle 3.5:Integrationsgrenzen der zur Analyse der Copolymerzusammensetzung
verwendeten charakteristischen C–H- und C=O-Bande für verschiedene
Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymersysteme.

Entsprechend der Vorgehensweise von Buback et al. wird das Verhältnis der in Abbildung 3.6 hervorgehoben dargestellten charakteristischen Absorbanzen mit der ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmten Copolymerzusammensetzung korreliert.

Für den Ausgleich der korrelierten Datenpaare eignet sich Gleichung 3.15. Int(C=O) bezeichnet hierbei das Integral des Carbonyl-Signals und Int(C-H) steht für das Integral der CH-Absorbanz. Die Parameter *a* und *b* werden durch nichtlineare Regression aus den in Abbildung 3.7 dargestellten Auftragungen des Intensitätsverhältnisses Int(C=O) / Int(C-H) gegen die Copolymerzusammensetzung F_A bestimmt.

$$\frac{\operatorname{Int}\left(\mathrm{C}=\mathrm{O}\right)}{\operatorname{Int}\left(\mathrm{C}-\mathrm{H}\right)} = \frac{1}{a + F_{\mathrm{A}} \cdot b} \cdot F_{\mathrm{A}}$$
(3.15)

Gleichung 3.15 leitet sich aus spektroskopischen Größen ab. So kann der Quotient aus Sauerstoff- und Wasserstoffkonzentration im Copolymer nach Gleichung 3.16 anhand der zuvor erläuterten IR/NIR-Absorbanzen und den zugehörigen Molarabsorptivitäten (Gl. 3.16 mittlerer Term) berechnet werden. Der Quotient lässt sich außerdem aus der NMR-spektroskopisch bestimmten Copolymerzusammensetzung F_A berechnen (Gl. 3.16 rechter Term). Der Faktor β bezeichnet die Anzahl an Wasserstoffatomen im jeweiligen (Meth)Acrylatmonomer.

$$\frac{c_{\rm O}}{c_{\rm H}} = \frac{2 \cdot \text{Int}(\text{C} = \text{O}) \cdot B_{\text{C}=\text{O}}^{-1}}{\text{Int}(\text{CH}) \cdot B_{\text{CH}}^{-1}} = \frac{2 \cdot F_{\rm A}}{4 + (\beta - 4) \cdot F_{\rm A}}$$
(3.16)

Durch den Faktor 2 wird berücksichtigt, dass spektroskopisch nur die Sauerstoffatome der Carbonylgruppe erfasst werden, jedoch in jeder Carbonylgruppe der (Meth)Acrylateinheiten ein weiteres Sauerstoffatom in der Esterfunktionalität vorhanden ist. $B_{C=O}$ ist die integrale Molarabsorptivität des ersten Obertons der Carbonylstreckschwingung. \overline{B}_{CH} bezeichnet die der CH-Schwingung bei etwa 2740–2440 cm⁻¹ zugeordnete integrale Molarabsorptivität. Die Absorption in diesem Bereich wird durch CH-Bindungen der Ethylen- und der (Meth)Acrylateinheiten im Copolymer hervorgerufen. Es ist zu erwarten, dass sich die integrale Molarabsorptivität der CH-Bande im Polyethylen ($B_{CH,PE}$) von der des Poly-(meth)acrylats ($B_{CH,PA}$) unterscheidet. Für die Berechnung der integralen Molarabsorptivität von CH im Copolymer (\overline{B}_{CH}) wird daher die Polymerkette entsprechend der Copolymerzusammensetzung F_A in Polyethylen-ähnliche und Poly(meth)acrylat-ähnliche Segmente unterteilt (Gleichung 3.17). $B_{CH,PE}$ wird dabei der Absorption der CH-Bindungen in den Ethyleneinheiten zugeordnet und $B_{CH,PA}$ der Absorption aller CH-Bindungen in den (Meth)Acrylateinheiten.

$$\overline{B}_{CH} = \frac{(1 - F_A) \cdot 4 \cdot B_{CH,PE} + F_A \cdot \beta \cdot B_{CH,PA}}{(1 - F_A) \cdot 4 + F_A \cdot \beta}$$
(3.17)

Aus der Kombination von Gleichung 3.16 und 3.18 ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Integrale der IR-Banden Int(C=O) / Int(CH) und der NMR-spektroskopisch bestimmten Copolymerzusammensetzung F_A :

$$\frac{\operatorname{Int}(C=O)}{\operatorname{Int}(C-H)} = \frac{B_{C=O}}{4 \cdot B_{CH,PE} + F_{A} \cdot (\beta \cdot B_{CH,PA} - 4 \cdot B_{CH,PE})} \cdot F_{A}$$
(3.18)

Gleichung 3.18 lässt sich durch Einführen von Parameter *a* und *b* vereinfachen:

$$a = \frac{4 \cdot B_{\text{CH,PE}}}{B_{\text{C=O}}} \qquad b = \frac{\beta \cdot B_{\text{CH,PA}} - 4 \cdot B_{\text{CH,PE}}}{B_{\text{C=O}}} \qquad (3.19)$$

Mit diesen Parametern ergibt sich aus 3.18 Gleichung 3.15 als Endausdruck für die Abhängigkeit des IR-spektroskopisch bestimmten Intensitätsverhältnisses von der Copolymerzusammensetzung.

In Abbildung 3.7 ist für die vier Copolymersysteme Ethen-Ethylacrylat, Ethen- Propylacrylat, Ethen-Ethylmethacrylat und Ethen-Benzylmethacrylat jeweils das Intensitätsverhältnis Int(C=O) / Int(C-H) in Abhängigkeit von F_A dargestellt. Die aus der Anpassung von Gleichung 3.15 an die Daten erhaltenen Werte für die Parameter *a* und *b* sind in Tabelle 3.6 aufgelistet. Es sei angemerkt, dass auch für reines Polyethylen eine wenn auch nur sehr geringe Absorbanz im Bereich von 3413 - 3477 cm⁻¹ gefunden wird. Diese Absorbanz ist Carbonylgruppen zuzuordnen, welche durch in geringem Maße eintretende Oxidation des Polymers während oder nach der Synthese entstehen [17].



 Abbildung 3.7: Verhältnis der integrierten Absorbanzen von charakteristischen Carbonylund CH-Banden, Int(C=O) / Int(C-H), in Abhängigkeit von der ¹H-NMRspektroskopisch bestimmten Copolymerzusammensetzung F_A. Abbildung:
 a) E-EA-Copolymer, b) E-PA-Copolymer, c) E-EMA-Copolymer und d) E-BzMA-Copolymer.

Aus Abbildung 3.7 ist ersichtlich, dass die Verknüpfung der IR-spektroskopischen Ergebnisse mit den Copolymerzusammensetzungen für jedes der vier betrachteten Systeme sinnvoll ist, da jeweils ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Resultaten der voneinander unabhängigen Messmethoden zu erkennen ist. Die aus den Ergebnissen der ¹H-NMR-Spektroskopie berechneten Copolymerzusammensetzungen erscheinen somit verlässlich.

Aus den NIR/IR-Spektren der Copolymere können nicht direkt Werte für die integrale Molarabsorptivität der C=O-Bande, $B_{C=O}$ bestimmt werden, da die Schichtlänge der Polymerfilme nicht exakt bekannt ist. Hingegen lassen sich auf einfache Weise $B_{C=O}$ -Werte für monomere (Meth)Acrylate, von welchen IR-Spektren in Küvetten aufgenommen werden können, erhalten. Unter der Annahme, dass die an monomeren (Meth)Acrylaten bestimmten Werte für $B_{C=O}$ auch für die (Meth)Acrylateinheiten in den Copolymeren gültig sind, können aus den Parametern *a* und *b* Werte für die integralen Molarabsorptivitäten $B_{CH,PE}$ und $B_{CH,PA}$ berechnet werden (vgl. Gleichung 3.19). Die für die untersuchten Copolymersysteme erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3.6 aufgeführt. Außerdem enthält Tabelle 3.6 die von Dröge [10, 16] bestimmten Werte für die verwandten Copolymersysteme Ethen-Methylacrylat, Ethen-Butylacrylat, Ethen-2-Ethylhexylacrylat und Ethen-Butylmethacrylat.

Copolymer	а	b	$B_{C=O}$ [m·mol ⁻¹]	$B_{\rm CH,PE}$ $[{ m m} \cdot { m mol}^{-1}]$	$B_{\rm CH,PA.}$ $[m \cdot mol^{-1}]$	Literatur
E-MA	1.1492	-0.5302	1052 ± 130	302 ± 40	109 ± 32	[16]
E-EA	1.0641	-0.6432	981 ± 120	261 ± 35	52 ± 10	d. Arbeit
E-PA	1.0149	0.0042	1034 ± 120	262 ± 35	105 ± 15	d. Arbeit
E-BA	0.9981	0.4910	1250 ± 150	311 ± 45	155 ± 34	[16]
E-EHA	1.0126	2.3558	1210 ± 140	306 ± 35	204 ± 30	[16]
E-EMA	1.2969	-0.6408	874 ± 105	283 ± 35	57 ± 10	d. Arbeit
E-BMA	1.0106	0.4499	1227 ± 140	310 ± 40	128 ± 34	[10]
E-BzMA	0.8766	0.7038	950 ± 120	208 ± 25	13 ± 5	d. Arbeit

Tabelle 3.6:Angepasste Parameter a und b, für monomere (Meth)Acrylate bestimmte
Werte für $B_{C=O}$ sowie mit Gleichung 3.21 berechnete Werte für $B_{CH,PE}$ und
 $B_{CH,PA}$.

Anhand der in Tabelle 3.6 aufgelisteten Ergebnisse lassen sich folgende Feststellungen treffen: i) Die Werte der Parameter a und b folgen mit der Länge der Alkylgruppe der (Meth)Acrylateinheit bei den Ethen-Acrylat- und Ethen-Methacrylatsystemen in gleichartiger Weise einem Trend: Der Zahlenwert von Parameter a wird mit größer werdendem

Esterrest geringer, während der Zahlenwert von Parameter *b* in der gleichen Richtung größer wird. Einzig der Wert für *b* für E-EA-Copolymere ist höher als aufgrund des Trends zu erwarten. Diese Abweichung ist jedoch nur gering und liegt innerhalb der experimentellen Unsicherheit der Daten. ii) Die Werte für die integrale Molarabsorptivität von CH-Schwingungen aus Polyethylen-ähnlichen Segmenten der Copolymere $B_{CH,PE}$ liegen sehr dicht an dem für ein LDPE Homopolymer mit bekannter optischer Schichtlänge gefundenen Wert von $B_{CH,PE} = 325 \pm 33 \text{ m} \cdot \text{mol}^{-1}$ [16]. Sie können unter Berücksichtigung ihrer Unsicherheit praktisch nicht unterschieden werden. Es ist anzunehmen, dass $B_{CH,PE}$ unabhängig von dem betrachteten (Meth)Acrylat ist. iii) Die in dieser Arbeit bestimmten Werte für $B_{CH,PA}$ ordnen sich nicht in die in der Literatur beobachtete Reihung hinsichtlich der Länge des Esterrestes ein. Zur Angabe eines Trends ist die Genauigkeit der Daten nicht ausreichend. Aufgrund der bei der Auswertung der IR-Spektren für jedes Copolymersystem abgewandelten Integrationsgrenzen und der vergleichsweise großen Unsicherheit der bestimmten Werte erscheint eine weitergehende Interpretation nicht sinnvoll.

Zur Auswertung der IR-Spektren der E-MMA-Copolymere musste im Unterschied zu den zuvor beschriebenen Systemen eine andere Methodik gewählt werden. Die Ursache hierfür wird in Abbildung 3.8 anhand einer Auswahl von E-MMA-Spektren illustriert. Erwartungsgemäß wächst mit zunehmendem Methylmethacrylatgehalt der Copolymere die Intensität des 1. Obertones der Carbonylschwingung bei ca. 3440 cm⁻¹ an und entsprechend nimmt gleichzeitig die Intensität im CH-Schwingungsbereich ab. Vergleicht man die IR-Spektren von E-MMA mit denen der anderen Ethen-Copolymere (Abb. 3.6), fällt deutlich auf, dass in den E-MMA-Spektren zwei Banden bei 3540 cm⁻¹ und 3630 cm⁻¹ auftreten, deren Intensitäten mit dem Methacrylatgehalt stark zunehmen.



Abbildung 3.8: Eine Serie von IR/NIR-Absorptionsspektren von E-MMA-Copolymeren. Der jeweilige Gehalt der Proben an MMA ist in der Legende aufgeführt.

Diese Banden sind zwar auch in den Spektren von E-BzMA erkennbar und möglicherweise auch untergründig in den Spektren der anderen Systeme vorhanden, stören aber aufgrund ihrer dort nur sehr geringen Intensität die Auswertung bei diesen Systemen nicht. Im Falle des E-MMA-Systems sind diese Banden allerdings ab einem Gehalt von ca. 20 mol-% nicht mehr von der Carbonylbande grundlinienisoliert und verhindern somit die getrennte Integration.

Um die geschilderte Problematik der Bandenüberlagerung zu umgehen, bietet sich das Verfahren der Bandenzerlegung an. Für die weitere Auswertung wurde für alle E-MMA-Spektren im Wellenzahlenbereich von 3300 – 3850 cm⁻¹ eine computergestützte Bandenanalyse mit dem Softwarepaket OPUS[®] 4.0 (Bruker, Karlsruhe) durchgeführt. Hierzu wurden bei 3365 cm⁻¹, 3450 cm⁻¹, 3540 cm⁻¹, 3630 cm⁻¹ und 3720 cm⁻¹ Stützstellen definiert sowie eine Stützstelle zur Grundlinienbestimmung eingerichtet, wobei jeweils ein Gaußprofil angenommen wurde.

In Abbildung 3.9 a) werden die erhaltenen Resultate am Beispiel des IR/NIR-Absorptionsspektrums von E_{44.6}MMA_{55.4} dargestellt. Das mittels Bandenanalyse isolierte Signal des 1. Obertones der Carbonylschwingung ist zur besseren Übersicht mit einem negativen Offset aufgetragen. Zur Integration der Signale wurden die Grundlinien analog der im vorangegangenen Abschnitt erläuterten Vorgehensweise festgelegt. In Abbildung 3.9 b) ist die für E-MMA-Copolymere ermittelte Korrelation dargestellt. Aufgetragen ist das Verhältnis des Integrals des aus der Bandenanalyse erhaltenen CO-Signals zum Integral der CH-Absorbanz in Abhängigkeit von der ¹H-NMR spektroskopisch ermittelten Copolymerzusammensetzung. Nachfolgend sind in Tabelle 3.7 die für das Copolymersystem Ethen-MMA verwendeten Integrationsgrenzen sowie die durch Anpassung nach Gleichung 3.15 für die Korrelation ermittelten Parameter *a* und *b* aufgelistet.



Abbildung 3.9:

- a) IR/NIR-Absorptionsspektren von E₄₅MMA₅₅. Die für die spektroskopische Bestimmung der Polymerzusammensetzung genutzten Flächen sind schraffiert. Die Integrationsgrenzen sind in Tabelle 3.7 angegeben.
- *b)* Korrelation des Quotienten des C=O- und C-H-Bandenintegrals mit den ¹H-NMRspektroskopisch bestimmten Zusammensetzungen für das System E-MMA-Copolymer.

a	b	Integrationsgrenzen C=O-Absorption / cm ⁻¹	Integrationsgrenzen CH-Absorption / cm ⁻¹
1.1615	- 0.1115	3413 - 3477	2472 - 2738

Tabelle 3.7:Parameter a und b für die Korrelation nach Gleichung 3.15 für E-MMA-
Copolymere. Integrationsgrenzen der zur Analyse der Polymerzusammen-
setzung verwendeten charakteristischen C-H- und C=O-Bande von E-MMA.

Auch für dieses System lässt sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der beiden unabhängigen Analysemethoden feststellen. Insgesamt belegen die für die verschiedenen Copolymersysteme erhaltenen Korrelationen und die gefundene gute Übereinstimmung der NMR-spektroskopischen und elementaranalytischen Ergebnisse die Eignung der ¹H-NMR-Spektroskopie zur Analyse der Copolymerzusammensetzung.

Abschließend sei angemerkt, dass das Verfahren der Bandenanalyse prinzipiell auch für die Aufstellung von Korrelationen bei den anderen untersuchten Copolymersystemen angewendet werden kann. Da jedoch bei den betrachteten Copolymersystemen die Auswertung nach [16] nur im Fall der E-MMA-Copolymere durch überlappende Absorbanzen gestört wird ist dies nicht erforderlich.

3.2.4.2 Multivariate NIR/IR-NMR-Korrelationen

In diesem Abschnitt wird die Anwendung des Verfahrens der sogenannten "multivariaten Kalibrierung" beschrieben, mit welchem sich ebenfalls NIR/IR-Copolymerspektren mit (unabhängig ermittelten) Copolymerzusammensetzungen korrelieren lassen. Grundprinzip der Methode ist es, bei der Spektrenauswertung nicht nur wie im Fall der univariaten Kalibrierung einzelne Banden bzw. Punkte der Spektren, sondern die spektralen Eigenschaften einer Probe über einen möglichst großen Bereich zu berücksichtigen.

Allgemein hat jedes quantitativ arbeitende analytische Messverfahren die Aufgabe, aus einer messbaren Systemgröße X eine oder mehrere Systemeigenschaften Y quantitativ zu bestimmen. Während der Kalibration wird anhand bekannter Proben ein Zusammenhang zwischen der Messgröße X (hier Absorbanzdaten) und den Systemeigenschaften Y (hier Copolymerzusammensetzung, F_A) gesucht. Im Falle der multivariaten Kalibrierung wird dieser Zusammenhang durch die folgende Gleichung ausgedrückt, welche die sogenannte Kalibrierfunktion K beinhaltet:

$$\vec{Y} = X \cdot \vec{K} \tag{3.20}$$

$$\begin{bmatrix} y_{11} & y_{12} & \dots & y_{1p} \\ y_{21} & y_{22} & \dots & y_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ y_{n1} & y_{n2} & \dots & y_{np} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{np} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} k_{11} & k_{12} & \dots & k_{1m} \\ k_{21} & k_{22} & \dots & k_{2m} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ k_{p1} & k_{p2} & \dots & k_{pm} \end{bmatrix}$$
(3.21)

Die Matrix *Y* besteht aus den Eigenschaftswerten der jeweils einzelnen Kalibrierprobe. Die Matrix *Y* weist bei der hier angewandten Kalibrationsaufgabe nur eine Spalte auf und beinhaltet die Copolymerzusammensetzungen wie sie durch die Referenzmessung bestimmt wurden. Die Reihenvektoren der *X*-Matrix werden durch die zugehörigen Absorbanzwerte der (Kalibrierungs)-IR-Spektren bestimmt. Die Spektraldaten werden Punkt für Punkt zeilenweise in die *X*-Matrix geschrieben. Jede weitere Probe entspricht einer neuen Matrixzeile. Ziel ist es, den Vektor *b* zu bestimmen. Ist einmal die Kalibrierfunktion *K* ermittelt, kann mit dem erhaltenen Modell später eine Vorhersage für unbekannte Werte von Y_n getroffen werden.

Aus der Literatur ist eine Vielzahl an Regressionsmethoden zur Berechnung der Kalibrierfunktion *K* bekannt. Eine vergleichende Übersicht findet sich in [18, 19, 20, 21]. Im Rahmen dieser Arbeit wird zur Ermittlung der Kalibration das Programmpaket Quant 2 für Opus (Bruker Optik GmbH, Karslruhe) verwendet. Diese Software nutzt zur Berechnung der Kalibrierfunktion den von Wold [22] entwickelten PLS-Algorithmus (partial least square), welcher sich in der Praxis als die bewährteste Methode etabliert hat. Grundidee ist hierbei, die Spektraldatenmatrix und die Eigenschaftsdatenmatrix *Y* auf nur wenige Faktoren zu reduzieren. Anschließend wird dasjenige Kalibrationsmodell gesucht, welches mit der geringsten Anzahl an Faktoren (auch als Rang bezeichnet) möglichst optimal die Spektraldaten beschreibt. Somit wird vermieden, dass das Modell auch Feinstrukturen wie z.B. spektrales Rauschen wiedergibt und damit unnötig kompliziert wird. Aufgrund des Umfangs und der mathematischen Komplexität wird hier auf eine Erläuterung des PLS-Verfahrens im Detail verzichtet. Ausführliche Informationen über das PLS-Verfahren und dessen verschiedene Varianten sind in [19, 20] dokumentiert.

Die Methode der multivariaten Kalibration weist gegenüber der univariaten Variante eine Reihe von Vorteilen auf:

- Die Unsicherheit der Vorhersage wird bei der multivariaten Kalibration nicht direkt durch statistische Signalschwankungen, wie z.B. Detektorrauschen, beeinflusst. Derartige Schwankungen sind im Fall der univariaten Methode besonders dann problematisch, wenn nur eine Wellenlänge oder ein kleiner Wellenlängenbereich zur Auswertung verwendet wird.
- 2. Im Unterschied zur univariaten Methode ist die multivariate Kalibrierung nicht auf Fälle beschränkt, in denen für jede Komponente hinreichend getrennte Signale beobachtet werden. Es können auch stark überlappende Banden für die Auswertung verwendet werden, solange sich diese in ihrer Struktur zumindest geringfügig unterscheiden. Die Methode ist daher für die Analyse auch komplexer Mehrkomponentensysteme geeignet.
- 3. Bei der univariaten Kalibration wird bei der Analyse von Mehrkomponentensystemen die lineare Additivität der Extinktionswerte aller Komponenten bei den betrachteten Wellenlängen unterstellt. Dies ist nicht in allen Fällen gegeben. Für die multivariate Kalibration werden derartige Abweichungen der Kalibration berücksichtigt und sind daher unproblematisch.
- 4. Veränderungen des Spektrums durch Verzerrung der Bandenform aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen, Temperatur- oder Druckeinflüsse verfälschen die Kalibration nicht, da sie durch geeignete Probenwahl im Analysenmodell mitberücksichtigt werden können.
- Die multivariate Kalibration ist nicht beschränkt auf spektroskopische Methoden f
 ür welche das Lambert-Beersche Gesetz gilt und kann daher auch f
 ür Reflexionstechniken wie ATR-Messungen [23] u.a. eingesetzt werden.
- Im Unterschied zur univariaten Kalibrierung können beim multivariaten Verfahren Ausreißer oder Störungen aufgrund unbekannter Komponenten leicht anhand der Analyse des Residuums eines Analysenspektrums oder der Mahalanobis-Distanz [24] (Differenz aus dem tatsächlichen Spektrum und dem Mittelwert aller Spektren des Kalibrationssatzes) erkannt werden.

Die voranstehenden Vorteile sollten die multivariate Kalibration in vielen Fällen zur überlegenen Methoden machen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen am Beispiel der IR-NMR-Korrelation für die hier untersuchten Copolymersysteme die beiden Methoden bezüglich ihrer Vorhersagegenauigkeit verglichen werden. Insbesondere erscheint es interessant zu prüfen, inwieweit sich die Auswertung für das Copolymersystem E-MMA, bei dem nach der univariaten Methode aufgrund überlappender Banden eine Bandenanalyse nötig ist, vereinfachen und die Präzision verbessern lässt.

Ein wichtiger Aspekt bei der multivariaten Analyse ist die Vorbehandlung der Daten. In der quantitativen Analyse wird vorausgesetzt, dass alle Messungen bei gleicher Schichtdicke ausgeführt wurden. Gerade für die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Folienspektren ist eine Normierung unumgänglich, da es mit der verwendeten Technik nicht möglich ist, Folien mit exakt gleicher Stärke herzustellen. Zur Optimierung des Kalibrationsprozesses wurden folgende Datenvorbehandlungsmethoden auf ihre Eignung getestet:

- 1. Eliminierung eines konstanten Offsets.
- Subtraktion einer Geraden (SG): Hierzu wird eine Gerade an die Grundlinie des Spektrums angepasst und anschließend subtrahiert.
- 3. Vektornormierung (VN):

Das Spektrum wird zunächst durch Subtraktion des mittleren Y-Werts zentriert. Anschließend wird die Summe der Quadrate aller Werte berechnet und das Spektrum durch die Wurzel der vorgenannten Summe dividiert.

4. Min-Max-Normierung (MMN):

Es wird der konstante Offset subtrahiert und das resultierende Spektrum mit einer Konstanten derart multipliziert, dass der maximale Wert bei 2 Absorptionseinheiten liegt.

5. Multiplikative Streukorrektur (MS):

Für jedes Spektrum wird eine lineare Transformation durchgeführt, so dass es dem Mittelwert aller Spektren am nächsten kommt.

6. *Erste bzw. zweite Ableitung* (1A, 2A):

Es wird die erste bzw. zweite Ableitung der Spektren berechnet. Dies betont besonders steile Peakflanken und verbessert die Analyse kleiner Veränderungen vor einem breiten Hintergrund. Es sei vorweggenommen, dass sich im Rahmen der für die verschiedenen Copolymersysteme durchgeführten Optimierungen überwiegend die Methode der multiplikativen Streukorrektur als besonders geeignet erwiesen hat. Dennoch erscheint es sinnvoll, prinzipiell die verschiedenen Vorbehandlungsmethoden für jede einzelne Kalibrieraufgabe zu testen, da eine Vorhersage bezüglich der Eignung verschiedener Vorbehandlungsmethoden kaum möglich ist.

Zur Validierung eines ermittelten Kalibrationsmodell, d.h. zum Test der Leistungsfähigkeit der späteren Voraussage, können bei Anwendung des Quant 2-Programmes zwei Methoden gewählt werden. Bei der Test-Set-Validierung (externe Validierung) wird lediglich ein Probensatz für die Kalibration und ein zweiter zur Validierung des ermittelten Modells verwendet. Bei der im Rahmen dieser Arbeit gewählten Kreuzvalidierung (interne Kalibrierung) wird ein und derselbe Datensatz zu Kalibration und Validierung verwendet. Bei diesem Verfahren wird während der Modellerstellung jeweils eine Probe weggelassen, anhand der das Modell getestet werden kann. Anschließend wird der Vorgang mit einer anderen Probe durchlaufen und wiederholt bis alle Proben einmal zu Validierung herangezogen worden sind. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass mit einem erheblich kleineren Satz Proben gearbeitet werden kann

Um mit dem Programm Quant 2 die jeweils beste Kalibration für ein Copolymersystem zu ermitteln, wurde wie folgt vorgegangen: Zunächst wurde für den jeweiligen Spektrensatz ein automatischer Testlauf von Kreuzvalidierungen durchgeführt. Dazu wurde der Spektralbereich der Spektren auf die Bereiche beschränkt, in denen ein lineares Verhalten des IR-Detektors gewährleistet ist (maximaler Absorbanzwert kleiner 1.6). Bei diesem Testlauf werden sukzessive Kombinationen von vordefinierten Frequenzbereichen und Datenvorbehandlungsmethoden (s.o) berechnet. Mit der so ermittelten geeignetsten Methode wurde nachfolgend anhand nochmals einzeln ausgeführter Rechnungen unter Variation der Spektralbereiche die optimale Validierung gefunden.

Zur Beurteilung der Güte einer Kalibration kann der mittlere Vorhersagefehler *RMSEP* (root mean square error of prediction) dienen. Er berechnet sich aus der Summe der quadratischen Abweichungen des Vorhersagewertes zum wahren Wert wie folgt:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left(Y_i^{NMR} - Y_i^{Vorhersage} \right)^2}$$
(3.22)

N bezeichnet hierbei die verwendete Anzahl Kalibrationsproben. Die Details der für die verschiedenen Copolymersysteme mit dem Programm Quant 2 ermittelten optimalen Kalibrierungen sind in Tabelle 3.8 aufgelistet. Angeführt ist der ermittelte Rang, die Datenvorbehandlungsmethode (abgekürzt), der erzielte *RMSEP*-Wert und der beobachtete maximale Vorhersagefehler. Zum Vergleich der beiden Methoden wurde nach Gl. 3.22 *RMSEP*-Werte auch für die Vorhersagewerte der univariaten Methode berechnet und in Tabelle 3.8 mit aufgenommen.

Copolymer	Ν	Wellenzahlbereich Quant 2 [cm ⁻¹]	Rang	Datenvor- behandlung	<i>RMSEP</i> multivariat/ Max. Fehler [mol-%]	<i>RMSEP</i> univariat/ Max. Fehler [mol-%]
E-EA	28	6034.3-3301.6 2729.8-2446.3	4	MMN	0.49 / 1.1	0.65 / 1.5
E-PA	21	4543.6-3356.6 2738.5-2468.5	5	MS	0.63 / 1.29	0.66 / 1.84
E-MMA	21	6289.9-4221.8	2	MS	0.74 / 1.31	1.55/ 3.40
E-EMA	17	6043.9-3373.9	3	VN	0.90 / 1.52	1.32 / 2.71
E-BzMA	7	6082.0-3321.7	3	MS	0.70 / 0.95	0.83 / 1.64

Tabelle 3.8:Aufstellung der für die optimale Kalibration verschiedener Copolymer-
systeme genutzten Wellenzahlbereiche, der verwandte Rang und der Zahl der
Proben, sowie der erzielte RMSEP-Wert. Der für die univariate Methode
erhaltene RMSEP-Wert ist zum Vergleich ebenfalls angegeben.

Aus Tabelle 3.8 ist klar ersichtlich, dass die Methode der multivariaten Kalibration sehr gut für die hier betrachtete Kalibrationsaufgabe geeignet ist. Es werden für alle Copolymersysteme bei vergleichsweise niedriger Komplexität der Modelle, erkennbar an den kleinen Rangwerten, geringe Vorhersagefehler erzielt. Im Vergleich zeigt sich, dass die Methode der multivariaten Korrelation für alle Copolymersysteme präzisere Vorhersagen ermöglicht. Der mittlere Vorhersagefehler als auch die maximale Abweichung fallen signifikant niedriger aus als bei der univariaten Korrelation. Besonders deutlich wird dies – wie zu erwarten – für das System Ethen-MMA. So lässt sich mit der multivariaten Methode hier eine mehr als doppelt so präzise Vorhersage der Copolymerzusammensetzung erreichen. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Analyse der Zusammensetzung von Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymeren anhand von IR-Filmspektren in guter Genauigkeit möglich ist. Für die Aufstellung der hierzu notwendigen NIR/IR-NMR-Korrelationen wurde eine uniund eine multivariate Methode vorgestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die multivariate Methode zu bevorzugen ist, da diese im Vergleich präzisere Vorhersagen ermöglicht und universell, d.h. auch auf Systeme mit überlappenden IR-Banden wie z.B. E-MMA, anwendbar ist. Ein weiterer Vorteil der multivariaten Analyse besteht darin, dass mit der Berechnungsmethodik Verfälschungen durch Probenverunreinigungen oder Ausreißer leicht erkannt werden können.

3.2.5 Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung

Ethen-(Meth)Acrylsäureester-Copolymere bestehen aus Makromolekülen mit unterschiedlichem Molekulargewicht. Die Molekulargewichtsverteilung beschreibt die Häufigkeit mit der Moleküle eines bestimmten Molekulargewichts vorkommen. Diese hat in der Regel einen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Polymers als auch auf das Phasenverhalten entsprechender Solvens-Polymer-Systeme [25, 26, 27].

Die Standardmethode zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung von Polymeren ist die Gelpermeationschromatographie (GPC). Es handelt sich dabei um eine Flüssigkeits-Säulenchromatographie, bei der eine Lösung der Makromoleküle mit konstanter Geschwindigkeit durch eine oder mehrere Trennsäulen gepresst wird, welche mit einem mikroporösen Polymergel gefüllt sind. Die Trennwirkung beruht auf der Diffusion der Makromoleküle zwischen mobiler Phase und den Poren des Gels. Kleineren Molekülen sind eine größere Anzahl von Poren zugänglich. Folglich werden kleinere Moleküle am stärksten retendiert und eluieren später als höhermolekulare Fraktionen. Es findet somit eine Trennung nach dem hydrodynamischen Volumen der Polymermoleküle statt. Am Säulenausgang wird die jeweils austretende Polymerkonzentration beispielweise mittels eines Refraktrometers oder UV-spektroskopisch detektiert.

Die Retentionszeiten hängen stark von den Messbedingungen (Polymerart, Säulenmaterial, Lösungsmittel) ab und haben keinen direkten Bezug zum Molekulargewicht des untersuchten Polymers. Absolutwerte des Molekulargewichts können deshalb nur nach Eichung über Polymerstandards mit bekannter Molekulargewichtsverteilung erhalten werden. Für die hier untersuchten Copolymersysteme stehen Standards bisher nicht zur Verfügung. Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung absoluter Molmassen ist das Prinzip der universellen Eichung unter Verwendung von Mark-Houwink-Koeffizienten [28]. Derartige Koeffizienten stehen jedoch bisher ebenfalls für keines der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Copolymersysteme zur Verfügung. Die einzig bekannten Daten existieren für Ethen-Methylacrylat-Copolymere [29]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher die Molekular-gewichte von Ethen-Copolymeren der Methyl-, Ethyl- und Butylester der (Meth)Acrylsäure unter Anwendung dieses Koeffizientensatzes bestimmt. Die ebenfalls untersuchten E-BzMA-Copolymere wurde aufgrund deren engeren chemischen Verwandtschaft mit einem Polystyrolstandard ausgewertet. Für die Molekulargewichtsbestimmung von Poly(meth)-acrylaten wurden Mark-Houwink-Koeffizienten aus der Literatur genutzt [30, 31]

Die Mittelwerte des Molekulargewichts sind wie folgt definiert:

Zahlenmittel des Molekulargewichts

$$M_{\rm n} = \frac{\sum_{i} n_i \cdot M_i}{\sum_{i} n_i}$$

Gewichtsmittel des Molekulargewichts

$$M_{w} = \frac{\sum_{i} m_{i} \cdot M_{i}}{\sum_{i} m_{i}} = \frac{\sum_{i} n_{i} \cdot M_{i}^{2}}{\sum_{i} n_{i} \cdot M_{i}}$$

Hierbei entsprechen n_i , m_i und M_i der Stoffmenge, der Masse und dem Molekulargewicht eines makromolekularen Teilchens *i*. Die Breite einer Molekulargewichtsverteilung ist durch das Verhältnis zwischen M_n und M_w charakterisiert. Die Polydispersität Q wird durch den Quotienten aus Gewichtsmittel und Zahlenmittel definiert. Q ist immer ≥ 1 .

Eine Aufstellung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Copolymere mit dem jeweiligen Methacrylatgehalt und dem Zahlen- und Gewichtsmittel des Molekulargewichts findet sich in Anhang B. Die dort mitaufgeführten Polyethylenproben sind ebenfalls Produkte von Synthesen in dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Rührkessel.

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Molekulargewichtsverteilungen wurden auf einem System bestehend aus HPLC-Pumpe (Waters, Modell 515), Trennsäule (PSS-SDV) und Differentialrefraktometer (Waters, Modell 2410) als Detektor gemessen. Die Polymerkonzentration betrug 3 mg ml⁻¹. Die Trennsäule wurde auf 35 °C thermostatisiert. Als Eluent wurde Tetrahydrofuran (THF, Fluka puriss. p.a.) bei einer Flussrate von 1 ml min.⁻¹ verwendet. Allgemein besteht für Ethen-Copolymere das Problem schlechter Löslichkeit in THF bei 35 °C. Typischerweise können unter diesen Bedingungen nur Proben mit einem (Meth)Acrylatgehalt größer als ca. 13 mol-% vollständig gelöst und mit der GPC vermessen werden. Es ist anzumerken, dass die Löslichkeitsprobleme durch Vermessung der Proben mit einer Hochtemperatur-GPC-Anlage vermieden werden können. In dieser Arbeit stand eine Hochtemperatur-GPC allerdings nicht zur Verfügung.

3.3 Trübungsdruckmessung an Ethen / Polymer-Systemen

3.3.1 Verwendete Substanzen

Die bei der Messung von Trübungsdrücken verwendeten Chemikalien sind mit dem vom Hersteller angegebenen Reinheitsgrad in Tabelle 3.9 aufgelistet. Die Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung in den Experimenten eingesetzt.

	Chemikalie	Reinheitsgrad	Hersteller
a)	Ethen	O_2 -Gehalt $\leq 5 \text{ ppm}$	BASF AG
	Propen	mind. 99.8 %	BASF AG
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol (DtBMP)		> 99 %	Merck-Schuchardt
	<i>n</i> -Heptan	mind. 99 %	Merck-Schuchardt
b)	Kohlendioxid	4.5	Messer-Griesheim
c)	Methylcyclohexan	mind. 98 %	Fluka AG
	iso-Dodekan	mind. 98 %	BASF AG
	Aceton	99.5 %	Riedel-de-Haën

Tabelle 3.9: Verwendete Chemikalien und der vom Hersteller angegebene Reinheitsgrad.Anwendung: a) Trübungspunktmessung, b) Dichtigkeitstest, c) Reinigung.

3.3.2 Experimentelle Anordnung für diskontinuierliche Messungen

Der überwiegende Teil der Trübungsdruckmessungen von Ethen-Copolymer-Mischungen wurde diskontinuierlich in einer Satzzelle durchgeführt. Die dazu verwendete Apparatur besteht aus einer Hochdruckzelle mit Anbauteilen, einer Druckerzeugungseinrichtung und einer Endoskopoptik. Im folgenden Abschnitt wird zunächst die Hochdruckzelle als Kernstück des experimentellen Aufbaus detailliert beschrieben. Anschließend findet sich eine Erläuterung des Gesamtaufbaus.

Hochdruckzelle

Die Konstruktion der verwendeten Zelle (Abb. 3.10) leitet sich von einer von Buback [32] beschriebenen Hochdruck-Durchstrahlzelle ab. Der hohlzylindrische Zellkörper (3) besteht aus einer hochwarmfesten Nickelbasislegierung (RGT 601, Werkstoff-Nr. 2.4668, Arbed-Saarstahl). Er hat eine Länge von 171 mm, einen Außendurchmesser von 80 mm und einen Innendurchmesser von 22 mm. Die hohe Zugfestigkeit des Werkstoffs ($\geq 1080 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ bis 500 °C) erlaubt unter Berücksichtigung eines Sicherheitsbeiwertes von 2.5 bei dem gewählten Verhältnis von Außen- zu Innendurchmesser die Verwendung der Zelle bis zu einem Druck von 3000 bar bei 300 °C.

Die Dichtung erfolgt durch konische Stempel, welche durch Flansche (1) (RGT 601) mit jeweils sechs Schrauben (7) (RGT 12, Werkstoff-Nr. 2.4969, Arbed-Saarstahl) an den Zellkörper gepresst werden. Die Schrauben werden dazu mit einem Drehmoment von jeweils 30 Nm angezogen. Die Öffnungswinkel der Konen betragen 78°, die der Stempel 75°, so dass die Flächen der Stempel gegen die Innenkanten des Zellkörpers dichten. Die Stempel (ebenfalls RGT 12) bestehen aus weicherem Material als der Zellkörper. Somit tritt Verschleiß in Form sich einprägender Dichtlinien vornehmlich an den Stempeln auf. Dies erleichtert eine eventuell notwendig werdende Überarbeitung.

Einer der beiden Stempel (6) besitzt zur Beobachtung des Phasengeschehens eine zentrale Bohrung von 10 mm Durchmesser. Das darauf mit einer Überwurfkappe (4) (Edelstahl, Werkstoff-Nr. 1.4122) fixierte Fenster (8) (Durchmesser: 18 mm, Höhe: 10 mm) besteht aus synthetischem Saphireinkristall (UV-grade, Roditi, Union Carbide). Zur Verringerung von Lichtreflexion und Streuverlusten ist das Fenster beiderseits optisch eben poliert. Zum Ausgleich von Oberflächenunebenheiten befindet sich zwischen der mit Diamantpaste der Körnung 4-8 μ m polierten Auflagefläche des Stempels und dem Fenster eine 12 μ m dünne Teflonfolie. Diese auf dem Prinzip von Poulter [33] beruhende Art der Dichtung nimmt in ihrer Wirksamkeit mit dem Druck zu. Der andere drucktragende Stempel (11) ist mit einer Verschraubung zum Anschluss einer Hochdruckkapillare (Innen 1/16 Zoll, Außen 1/4 Zoll, Autoclave Engineers) versehen und wird so mit der Druckerzeugungseinrichtung (siehe Abb. 3.11) verbunden.



Abbildung 3.10: Schnittzeichnung der Hochdruckzelle zur Trübungspunktmessung

(1) Flansch, (2) Gleitkolben, (3) Zellkörper, (4) Überwurfkappe, (5) Mantelthermoelement, (6) Fensterstempel, (7) Schraube, (8) Saphirfenster, (9) Messingmatrix mit Heizleitern, (10) O-Ring-Dichtung, (11) Stempel mit Kapillarverschraubung.

In der Trübungspunktmesszelle befinden sich auf Höhe der Stirnseite des Saphirfensters jeweils im Winkel von 90°C vier radiale Bohrungen. Diese dienen zum Anschluss einer Hochdruckkapillare, einer Berstscheibenhalterung und zum Einführen zweier Mantelthermoelemente (5) (Chromel-Alumel, CIA S250, CGE Alsthom). Die Thermoelemente sind dazu jeweils in einem Blindkonus hart eingelötet. Ein Element misst die Temperatur im Mantel der Zelle und dient in Kombination mit einem PID-Regler (Eurotherm 815) zur Temperierung der Zelle. Die Fühlerspitze des anderen Thermoelements ragt bis in den Probenraum, so dass zusätzlich direkt in der Polymer-Solvens-Mischung gemessen werden kann. Die Zelle wird mit Widerstandsmantelheizleitern (Pyrolon-M16, 16 Ωm^{-1} , Les Cables de Lyon) geheizt, die in einer über die Zelle geschobenen, zweiteiligen Messingmatrix (9) eingelassen sind. Die Heizleistung wird mit einem PID-Regler (Eurotherm Typ 815) gesteuert. Durch einen O-Ring-gedichteten Gleitkolben (2) (Länge 20.1 mm, \emptyset 21.9 mm, Werkstoff-Nr. 1.4122), dessen Stirnseite zum Saphirfenster zur besseren Reflexion des eingestrahlten Lichts poliert ist, wird der Innenraum der Zelle in einen Probenraum (13) und einen Raum für das Druckmittel *n*-Heptan (12) geteilt.

Zur Dichtung des Gleitkolben wurden O-Ringe aus Kalrez[®] (Compound 4079, Du Pont) [34] gewählt. Dieses Material ist vom Hersteller für Temperaturen bis 316 °C (unter Luftatmosphäre) spezifiziert. Die O-Ringe aus Kalrez[®] erwiesen sich unter den Bedingungen der Trübungspunktmessungen der vorliegenden Arbeit, d. h. bei Temperaturen bis 260 °C und Anwesenheit von hochverdichtetem Ethen bzw. Propen, auch über längere Zeit (24 h) als stabil.

Gesamtaufbau

Der Gesamtaufbau der Apparatur zur Bestimmung von Trübungsdrücken ist in Abbildung 3.11 schematisch dargestellt.



Abbildung 3.11: Apparatur zur Bestimmung von Trübungspunkten (schematisch)

(1) Spindelpresse, (2) Doppelspindelventil, (3) Druckmittelvorratsgefäβ,
 (4) Druckaufnehmer, (5) Anschlusskapillare, (6) Hochdruckzelle, (7) Magnetrührer, (8) Probenraum, (9) Magnetrührstäbchen, (10) Doppelspindelventil, (11) Füllautoklav, (12) Endoskopkamera, (13) Halogenlichtquelle,
 (14) Monitor, (15) Saphirfenster, (16) Videorekorder, (17) Gleitkolben mit O-Ring-Dichtung, (18) Heizschale mit Heizleitern, (19) Thermoelement.

Die Druckerzeugungseinrichtung besteht aus einer Spindelpresse (1) (Innenvolumen 12 cm^3), welche mittels Kapillaren über ein Doppelspindelventil (2, V1/V2) mit einem Vorratsgefäß (3) für das Druckmittel (über V1) und dem Druckaufnehmer (4) (über V2) sowie über eine Anschlusskapillare (5) mit der Trübungspunktmesszelle (6) verbunden ist. Zur Druckmessung wird ein DMS Druck-Umwandler (3 kbar, Klasse 0.2, HBM-Messtechnik) eingesetzt. Das Gerät ist gegen ein Präzisionsmanometer (Klasse 0.05, Wika) als Referenz kalibriert. Mit einem motorgetriebenen Hufeisenmagneten (7) läßt sich im Probenraum (8) der Zelle ein teflonummanteltes achtkantiges Magnetrührstäbchen mit Mittelring (9) (16 x 8 mm, Neolab[®]) bewegen und so eine gute Durchmischung des Polymeren mit dem Lösungsmittel erreichen.

Der Probenraum ist über eine Kapillare mit einem Doppelspindelventil (10) (V3/V4) verbunden. Über dieses kann die Zelle (über V3) mittels eines mit einer Berstscheibe (200 bar, Fa. Rembe, Brilon) gesicherten Füllautoklaven (11) mit Ethen befüllt werden.

Die Eintrübung bzw. Homogenität der zu untersuchenden Mischung wird mit einem Endoskop (12) (Optikon) mit CCD-Kamera und Halogenkaltlichtquelle (13) (Techno 150 CD, Optikon) und daran angeschlossenem Monitor (14) durch das Saphirfenster (15) beobachtet. Zusätzlich können die Druck- und Temperaturanzeigen, die von einer zweiten Kamera (C-MOS-Modul) aufgenommen werden, mit einer Video-Mischeinrichtung (MX-1, Videonics) in das Bild der Endoskopkamera eingespiegelt und zur Dokumentation des Experiments von einem S-VHS-Videorekorder (16) aufgezeichnet werden. Um eine Beschädigung des Endoskops durch Überschreiten der maximalen Betriebstemperatur von 140 °C zu verhindern, wird es auf einer Halterung in einem Messingrohr fixiert und von durchströmender Pressluft gekühlt.

Die oben beschriebene Apparatur birgt das Risiko von Druckspitzen, welche den maximal zulässigen Betriebsdruck von 3 kbar überschreiten könnten. Sie können durch die Wärmeentwicklung einer möglicherweise trotz Inhibition ablaufenden Polymerisationsreaktion, durch eine spontane Zersetzungsreaktion des Ethens [35] oder auch durch Überheizen aufgrund eines Defekts der Heizungsregelung hervorgerufen werden. Zur Verringerung der resultierenden Gefahr ist zusätzlich zur selbstentlastenden Wirkung des zur Dichtung des Autoklaven angewandten Konenprinzips an einer der Bohrungen des Zellkörpers eine Berstscheibe (Berstdruck 3114 bar, M-5908-21, OSECO, Broken Arrow, USA) in einer entsprechenden Halterung (CS 4600, ¼ Zoll, Autoclave Engineers) angebracht. Die Apparatur ist zudem mit an Stahlprofilen verschraubten, starken Plexiglasplatten umbaut, um auch die Gefahr durch versagende Hochdruckbauteile (z.B. Splitter eines berstenden Saphirfensters, einer ansprechenden Berstscheibe) zu mindern.

3.3.3 Durchführung von Trübungdruckmessungen mit der Satzzelle

Nach dem Verschrauben des fenstertragenden Stempels, der Thermoelemente und der Berstscheibenhalterung mit dem Zellkörper werden typischerweise etwa 440 mg Polymer und 40 mg Inhibitor (D*t*BMP) in die Zelle eingewogen sowie das Magnetrührstäbchen hinzugegeben. Anschließend drückt man den mit einem neuen O-Ring versehenen Gleit-kolben gerade soweit in die Zelle, dass der Stempel mit Kapillaranschluß mittels Flansch montiert werden kann.

Durch kurzes Öffnen von Ventil V1 und V2 wird der Druckerzeugungszweig mit *n*-Heptan gespült und über die Anschlusskapillare mit der mit beiden Heizschalen versehenen Zelle verschraubt. Nach Anschluss der Heizkabel und der Thermoelementleitungen wird das Ventil V3/V4 montiert. Um die im Probenraum vorhandene Luft zu entfernen, wird die Zelle bei geschlossenem Ventil V1/V2 fünfzehnmal über Ventil V3 und eine flexible 1/16 Zoll-HPLC-Kapillare mit je etwa 10 bar Ethen aus der Vorratsflasche befüllt und über V4 wieder entleert.

Zum Befüllen der Zelle mit Ethen kondensiert man zunächst in den mindestens 30 Minuten bei –20 °C vorgekühlten Füllautoklaven etwa 3 min. lang Ethen ein (ca. 8 g). Anschließend wird der Füllautoklav gewogen. Dabei ist darauf zu achten, dass sich auf dem Füllautoklaven kein Kondenswasser befindet. Nach kurzem Spülen der Zuleitung wird das Ethen über Ventil V3 unter Erwärmen des Autoklaven mit einer Heißluftpistole in die Zelle überführt und der Füllautoklav zur Bestimmung der eingesetzten Ethenmenge zurückgewogen.

Mithilfe der Spindelpresse wird durch Einpressen des Druckmittels über V2 der Druck in der Zelle zur Dichtigkeitskontrolle auf mindestens 1.5 kbar erhöht. Es werden dazu etwa 2 - 3 Spindelpressenfüllungen benötigt. Wenn auch nach 15 min. kein merklicher Druckabfall aufgrund etwaiger Undichtigkeiten zu beobachten ist, kann mit dem eigentlichen Experiment begonnen werden. Dazu wird der Rührer sowie die Endoskopkühlung angestellt und die Zelle auf die gewünschte Starttemperatur aufgeheizt. Unter visueller Kontrolle des Lösungsvorgangs wird der Druck mit der Spindelpresse soweit erhöht, bis die untersuchte Mischung eine homogene Phase bildet. Durch langsames Absenken des Drucks mit der Spindelpresse wird der Trübungspunkt (siehe Abschnitt 5.1) erreicht. Man notiert Druck und Temperatur und erhöht den Druck, bis die untersuchte Mischung wieder homogen ist.

Jede Messung wird mindestens zweimal wiederholt. Anschließend kann auf die nächste Temperatur aufgeheizt werden und eine weitere Messung vorgenommen werden. Während des Aufheizens ist der Druck aus Sicherheitsgründen ständig zu kontrollieren. Nach Abschluss der Messreihe schaltet man die Heizung aus und dreht die Spindelpresse ganz zurück, um den Druck soweit wie möglich abzusenken. Anschließend wird die Zelle mit Pressluft auf Zimmertemperatur heruntergekühlt und der Restdruck durch Lösen der Kapillarverschraubung an Ventil V3/V4 abgelassen. Zur Reinigung wird die Zelle vollständig zerlegt. Eine Probe des untersuchten Polymers wird für spätere Analysen (siehe Abschnitt 5.3.1) aufbewahrt.

3.3.4 Reinigung

Das teilweise intensive Anhaften der untersuchten Ethen-Methacrylsäure(ester)copolymere nach dem Erstarren auf Metalloberflächen, eine ansonsten anwendungstechnisch interessante Eigenschaft dieser Materialien [36], erschwert die Reinigung der Hochdruckzelle. Die stärker (meth)acrylathaltigen Probenreste lassen sich in der Regel gut mit Aceton entfernen. Als günstige Reinigungsmethode bei Proben mit niedrigem (Meth)Acrylatgehalt erwies es sich, die Polymerreste zunächst mindestens 30 min. in Methylcyclohexan oder Isododekan bei möglichst hoher Temperatur aufquellen zu lassen. Danach können die Reste mit einer zylindrischen Messingdrahtbürste mechanisch entfernt werden. Abschließend spült man die Bauteile der Hochdruckzelle mit Aceton und trocknet mit Pressluft.

3.3.5 Experimentelle Anordnung für kontinuierliche Messungen

Neben der Vorgehensweise das Entmischungsverhalten von Ethen-Copolymer in einer Satzzelle zu untersuchen, lassen sich Trübungsdrücke nach Buback et al. [37] auch mit einem kontinuierlichem Verfahren bestimmen. Hierbei wird der zur Synthese verwendeten Anordnung aus Rührkesselreaktor, IR-Zelle und druckhaltendem Feinventil (siehe Abschnitt 3.1.2) ein zweiter Rührkessel nachgeschaltet, in dem die Temperatur und separat mittels eines zweiten Feinventils auch der Druck eingestellt werden können. Somit werden Trübungsdrücke unmittelbar nach der Synthese an der anwendungsnahen ternären Reaktionsmischung bestehend aus Copolymer, Ethen und nicht abreagiertem (Meth)-Acrylatmonomer bestimmt. Dies bedeutet, dass die Polymere vor Abscheidung und Aufarbeitung untersucht werden, so dass eventuelle den Trübungsdruck beeinflussende Polymer-veränderungen bei diesen Vorgängen entfallen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Syntheseanordnung anstelle des zweiten Rührkessels eine optische Hochdruckzelle [32] nachgeschaltet. Dies hat mehrere Vorteile: Zum einen ermöglicht die geringere Masse der nachgeschalteten Hochdruckzelle einen erheblich schnelleren Wechsel der Temperatur und damit die Aufnahme einer höheren Zahl von Messpunkten während eines Experiments. Darüber hinaus werden Totvolumina, wie sie beim zweiten Rührkessel z.B. im Rührantrieb auftreten, vollständig vermieden. Zudem hat die Polymer-Monomermischung aufgrund des niedrigeren Innenvolumens der Hochdruckzelle im Vergleich zum zweiten Rührkessel eine wesentlich kürzere Verweilzeit, so dass weitere Copolymerisationsreaktionen in dem für die eigentliche Trübungsdruckmessung verwendeten Volumen nur in erheblich geringerem Ausmaß stattfinden können.



Abbildung 3.12: Experimentelle Anordnung für "inline"-Trübungspunktmessungen.

Es sei angemerkt, dass sich durch den einfacheren Aufbau bei gleichzeitig höherer Zuverlässigkeit auch der Wartungsaufwand verringert. In Abbildung 3.12 ist schematisch die für Trübungsdruckmessungen verwendete "inline"-Anordnung dargestellt.

Der dem Syntheseaufbau (vgl. Abschnitt 3.1.2) nachgeschaltete Autoklav ist eine Hochdruckdurchstrahlzelle [32], welche mit einem stirnseitig hochglanzpolierten Blindstempel in dem einen und einem Saphirfenster im anderen Flansch ausgerüstet ist. Die Länge des Innenraums beträgt 23.8 mm bei einem Durchmesser von 22 mm. Mit einer Endoskopkamera (siehe Abschnitt 3.3.2) wird das Geschehen im Innenraum durch das Saphirfenster aufgenommen, auf einem Monitor ausgegeben und kann optional auf einem S-VHS-Videorekorder aufgezeichnet werden. Durch vorsichtiges Schließen von Feinventil 1 bei gleichzeitigem Öffnen von Feinventil 2 und umgekehrt kann bei konstantem Druck im Synthesereaktor der Druck in der nachgeschalteten Zelle zur Ermittlung des Trübungspunkts variiert werden.

Weiterhin kann bei dem gewählten Synthesedruck mit einer schrittmotorgesteuerten Spindelpresse vor der Zelle zusätzliches Comonomer über das in der Reaktionsmischung enthaltene (Meth)Acrylat hinaus eindosiert werden, um den Einfluss des Comonomergehalts auf den Trübungsdruck zu bestimmen. Die Hochdruckkapillaren zwischen Feinventil 1 und Feinventil 2 sowie die für die Trübungsdruckmessungen verwendete Zelle selbst sind mit Heizleitern ausgerüstet und können mittels PID-Reglern (Eurothern 815) auf die gewünschte Temperatur eingestellt werden. Der maximale Druck für diese Messungen wird durch den Synthesedruck begrenzt.

3.3.6 Auswahl der Messbedingungen

Die experimentelle Bestimmung von Trübungspunkten mit dem beschriebenen Aufbau wird grundsätzlich beschränkt durch die Auslegung des Autoklaven auf einen Maximaldruck von 3000 bar bei Temperaturen bis 300 °C. Wie zuvor erwähnt, besteht bei Temperaturen ab ca. 300 °C zudem die Gefahr der spontanen Zersetzung von Ethen [9].

Der Trübungsdruck von vergleichsweise schwerlöslichen Polymeren, wie z.B. den Ethen-Methacrylsäure-Copolymeren, steigt mit abnehmender Temperatur sehr stark an. Daher ist die Bestimmung der Trübungsdrücke für diese Proben in Richtung tiefer Temperaturen durch das Erreichen der apparativen Druckobergrenze beschränkt. Bei Experimenten mit Proben von besserer Löslichkeit tritt unterhalb von 100-120 °C eine Entmischung auf, welche im experimentell zugänglichen Druckbereich nicht reversibel ist. Entsprechend können für diese Proben unterhalb von ca. 100-120 °C keine Trübungspunkte aufgenommen werden. Es kann vermutet werden, dass in diesem Fall neben den fluiden Phasen auch eine feste Polymerphase auftritt.

3.4 Fehlerbetrachtung

3.4.1 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.
- Der Fehler der zur Druckmessung verwendeten Absolutdruckaufnehmer (HBM-Messtechnik, Klasse 0.2) beträgt ± 0.2 % des Skalenendwertes von 3000 bar. Die resultierende Unsicherheit ist somit ± 6 bar.
- Die Temperatur in der Trübungspunktmesszelle wird mit einem Mantelthermoelement (Chromel-Alumel) direkt in der untersuchten Mischung gemessen. Daher braucht der mögliche Fehler eines Temperaturgradienten zwischen Hochdruckzellenwand und Mischung nicht berücksichtigt zu werden. Die Unsicherheit der Temperaturbestimmung wird vom Hersteller der Thermoelemente mit ± 0.25 K angegeben. Die Genauigkeit der Temperaturbestimmung mit dem verwendeten Thermoelement wurde regelmäßig mit einem kalibrierten Präzisionswiderstandsthermometer (Pt 100, Modell P500, Dostmann) überprüft. Im experimentell genutzten Temperaturbereich betrug die Abweichung der Thermoelemente von der Referenz maximal 0.5 K.
- Die bei der Einwaage des Copolymers (zumeist ca. 440 mg) auftretende Unsicherheit durch die Ungenauigkeit der Analysenwaage (Satorius, Modell 2401) von ± 0.05 mg ist mit 0.011 % vernachlässigbar gegenüber dem Fehler der Einwaage von Ethen. Dieser resultiert aus dem Wägefehler von ± 0.01 g einer Laborwaage (Satorius, Modell BP 1200) und einem geringen Ethenverlust beim Spülen der Zuleitung zu Ventil V3. Der Gesamtfehler der Copolymerkonzentration (w_p) wird als maximal ± 1.0 % abgeschätzt.
- Der Fehler der Copolymerzusammensetzung ΔF_A resultiert im wesentlichen aus Ungenauigkeiten, welche bei der Auswertung der NMR-Spektren durch die Phasierung, die Basislinienkorrektur und die Integration auftreten. Auf der Basis von Ergebnissen wiederholt ausgeführter Aufnahmen und Auswertungen einzelner Spektren wird die Genauigkeit der NMR-spektroskopisch bestimmten Copolymerzusammensetzung F_A zu ± 1.3 mol-% abgeschätzt (vgl. Abschnitt 4.4).

Die Unsicherheit der IR-spektroskopischen Copolymeranalyse resultiert aus mehreren Ursachen. Bis zu einer Absorbanz von 1.5 ist ein für quantitative Messungen ausreichend lineares Verhalten des Detektors zu erwarten. Für Werte zwischen 0.3 und 0.8 Absorbanzeinheiten ist der durch Abweichungen von der Linearität verursachte Fehler des Detektors nach Angabe des Herstellers kleiner als 1 %. Bei der Integration können zusätzliche Abweichungen durch Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Basislinie auftreten. In Abschnitt 3.2.4 wurde die Unsicherheit der anhand von IR-Kalibrationen bestimmten Copolymerzusammensetzung für die verschiedenen Copolymersysteme geprüft. Der Fehler nach der univariaten Methode ist kleiner als ± 3 mol-% und nach der multivariaten Methode kleiner als 1.6 mol-%.

3.4.2 Weitere Fehlerquellen

- Die Unsicherheit des Trübungsdrucks resultiert im wesentlichen aus der visuellen Beobachtung des Phasenverhaltens durch die Ungenauigkeit beim Festlegen des Trübungspunkts (siehe Abschnitt 5.1.2). Das Erkennen des Trübungspunktes während der fortlaufenden Eintrübung beim Absenken des Drucks ist um so schwieriger und damit ungenauer, je weiter der Druckbereich ist, in dem sich die zweite Phase bildet. Mit zunehmender Polydispersität der Polymerproben verbreitert sich der Bereich der Eintrübung [38]. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Copolymere haben im Vergleich mit entsprechenden in der Literatur für Trübungspunktmessungen verwendeten Copolymere eine sehr
- geringe Polydispersität. Dies wirkt sich günstig auf die Präzision der Messungen aus. Die Unsicherheit der Trübungsdruckmessung wird auf Basis der Reproduzierbarkeit der Messungen bei tiefen Temperaturen zu kleiner ± 20 bar abgeschätzt. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Unsicherheit bis auf weniger als ± 10 bar ab.
- Die Bestimmung des Druckes in der Mischung erfolgt indirekt durch Messung im Druckerzeugungszweig. Dabei können die Drücke durch den Reibungswiderstand des Gleitkolbens, welcher die beiden Volumina trennt, voneinander abweichen. In Arbeiten von McHugh et al. [z.B. 39, 40], bei denen eine ähnliche Messtechnik verwendet wurde, wird dieser eventuelle Fehler durch eine geringe Druckkorrektur der Messergebnisse berücksichtigt. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete diskontinuierliche Apparatur wurde hinsichtlich dieser möglichen Fehlerquelle bereits untersucht [41]. Im untersuchten Bereich von 500-2500 bar wurde keine Druckdifferenz zwischen Probenraum und Druckmittelzweig beobachtet.

 Wie zuvor beschrieben wird zur stofflichen Trennung der untersuchten Mischung vom Druckmittel ein O-Ring-gedichteter Gleitkolben verwendet. Es ist zumindest denkbar, dass insbesondere bei hohen Drücken und Temperaturen während des Experiments das Druckmittel *n*-Heptan z.T. über diese Dichtung in den Probenraum gelangt. Die wahrscheinliche Auswirkung wären zu gering bestimmte Trübungsdrücke, da von *n*-Heptan ein Cosolvenseffekt zu erwarten ist [42]. Es finden sich unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit jedoch keine Anzeichen, dass dieser Effekt eine merkliche Rolle spielt. Zum Ende jeder Messung konnten Trübungsdrücke, welche bereits zu Beginn des Experiments bestimmt wurden, reproduziert werden (siehe Abschnitt 5.3).

3.5 Literatur Kapitel 3

- [1] C. Rehberg, Org. Synth. Coll. III (1955) 123
- [2] M. Busch, *Dissertation*, Göttingen (1993)
- [3] M. Buback, M. Busch, K. Lovis, F.-O. Mähling, Chem. Ing. Tech. 67 (1995) 1652
- [4] M. Buback, M. Busch, K. Lovis, F.-O. Mähling, *Macromol. Chem. Phys.* 197 (1996) 303
- [5] K. Lovis, *Dissertation*, Göttingen (1995)
- [6] L. Wittkowski, Dissertation, Göttingen (1998)
- [7] F. O. Mähling, *Dissertation*, Göttingen (1995)
- [8] M. Müller, *unveröffentlichte Ergebnisse*, Göttingen (2001)
- [9] H. Bönsel, G. Luft, Chem. Ing. Tech. 66 (1994) 1170
- [10] T. Dröge, *Dissertation*, Göttingen (1997)
- [11] E. F. McCord, W. H. Shaw, Jr., R. A. Hutchinson, Macromolecules 30 (1997) 246
- [12] T. H. Black, Aldrichimica Acta 16 (1983) 3
- [13] M. D. Lechner, E. H. Nordmeier, Nachr. Chem. Tech. Lab. 42 (1994) 6
- [14] L. G. Weyer, Appl. Spectroscopy Rev. 21 (1985) 1
- [15] H. D. Siesler, Makromol. Chem. Symp. 52 (1991) 113
- [16] M. Buback, M. Busch, T. Dröge, F-.O. Mähling, C. Prellberg, *Eur. Polym. J.* 33 (1997) 375
- [17] P. Antonetti, A. Berrada, M. Chafik El Idrissi, Y. Claire, J. Kaloustian, A. Périchaud, J. Therm. Anal. Calorim. 53 (1998) 923
- [18] D. M. Haaland, E. V. Thomas, Anal. Chem. 60 (1998) 1193
- [19] K. R. Beebe, B. Kowalski, Anal. Chem. 59 (1987) 1007A
- [20] H. Martens, T. Naes, *Multivariate Calibration*, J. Wiley&Sons, New York (1989) Kap. 3.5
- [21] S. D. Brown, Appl. Spectrosc. 49, No. 12 (1995) 14A
- [22] H. Wold, "Partial Least Squares," in S. Kotz and N. L. Johnson (Eds.), Encyclopedia of Statistical Sciences (Vol. 6), J. Wiley&Sons, New York (1985) 581-591

- [23] N. J. Harrick, Internal Reflectance Spectroscopy, Wiley&Sons, New York (1967)
- [24] M. Otto, *Chemometrie; Statistik und Computereinsatz in der Analytik*, VCH, Weinheim (1997) 171
- [25] S. Lee, M. A. Lostracco, B. M. Hasch, M. A. McHugh, J. Phys. Chem. 98 (1994) 4055
- [26] C. J. Gregg, S.-J. Chen, F. P. Stein, M. Radosz, Fluid Phase Equil. 83 (1993) 375
- [27] T. W. de Loos, W. Poot, G. A. Diepen, *Macromolecules* 16 (1983) 111
- [28] Z. Grubistic, R. Rempp, H. Benoit, J. Polymer Sci 5 (1967) 753
- [29] H.C.M. van Boxtel, *Dissertation*, Göttingen (2000)
- [30] E. Penzel, N. Goetz, Angew. Makromol. Chem. 178 (1990) 191
- [31] R. A. Hutchinson, S. Beuermann, D. A. Paquet Jr, J. H. McMinn, *Macromolecules* 30 (1997) 3490
- [32] M. Buback, H. Lendle, Z. Naturforsch. 34 a (1979) 1482
- [33] T. C. Poulter, *Phys. Rev.* **40** (1932) 860
- [34] E. I. du Pont de Nemours and Company (1998), http://www.dupont-dow.com/products/index.html
- [35] M. Buback, *Makromol. Chem.* **186** (1980) 373
- [36] ExxonMobil (2000), http://www.exxon.mobil.com/chemicals/cus...es/ldpe_copolymers/hperf_amer_grad e.html
- [37] M. Buback, M. Busch, H. Dietzsch, T. Dröge, K. Lovis, *Process Technology Proceeedings*, "High Pressure Chemical Engineering" (1996) R. v. Rohr, Ch. Tepp (Hrsg.) Elsevier
- [38] M. T. Rätzsch, C. Wohlfahrt, D. Browarzik, H. Kehle, J. Macromol. Sci.-Chem. 26 (1989) 1497
- [39] S.-H. Lee, M. A. Lostracco, M. A. McHugh, *Macromolecules* **29** (1996) 1351
- [40] B. M. Hasch, M. A. Meilchen, S.-H- Lee, M. A. McHugh, J. Polym. Sci. 30 (1992) 1366
- [41] H. Latz, *Diplomarbeit*, Göttingen (1999)
- [42] H. Dietzsch, *Dissertation*, Göttingen (1999)

4. Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymerisationsparameter

4.1 Grundlagen der Copolymerisationskinetik

In diesem Abschnitt werden die für diese Arbeit wesentlichen Aspekte der Copolymerisationskinetik erläutert. Die radikalische Copolymerisation ist seit vielen Jahren Inhalt der Standardlehrbücher der Makromolekularen Chemie. Es wird daher darauf verzichtet, die Grundlagen der Copolymerisationskinetik und die Entwicklung der verschiedenen Modelle im Detail darzustellen. Hierzu wird auf die Literatur verwiesen, z.B. [1,2,3].

Die Reaktionschritte, mit denen die Copolymerisationskinetik beschrieben wird, lassen sich formal in zwei Typen gliedern:

- (a) Reaktionsschritte, die mit einer Änderung der Monomerkonzentration und/oder der Radikalkonzentration verbunden sind. Diese Reaktionsschritte bestimmen den Umsatz der einzelnen Monomere und die Copolymerzusammensetzung.
- (b) Reaktionsschritte, welche die Polymerstruktur/Molekulargewichtsverteilung verändern, ohne dass die Radikalkonzentration beeinflusst wird.

Reaktionsschritte vom Typus (*b*) beinhalten im wesentlichen Transferreaktionen. Hierbei wird die Radikalfunktion auf ein Makromolekül oder eine Monomereinheit übertragen. Die Behandlung der Copolymerisationskinetik beschränkt sich im folgenden auf Reaktionsschritte des Typus *a*).

Die Komplexität der mathematischen Beschreibung der Polymerisationskinetik reduziert sich erheblich, wenn folgende Grundannahmen für eine ideale Polymerisationskinetik getroffen werden können [3]:

- Die Polymerisation verläuft in homogener Phase.
- Alle Reaktionen verlaufen irreversibel.
- Die Monomere werden ausschließlich in der Wachstumsreaktion verbraucht und reagieren nur nach einem Mechanismus.
- Die Reaktivität der Makroradikale ist unabhängig von der Kettenlänge und der Polymermikrostruktur.
- Die Makroradikale besitzen große Kettenlängen.

Die Reaktionsschritte des Typus (a) beinhalten folgende Vorgänge:

1. Initiierung:

Die radikalische Polymerisation wird durch Radikale initiiert, welche üblicherweise durch thermischen Zerfall eines Initiators oder eines Monomeren erzeugt werden. Im folgenden Reaktionsschema bezeichnet k_d die Zerfallskonstante:

 $X \xrightarrow{k_d} 2 R - X^*$

X steht für eine kleine Spezies (Initiator oder Monomer), R–X* für das hieraus gebildete Radikal. In dieser Arbeit wurde darauf abgezielt, die Copolymersynthesen bei möglichst geringen Umsätzen auszuführen, um Copolymere mit schmaler Molekulargewichtsverteilung und hoher chemischer Einheitlichkeit (vgl. Abschnitt 3.1.3) zu erhalten. Überwiegend wurde für die Synthesen die bisher bei allen Ethen-Copolymerisationen ab einer Temperatur von ca. 160°C beobachtete Selbstinitiierung¹ der Monomermischungen genutzt. Aus diesem Grund wird der Aspekt Initiatorzerfall / Initiierung in dieser Arbeit nicht näher behandelt. Detaillierte Informationen bezüglich der Initiierungskinetik in der Hochdruck-Ethen-(Co)Polymerisation mit und ohne Anwendung von Initiatoren finden sich in [4, 5, 31].

2. Kettenwachstum (Propagation)

Im Kettenwachstumsschritt (Propagation) lagern die radikalischen Molekülenden (R) mit dem Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{p, M}$ weitere Monomere an.

 $R-X^* + M \xrightarrow{k_{p,M}} R-X-M^*$

3. Kettenabbruch (Terminierung)

Der Abbruch des Kettenwachstums erfolgt entweder durch Kombination zweier Makroradikale R_r und R_s zu einem (n=1) oder durch Disproportionierung zu zwei Makromolekülen (n=2). Vereinfachend lassen sich diese Reaktionen durch einen Brutto-Geschwindigkeitskoeffizienten k_t beschreiben:

¹ Der Mechanismus der Selbstinitierung bei Ethen-(Co)Polymerisationen ist bisher noch ungeklärt. Es kann nicht entschieden werden, ob es der Zerfall von Monomer oder ob es Verunreinigungen im (Meth)Acrylatmonomer sind, welche die Selbstinitierung bewirken.

$$R_r + R_s \longrightarrow n P$$

4.2 Definition von Copolymerisationsparametern

Der Copolymerisationsparameter r_i ist definiert als Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten von Homo- zu Kreuzwachstum.

$$r_{\rm i} = k_{\rm pi1} / k_{\rm pi2}$$
 (4.1)

In Abhängigkeit von dem zur Beschreibung der Wachstumskinetik der Copolymerisation zweier Monomere M_1 und M_2 verwendeten Modell lassen sich unterschiedliche Copolymerisationsparameter definieren. Im einfachsten Fall, dem Terminal-Modell [6, 7], werden die Makroradikale nur anhand ihrer die Radikalfunktion tragenden Einheit unterschieden, d.h. es wird davon ausgegangen, dass nur diese terminale Einheit die Reaktivität des wachsenden Radikals bestimmt. Das Modell unterscheidet somit folgende vier Wachstumsschritte und es ergeben sich hierdurch die beiden Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 , (Gl. 4.2 und 4.3).

 $R - M_{1} + M_{1} \xrightarrow{k_{p,11}} R - M_{1}M_{1}$ $R - M_{1} + M_{2} \xrightarrow{k_{p,12}} R - M_{1}M_{2}$ $R - M_{2} + M_{1} \xrightarrow{k_{p,21}} R - M_{2}M_{1}$ $R - M_{2} + M_{2} \xrightarrow{k_{p,22}} R - M_{2}M_{2}$

$$r_1 = k_{p,11} / k_{p,12}$$
 (4.2) $r_2 = k_{p,22} / k_{p,21}$ (4.3)

Im Unterschied zum Terminal-Modell berücksichtigt das erstmalig von Merz et al. [8] vorgeschlagene PEU-Modell (<u>Penu</u>ltimate-Modell) nicht nur den Einfluss der terminalen Monomereinheit, sondern darüber hinaus auch denjenigen der vorletzten Monomereinheit (penultimate unit) auf die Geschwindigkeitskoeffizienten des Kettenwachstums. Für eine binäre Copolymerisation ergeben sich hieraus acht Wachstumsreaktionen und vier Copoly-

merisationsparameter (vgl. Gl. 4.4 - 4.7). Die Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{p,ijk}$ beziehen sich dabei auf die Reaktion zwischen einem Monomer der Sorte k und einem Makroradikal mit i als vorletzter und j als endständiger Monomereinheit.

$$r_{11} = \frac{k_{p,111}}{k_{p,112}}$$
 (4.4) $r_{21} = \frac{k_{p,211}}{k_{p,212}}$ (4.5)

$$r_{22} = \frac{k_{p,222}}{k_{p,221}}$$
 (4.6) $r_{12} = \frac{k_{p,122}}{k_{p,121}}$ (4.7)

 r_{ij} repräsentiert hier einen "Penultimate"-Copolymerisationsparameter. Die beiden weiteren Parameter des Penultimate-Modells, die Radikalreaktivitäten s_1 und s_2 , charakterisieren den Effekt der vorletzten Monomereinheit j bei der Homowachstumsreaktion (Gl. 4.8 und 4.9).

$$s_1 = \frac{k_{p,211}}{k_{p,111}}$$
 (4.8) $s_2 = \frac{k_{p,122}}{k_{p,222}}$ (4.9)

Indem mittlere Copolymerisationsparameter \bar{r}_i und mittlere Kettenwachstumsgeschwindigkeitskoeffizenten \bar{k}_p eingeführt werden, können die Ergebnisse von Terminal- und Penultimate-Modell miteinander verknüpft werden. Für das Terminal-Modell entspricht der mittlere Copolymerisationsparameter \bar{r}_i dem mit Gleichung 4.1 allgemein definierten Copolymerisationsparameter r_i . Den Zusammenhang zwischen den Copolymerisationsparametern aus Terminal- und Penultimate-Modell beschreiben die Gleichungen 4.10 bis 4.13:

$$\bar{r}_1 = r_{21} \cdot \frac{r_{11} \cdot f_1 + f_2}{r_{21} \cdot f_1 + f_2}$$
(4.10)

$$\bar{r}_2 = r_{12} \cdot \frac{r_{22} \cdot f_2 + f_1}{r_{12} \cdot f_2 + f_1}$$
(4.11)
$$\overline{k}_{p,11} = k_{p,111} \cdot \frac{r_{11} \cdot f_1 + f_2}{r_{11} \cdot f_1 + \frac{f_2}{s_1}}$$
(4.12)

$$\bar{k}_{p,22} = k_{p,222} \cdot \frac{r_{22} \cdot f_2 + f_1}{r_{22} \cdot f_2 + \frac{f_1}{s_2}}$$
(4.13)

 f_i bezeichnet das Stoffmengenverhältnis von Monomer i bezogen auf die Gesamtstoffmenge der Monomermischung. Das vollständige PUE-Modell mit acht Wachstumsschritten und sechs Parametern (r_{11} , r_{12} , r_{21} , r_{22} , s_1 und s_2) wird als Explizites-Penultimate-Unit-Effect Modell (EPUE-Modell) bezeichnet [9, 10].

Das Terminal-Modell ist das bislang zur Beschreibung von Copolymerisationen am häufigsten angewandte Modell. Dies resultiert aus der Einfachheit des Ansatzes und daraus, dass hiermit überwiegend gute Ergebnisse erhalten werden, wenn es allein darum geht die Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung von der Zusammensetzung der Monomermischung zu beschreiben. Unterschiede in der Eignung von Terminal und EPUE-Modell lassen sich daher nur in Ausnahmefällen allein auf der Basis von Daten für Comonomerund Copolymerzusammensetzung feststellen.

Insbesondere durch die Entwicklung von Techniken zur exakten Bestimmung der den Monomerumsatz bestimmenden Kettenwachstumsgeschwindigkeit [11] hat sich gezeigt, dass bei fast allen Copolymersystemen Penultimate-Effekte wirksam sind [12]. Erkennbar wird dies daran, dass in der Regel mit dem Terminal zwar die Zusammensetzung und getrennt davon auch der Monomerumsatz gut beschrieben werden kann, dies jedoch nicht gleichzeitig mit einem Parametersatz möglich ist. Die Ursache dafür, dass die Copolymerzusammensetzung trotz des Einflusses von Penultimate-Einheiten gut beschrieben wird, liegt darin, dass im Terminal-Modell die Copolymerzusammensetzung eine Funktion der Verhältnisse von Geschwindigkeitskoeffizienten ist [13]. Gerade bei dieser Verhältnisbildung der Koeffizienten des Homo- zum Kreuzwachstums von Radikalen mit gleicher terminaler und Penultimate-Einheit sollte der hauptsächliche Einfluss der Penultimate-Wirkung verloren gehen. Der Kettenwachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten in der Copolymerisation $k_{p,copo}$ ist hingegen zusätzlich eine Funktion von zwei Homowachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten, deren Beeinflussung durch Penultimate-Einheiten nicht durch Verhältnisbildung kompensiert wird.

Es sind bisher aus der Literatur nur wenige Copolymersysteme bekannt, für welche die Copolymerzusammensetzung und die Wachstumsgeschindigkeitskoeffizienten nicht mit dem Impliziten-Penultimate-Unit-Modell (s.u.), sondern erst durch Anwenden des EPUE-Modell zu beschreiben war. Überwiegend erweist sich ein reduziertes Penultimate-Modell, das Implizite-Penultimate-Unit-Modell (IPUE) [14] als ausreichend, um die beiden Größen zu beschreiben [13, 15, 16].

Die Vereinfachung des IPUE-Modells besteht darin, dass aus zuvor genannten Gründen angenommen wird, dass die penultimate Einheiten keinen Einfluss auf die Quotienten aus Homo- zu Kreuzwachstums-Geschwindigkeitskoeffizient haben. Somit reduzieren sich die sechs Parameter des EPUE-Modells auf vier (r_1 , r_2 , s_1 , s_2), da gilt: $r_{22} = r_{12} = \bar{r_1}$ und $r_{11} = r_{21} = r_1$ sowie: $r_{22} = r_{21} = r_2$. Der (nicht durch Verhältnisbildung kompensierte) Effekt der Penultimate-Einheit auf den Copolymerisations-Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{p, copo}$ findet beim IPUE-Modell im Unterschied zum Terminal-Modell Berücksichtigung in Form der Radikalreaktivitäten s_1 und s_2 .

Um zu entscheiden, welches der vorgestellten Modelle für ein bestimmtes Copolymersystem gültig ist, können zum einen Messungen der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten z.B. mit der PLP-SEC-Methode [17] vorgenommen werden. Diese auf eine Vielzahl von Systemen anwendbare Methode versagt aber, wenn bei höheren Temperaturen k_p -Werte von reaktiven Monomeren bestimmt werden sollen. Die Kontrolle der Molekulargewichtsverteilung durch Laserpulsbestrahlung geht unter diesen Bedingungen durch zu hohe Geschwindigkeit der Kettenwachstumsreaktion als auch der Terminierungsreaktion verloren [18]. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme müssen, um die Synthese in homogener Phase ausführen zu können, Reaktionstemperaturen von 170°C und höher angewendet werden. Die PLP-SEC Methode ist für diese Bedingungen ungeeignet.

Eine weitere Möglichkeit um Hinweise zu erhalten, welches Modell gültig ist, besteht darin die Copolymerisationsparameter als Funktion der Zusammensetzung der Monomermischung, f_A zu bestimmen. Wenn anhand experimenteller Daten gezeigt werden kann, dass die Copolymerisationsparameter \bar{r}_1 unabhängig von der gewählten Zusammensetzung der Monomermischung f_A sind, so gilt das Terminal- und/oder das IPUE-Modell ($r_{22} = r_{12} = \bar{r}_1$). Wenn zusätzlich belegt wird, dass $\bar{k}_{p,22}$ und $\bar{k}_{p,21}$ von f_A abhängen, so gilt das Terminal-Modell als widerlegt und das IPUE-Modell als belegt. Für den Fall, dass sowohl die Copolymerisationsparameter als auch $\bar{k}_{p,22}$ und $\bar{k}_{p,21}$ Funktion der Zusammensetzung der Monomermischung f_A sind, gilt das Explizite-Penultimate-Modell $(r_{22} \neq r_{12} \neq \bar{r}_1)$.

Eine Methode um Copolymerisationsparameter in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Monomermischung f_A zu ermitteln, besteht darin die Parameter anhand der Häufigkeitsverteilung der Comonomersequenzen von Copolymermaterial zu bestimmen. Die Sequenzlängenverteilung entspricht vereinfachend ausgedrückt einem "kinetischen Fingerabdruck", da die Häufigkeit von spezifischen Comonomersequenzen innerhalb des Copolymeren proportional zur Anlagerungswahrscheinlichkeit der Monomerbausteine ist [19]. Für die Analyse der Sequenzlängenverteilung wird üblicherweise die quantitative ¹³C-NMR-Spektroskopie eingesetzt. Während diese Methode erfolgreich für Copolymere von Ethen und Methylacrylat angewendet werden konnte [20] hat sich für Ethen-Butylacrylat-Copolymere gezeigt, dass die Sicherstellung der quantitativen Auswertbarkeit der Spektren problematisch ist [34]. Dies beruht vermutlich auf einer verzögerten Relaxation oder auch darauf, dass die Struktur von Ethen-Copolymeren mit längerkettigen Acrylaten komplexer ist, da in diesem Fall Übertragungsreaktionen auch auf die Esterseitenkette möglich sind. Aufgrund der erläuterten Schwierigkeiten wurde in dieser Arbeit auf eine ¹³C-Analyse verzichtet.

Eine weitere Methode um Copolymerisationsparameter in Abhängigkeit von f_A zu bestimmen, nutzt die "First-Order-Markov-Chain"-Berechnung [19]. Mit diesem aus der Statistik stammenden Rechenmodell können wie bei der zuvor beschriebenen Methode im Prinzip Copolymerisationsparameter für jedes einzelne F_A - f_A -Wertepaar erhalten werden. v. Boxtel [20] hat diese Methode für das System E-MA, welches mit denen in dieser Arbeit behandelten Copolymersystemen eng verwandt ist, ausführlich untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die erzielbare Genauigkeit der für einzelne f_A - F_A -Wertepaare berechneten Copolymerisationsparameter vergleichsweise gering ist und damit keine Beurteilung über die Gültigkeit von Copolymerisationsmodellen erlaubt.

Sehr häufig wird zur Bestimmung von Copolymerisationsparametern binärer Systeme die sogenannte Lewis-Mayo-Gleichung (Gl. 4.14) auf experimentelle f_A - F_A -Wertepaare angewandt. Gleichung Gl. 4.14 gilt unter Annahme idealer Polymerisationskinetik für das Terminal-Modell und das Implizite-Penultimate-Modell. Diese Gleichung beschreibt die Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung, charakterisiert durch den Stoffmengenanteil von eingebauter Monomereinheit A, von der Zusammensetzung der Reaktionsmischung, charakterisiert durch den Stoffmengenanteil von Monomer A. Der Index E steht für die zweite Monomereinheit.

$$F_{\rm A} = \frac{r_{\rm A} \cdot f_{\rm A}^2 + f_{\rm A} \cdot f_{\rm E}}{r_{\rm A} \cdot f_{\rm A}^2 + 2 \cdot f_{\rm A} \cdot f_{\rm E} + r_{\rm E} \cdot f_{\rm E}^2}$$
(4.14)

Die Voraussetzung idealer Polymerisationskinetik (s.o.) bedeutet unter anderem, dass die Synthese in homogener Phase und bei lediglich differentiellem Monomerumsatz oder unter stationären Bedingungen abläuft, und dass keine Depropagation und/oder andere Nebenreaktionen auftreten. Es wird allgemein angenommen, dass bei Acrylat-Polymerisationen im technisch angewandten Temperaturintervall von ca. 80 - 280°C keine Depropagation auftritt, bzw. dass der Einfluss der Depropagation unerheblich ist. Bei Polymerisationen von Methacrylaten bei hohen Temperaturen ist die Depropagation jedoch ein gut bekanntes Phänomen [21, 22]. Für die Copolymerisation von Ethen mit Methylmethacrylat haben Buback et al. [23] Hinweise auf den Einfluss von Depropagation in Form nichtlinearen Verhaltens von ln r_A gegen T^{-1} gefunden. Dies wurde jedoch erst bei Temperaturen von 250°C und höher beobachtet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Copolymerisationen bis maximal 240°C durchgeführt. Für die weitere Auswertung wird daher davon ausgegangen, dass die Depropagation keinen Einfluss hat und die Voraussetzung für die Anwendung der Lewis-Mayo-Gleichung erfüllt ist.

Die Lewis-Mayo-Gleichung hat gegenüber den vorgenannten Methoden zur Bestimmung von Copolymerisationsparametern den Nachteil, dass sie nicht für einzelne F_A - f_A -Wertepaare Copolymerisationsparameter liefert sondern immer nur auf eine Reihe von mindestens vier Wertepaaren angewendet werden kann. Zur Beantwortung der Frage, inwieweit die Copolymerisationsparameter eine Funktion der Comonomerzusammensetzung sind, können jedoch verschieden große Bereiche einer Serie von F_A - f_A -Wertepaaren ausgewertet werden. Hierbei werden sozusagen integrale Copolymerisationsparameter für Teilbereiche der Comonomerzusammensetzung erhalten. In Abbildung 4.1 wird beispielhaft das Resultat eines solchen Vorgehens gezeigt. Dargestellt sind Auftragungen der Copolymerzusammensetzungen gegen die Zusammensetzungen der Comonomermischung für das Copolymersystem Ethen-Propylacrylat bei einer Temperatur von 170°C. Durch Anpassen von Gleichung 4.14 an die experimentellen Datenpaare wurden für die folgenden Bereiche mittlere Copolymerisationsparameter bestimmt: a) $0 < f_A < 0.02$, b) $0 < f_A < 0.0375$, c) $0 < f_A < 0.064$. Die Ergebnisse der Anpassungen sind in den Auftragungen als Linien eingezeichnet. Der Fitbereich ist als durchgezogene Linie dargestellt, der vorausberechnete Verlauf der Copolymerzusammensetzung ist gestrichelt gezeichnet. Die erhaltenen Copolymerisationsparameter sind in den Grafiken angegeben.



Abbildung 4.1: Lewis-Mayo-Auftragungen für Copolymerisationen von Ethen mit Propylacrylat bei 2000 bar und 170°C im CSTR. Die Daten wurden zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter mit Gl. 4.14 in unterschiedlichen weiten Bereichen von f_A angepasst (durchgezogene Linie). Die gestrichelte Linie gibt den unter Anwendung der jeweils rechts unten angegebenen Copolymerisationsparametern vorausberechneten Verlauf der Copolymerzusammensetzung an.

Es zeigt sich, dass die beiden, nur für einen Teil des untersuchten Zusammensetzungsbereich erhaltenen Anpassungen a) und b) die experimentellen Ergebnisse bei höheren Acrylatgehalten in der Comonomermischung jeweils überschätzen. Die Datenpunkte bei geringen f_{A} -Werten werden in allen Fällen gut wiedergegeben, allerdings bei sehr unterschiedlichen Zahlenwerten für r_{A} . Für das dargestellte Beispiel nimmt der Copolymerisationsparameter r_{A} mit zunehmender Breite des für den Fit genutzten Bereiches von 14.3 auf 6.4 ab.

Auch für die anderen in dieser Arbeit untersuchten Copolymersysteme (E-EA, E-MMA, E-EMA, E-BMA und E-BzMA) und weiterhin für die Literaturdaten zu E-MA [20] wird analog der zuvor erläuterten Auswertung von Teilbereichen der f_A - F_A -Daten gefunden, dass die Copolymerisationsparameter zumindest geringfügig vom Umfang des für den Fit verwendeten f_A -Bereichs abhängen.

Diese Beobachtung kann allerdings nicht als zweifelsfreier Beleg für das Auftreten von Penultimate-Effekten interpretiert werden, da zum einen die mit der beschriebenen Methode bestimmten Copolymerisationsparameter aufgrund der z.T. geringen Datenmenge und des begrenzten untersuchten Zusammensetzungsbereich der Monomermischung eine vergleichsweise große Unsicherheit aufweisen (vgl. Abschnitt 4.4). Zum anderen zeigen die Ergebnisse von v. Boxtel [20] dass die Auswertung der Sequenzlängenverteilung für das System E-MA in einem weiten Zusammensetzungsbereich nahezu identische Copolymerisationsparameter ergibt obwohl für das gleiche experimentelle Material mit der Lewis-Mayo-Methode deutlich von der Zusammensetzung abhängige Parameter berechnet werden. Es ist daher anzunehmen, dass das Auffinden einer Abhängigkeit der Copolymerisationsparameter von der Copolymerzusammensetzung mit der Lewis-Mayo-Methode auf anderen Ursachen als auf dem Auftreten von expliziten Penultimate-Effekten beruht.

Prinzipiell mögliche Ursachen sind Depropagationsphänomene und andere von der idealen Polymerisationskinetik abweichende Vorgänge. Da auch bei der niedrigsten angewandten Temperatur (170°C) die beschriebene Abhängigkeit gefunden wird ist die Depropagation unwahrscheinlich. Es kann vermutet werden, dass die bei Anwendung eines nur schmalen Bereichs der Comonomerzusammensetzung besonders hohe Sensitivität der Auswertung nach Lewis-Mayo auf Ungenauigkeiten in der Copolymerzusammensetzung die Ursache darstellt. Hierbei ist auch zu berücksichtigen, dass der Fehler der ¹H-NMR spektroskopisch bestimmten Copolymerzusammensetzung mit dem Meth)Acrylatgehalt im Copolymer zunimmt (vgl. Abschnitt 4.4). Bei der Bestimmung der Zusammensetzung mittels Elementaranalyse nimmt die Unsicherheit in dergleichen Richtung ebenfalls zu [31]. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass die bei Auswertung mit der Lewis-Mayo-Methode sich andeutende Abhängigkeit der Copolymerisationsparameter von der Copolymerzusammensetzung lediglich auf Messunsicherheiten beruhen. In diesem Zusammenhang soll darauf hingewiesen werden, dass die im Rahmen dieser Arbeit angewandte ¹H-NMR-Analyse die verlässlichste Methode zur Bestimmung der Copolymerzusammensetzung ist. Dies liegt daran, dass im Unterschied zur Elementaranalyse Verfälschungen durch Restmonomergehalt erkannt werden können und auch keine Störungen durch Relaxationsprobleme [34] wie bei der ¹³C-NMR-Merthode auftreten.

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme des Typs Ethen-(Meth)Acrylat wird für die weitere Auswertung angenommen, dass das Terminal / IPUE-Modell gültig ist. Das explizite Penultimate-Modell ist, wie zuvor erläutert, anhand des experimentellen Datenmaterials nicht belegbar und für das verwandte Copolymersystem E-MA ebenfalls nicht gefunden worden. Als Konsequenz der beobachteten Abhängigkeit der Copolymerisationsparameter vom Umfang des zur Auswertung verwendeten Bereichs der Comonomerzusammensetzung erscheint es sinnvoll, die Daten aller Copolymersysteme innerhalb eines gleichen (beschränkten) f_A -Bereichs auszuwerten. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme E-EA und E-PA sowie für die Literaturdaten für E-BA wird hierzu der Bereich von $f_A = 0 - 0.038$ gewählt. Der Umfang dieses Bereichs stellt einen Kompromiss dar. Bei einem noch schmaleren Bereich sind für einige Systeme für die Auswertung nicht ausreichend Messpunkte vorhanden.

Es sei angemerkt, dass die Beschränkung des für die Auswertung verwendeten Comonomerzusammensetzungsbereichs auch vor dem Hintergrund des technischen Interesses gerechtfertigt ist, da der hiermit berücksichtigte Bereich der Copolymerzusammensetzung bis ca. 35 mol-% den Zusammensetzungsbereich industriell produzierter Ethen-Acrylat-Copolymere umfasst. Für das E-MA-System werden beim Vergleich mit Literaturdaten (s. Abschnitt 4.6) die aus der Auswertung der Sequenzlängenverteilung bestimmten Copolymerisationsparameter [20] herangezogen.

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ethen-Methacrylat-Systeme wird nur eine vernachlässigbar geringe Abhängigkeit der Copolymerisationsparameter vom Auswertungsbereich gefunden. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen von Buback et al. [23] für E-MMA überein. Die Autoren haben jedoch für Temperaturen von 250°C und 290°C Abweichungen festgestellt, wenn zur Auswertung auch der Bereich der Comonomerzusammensetzung oberhalb von 7 mol-% herangezogen wird. Die Autoren interpretieren dies als Hinweis auf den Einfluß von Depropagationsreaktionen unter diesen extremen Bedingungen. In dieser Arbeit wurden Copolymerisationen nur bis maximal 240°C und

zudem nur bis zu einem Methacrylatgehalt in der Comonomermischung von 6.5 mol-% durchgeführt, so dass es gerechtfertigt scheint Depropagationsphänomene zu vernachlässigen. Ergänzend soll erwähnt werden, dass neben den zuvor erläuterten Modellen, welche am häufigsten Anwendung finden, eine Reihe weiterer Modelle in der Literatur beschrieben sind, die ebenfalls jeweils erfolgreich zur Beschreibung von Copolymerisationen eingesetzt wurden [24, 25, 26]. Die Schwierigkeit, über die Eignung hinaus die Gültigkeit eines bestimmten Modells nachzuweisen, ist in [27, 28] dokumentiert.

4.3 Bestimmung von Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymerisationsparametern

Im folgenden Abschnitt wird das Auswerteverfahren beschrieben, mit dem die Copolymerzusammensetzung, der Umsatz und die Zusammensetzung der Monomermischung bestimmt wurden.

4.3.1 Bestimmung der Copolymerzusammensetzung

Der Stoffmengenanteil der synthetisierten Copolymere an (Meth)Acrylat F_A wird ¹H-NMRspektroskopisch bestimmt. Die Methodik der (Meth)Acrylat-Gehaltsbestimmung ist in Abschnitt 3.2 detailliert beschrieben. Die Richtigkeit der erhaltenen Werte für F_A wurde anhand von Stichproben mittels Elementaranalyse geprüft. Zur weiteren Kontrolle wurden Korrelationen der F_A -Werte mit Ergebnissen aus der IR-spektroskopischen Untersuchung der Copolymere erstellt (s. Abschnitt 3.2.4).

4.3.2 Bestimmung der Zusammensetzung der Comonomermischung

Der Stoffmengenanteil an (Meth)Acrylat in der Comonomermischung f_A , welcher sich im stationären Zustand der Copolymersynthese in einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel (CSTR) einstellt, lässt sich über die Massenbilanz der Komponenten bestimmen. Da die Monomere Ethen und (Meth)Acrylat bei der Reaktion in stark unterschiedlichem Maß in das gebildete Copolymer eingebaut werden, verarmt die Reaktionsmischung nach Einströmen in den Reaktor in Abhängigkeit vom Gesamtumsatz am jeweils reaktiverem Monomer (dem (Meth)Acrylat). Bei der Berechnung des (Meth)Acrylat-Stoffmengenanteils muss daher der Stoffmengenfluss \dot{n}_p sowie die Zusammensetzung F_A des gebildeten Copolymers berücksichtigt werden. Die Stoffmengenflüsse der Monomere Ethen $\dot{n}_{\rm E}$ und (Meth)Acrylat $\dot{n}_{\rm A}$ berechnen sich als Quotienten aus den jeweils vor dem Reaktor gemessenen Massenflüssen $\dot{m}_{\rm E}$ und $\dot{m}_{\rm A}$ und den entsprechenden Molmassen $M_{\rm i}$ ($\dot{n}_{\rm i} = \dot{m}_{\rm i}/M_{\rm i}$). Hierbei wird der Ethenfluss $\dot{m}_{\rm E}$ mit dem Massenflussregler (vgl. Abschnitt 3.1.2) eingestellt und geregelt. Die Zudosierungsgeschwindigkeit des (Meth)Acrylats $\dot{m}_{\rm A}$ wird direkt von der Anzeige der Dosierpumpensteuerung erhalten. Die eingestellten Flüsse können alternativ auch aus der Gewichtsabnahme im (Meth)Acrylat-Vorratgefäß bestimmt werden.

Der Stoffmengenfluss des Copolymeren $\dot{n}_{\rm p}$ berechnet sich aus aus dem Massenfluss $\dot{m}_{\rm p}$ des Copolymeren und der mittleren Molmasse einer Monomereinheit im Copolymer $(\overline{M}_{\rm p} = F_{\rm A} \cdot M_{\rm A} + (1 - F_{\rm A}) \cdot M_{\rm E})$. Der Copolymermassenfluss wird durch Auswaage des während eines definierten Zeitraums aufgefangenen Probenmaterials ermittelt. Für den Stoffmengenfluss des Copolymeren $\dot{n}_{\rm p}$ gilt:

$$\dot{n}_{\rm P} = \frac{\dot{m}_{\rm P}}{\overline{M}_{\rm P}} = \frac{\dot{m}_{\rm P}}{F_{\rm A} \cdot M_{\rm A} + (1 - F_{\rm A}) \cdot M_{\rm E}}$$
(4.15)

Somit ergibt sich der im kontinuierlich betriebenen Rührkessel im stationären Zustand einstellende Stoffmengenanteil (Meth)Acrylat aus folgendem Ausdruck:

$$f_{\rm A} = \frac{\dot{n}_{\rm A} - F_{\rm A} \cdot \dot{n}_{\rm P}}{\dot{n}_{\rm A} + \dot{n}_{\rm E} - \dot{n}_{\rm P}} = \frac{\frac{\dot{m}_{\rm A}}{M_{\rm A}} - \frac{\dot{m}_{\rm P} \cdot F_{\rm A}}{\overline{M}_{\rm P}}}{\frac{\dot{m}_{\rm A}}{M_{\rm A}} + \frac{\dot{m}_{\rm E}}{M_{\rm E}} - \frac{\dot{m}_{\rm P}}{\overline{M}_{\rm P}}}$$
(4.16)

4.4 Gewichtung der Daten – Berechnung der Fehlerstruktur

Die Copolymerisationsparameter für die verschiedenen Ethen-(Meth)Acrylat-Systeme werden in dieser Arbeit durch Anpassen der differentiellen Lewis-Mayo-Gleichung (Gl. 4.14) an die experimentellen F_{A} - f_{A} -Wertepaare mittels nichtlinearer Regression ermittelt. Hierzu werden die Parameter in einem weiten Wertebereich variiert und die zugehörigen Summen der quadratischen Abweichungen (SSS = Sum of Squares of Residual Spaces) [29] berechnet. Das Minimum im derart ermittelten Summenraum gibt den optimalen Satz Copolymerisationsparameter an. Diese Vorgehensweise hat im Vergleich zu einer rein iterativen Anpassung der Lewis-Mayo-Gleichung den Vorteil, dass keine Artefakte durch Ermittlung von etwaigen lokalen Minima auftreten. Darüber hinaus erlaubt die Methode eine exaktere Anpassung der Lewis-Mayo-Gleichung an den experimentellen Datensatz, da sie die Möglichkeit einer Wichtung der Messpunkte vorsieht. Desweiteren können anhand der Ergebnisse die Konfidenzintervalle [29, 30] (JCI = Joint Confidence Interval) der Copolymerisationsparameter bestimmt werden.

Die Summe der quadratischen Abweichungen (SSS) berechnet sich bei n Datenpunkten für die Copolymerisationsparamter r_1 und r_2 wie folgt:

$$ss(r_1, r_2) = \sum_{i=1}^{i=n} \{ w_i \cdot [y_i - f(x_i, r_1, r_2)]^2 \}$$
(4.17)

Hierbei ist w_i der Gewichtungsfaktor für den Datenpunkt i. $f(x, r_1, r_2)$ beschreibt die Funktion, welche die unabhängige Variable x_i (hier f_A) mit der abhängigen Variablen y_i (hier F_A) verknüpft. Bei der Berechnung des SSS können die experimentellen Daten grundsätzlich nach folgenden drei Methoden gewichtet werden:

a) Konstanter absoluter Fehler:

Wenn bekannt ist bzw. angenommen werden kann, dass die Fehler der Messwerte im gesamten Messbereich gleich groß und unabhängig vom Wert der Messgröße sind, beträgt der Gewichtungsfaktor $w_i = 1$. Dies bedeutet, dass alle experimentellen Datenpunkte gleich stark gewichtet werden.

b) Konstanter relativer Fehler:

Wenn bekannt ist bzw. angenommen werden kann, dass der Fehler proportional zum Wert der Messgröße ist, berechnet sich der Gewichtungsfaktor aus der abhängigen Variable wie folgt:

$$w_{i} = 1 / [f(x_{i}, r_{1}, r_{2})]^{2}$$
(4.18)

c) Individueller Fehler:

Für den Fall, dass der funktionelle Zusammenhang zwischen Fehler und Messgröße bekannt ist oder berechnet werden kann, kann die Anpassung unter Berücksichtigung des jeweiligen Fehler des einzelnen Datenpaares erfolgen. Hierbei berechnet sich der Gewichtungsfaktor aus der bekannten oder berechneten Varianz (bzw. Standardabweichung) des einzelnen Messwertes [31].

In Fällen, in denen keine Kenntnisse über die Fehlerstruktur vorhanden sind oder lediglich vereinfachende Annahmen gemacht werden können, muss auf Schema a) bzw. b) ausgewichen werden. Allgemein ist die Verwendung individueller Fehler (*Methode c*) bei der Wichtung zu bevorzugen, da sie die exakteste Anpassung an experimentelle Datenpunkte liefert. Informationen über die Ergebnisse der verschiedenen Gewichtungsschemata bei der Bestimmung von Copolymerisationsparametern für Ethen-Acrylat-Systeme finden sich in [31]. Im Rahmen dieser Arbeit sollen die individuellen Fehler der Messwerte zur Auswertung verwendet werden. Im folgenden Abschnitt wird die Unsicherheit der einzelnen Messgrößen untersucht und dargestellt, wie sich hieraus die individuellen Fehler der F_A - f_A -Wertepaare errechnen.

Bestimmung individueller Fehler

Verwendet man Gleichung 4.17 zur Berechnung der SSS wird zunächst lediglich der Fehler der abhängigen Variable ΔF_A nicht jedoch derjenige der unabhängigen Variable Δf_A berücksichtigt. Da der Fehler von f_A , hervorgerufen durch fehlerbehaftete Monomerdosierflüsse und Fehler bei der Bestimmung des Umsatzes, nicht vernachlässigt werden kann, wird ähnlich der beim sogenannten EVM-Modell (Error in all Variables Model) angewandten Methode [32] der Fehler der unabhängigen Variable f_A in einen zusätzlichen Fehler der Variable F_A transponiert [31]. Der Gesamtfehler der Copolymerzusammensetzung ΔF_A besteht damit aus dem Fehler der NMR-spektroskopisch bestimmten Zusammensetzung $\Delta F_{A, NMR}$ und zusätzlich aus dem Fehler $\Delta F_{A, feed}$, welcher sich aus dem Fehler der Zusammensetzung der Comonomermischung errechnet. Für den Gesamtfehler gilt folgender Ausdruck:

$$\Delta F_{\rm A} = \sqrt{\left(\Delta F_{\rm A, NMR}\right)^2 + \left(\Delta F_{\rm A, feed}\right)^2} \tag{4.19}$$

Im folgenden Abschnitt wird die Bestimmung der Fehler $\Delta F_{A, NMR}$ und $\Delta F_{A, feed}$ erläutert.

Bestimmung von $\Delta F_{A, NMR}$

Der Fehler bei der Bestimmung des (Meth)Acrylatanteils im Copolymeren, ($\Delta F_{A, NMR}$), resultiert im wesentlichen aus Ungenauigkeiten, welche bei der Auswertung der NMR-Spektren durch die Phasierung, die Basislinienkorrektur und die Integration auftreten. Die NMR-Signale der verschiedenen Monomerbausteine in den Spektren sind auch bei geringen (Meth)Acrylatgehalten im Copolymer um ein Vielfaches größer als das Rauschen. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass das Ausmaß der Ungenauigkeit der Integration unabhängig von der Copolymerzusammensetzung ist. Auf der Basis von Ergebnissen wiederholt ausgeführter Aufnahmen und Auswertungen einzelner Spektren wird die Genauigkeit der NMR-spektroskopisch bestimmten Copolymerzusammensetzung $F_{A, NMR}$ auf ± 1.3 mol-% abgeschätzt.

Berechnung von $\Delta F_{A, feed}$

Der Anteil $\Delta F_{A, feed}$ am Gesamtfehler von F_A resultiert aus dem Fehler bei der Bestimmung der Feedzusammensetzung Δf_A . Zur Berechnung wird die partielle Ableitung der differentiellen Copolymerisationsgleichung 4.14 nach f_A gebildet.

$$\Delta F_{A, \text{ feed}} = \left| \frac{\partial F_A}{\partial f_A} \cdot \Delta f_A \right|$$
(4.20)

mit

$$\frac{\partial F_{\rm A}}{\partial f_{\rm A}} = \frac{f_{\rm A}^{2} \cdot (r_{\rm A} - r_{\rm E} - 2 \cdot r_{\rm A} \cdot r_{\rm E}) + f_{\rm A} \cdot (2 \cdot r_{\rm A} \cdot r_{\rm E} - 2 \cdot r_{\rm E}) + r_{\rm E}}{\left[r_{\rm A} \cdot f_{\rm A}^{2} + 2 \cdot f_{\rm A} - 2 \cdot f_{\rm A}^{2} + r_{\rm E} \cdot (1 - f_{\rm A})^{2}\right]^{2}}$$
(4.21)

Die Feedzusammensetzung f_A wird nach Gleichung 4.16 aus den Monomerflüssen und dem Fluss des ausgetragenen Copolymeren berechnet. Entsprechend setzt sich der Fehler von f_A aus den Fehlern der beiden Monomerflüsse und dem des Copolymerflusses zusammen. Der Fehler des Ethenmassenflusses beträgt nach Herstellerangabe des verwendeten Massenflussreglers 1 % vom Skalenendwert (2 kg/h). Für die im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Syntheseexperimente beläuft sich die Ungenauigkeit daher auf ± 20 g/h. Für eine Abschätzung des durch die Dosierpumpe verursachten Fehlers des (Meth)Acrylatflusses wurden bei verschiedenen Dosierraten die Dosierflüsse gravimetrisch kontrolliert. Dabei ergaben sich Abweichungen von maximal $\Delta \dot{V}_A = 3$ % zwischen dem gravimetrisch gemessenen und dem an der Pumpensteuerung eingestellten (Soll)Fluss. Dieser Wert wird in der weiteren Auswertung für die Ungenauigkeit des (Meth)Acrylat-Dosierstroms verwendet.

Für die Berechnung von Δf_A muss neben den Fehlern der beiden Monomerflüsse auch derjenige des Copolymerflusses (vgl. Gleichung 4.16) berücksichtigt werden. Es gilt:

$$\Delta f_{\rm A} = \sqrt{\sum_{\rm i} \left(\frac{\partial f_{\rm A}}{\partial \dot{n}_{\rm i}} \cdot \Delta \dot{n}_{\rm i}\right)^2 + \left(\frac{\partial f_{\rm A}}{\partial F_{\rm A}} \cdot \Delta F_{\rm A}\right)^2} \tag{4.22}$$

Die zugehörigen partiellen Ableitungen aus Gleichung 4.22 berechnen sich nach:

$$\frac{\partial f_{\rm A}}{\partial \dot{n}_{\rm A}} = \frac{\dot{n}_{\rm E} + (F_{\rm A} - 1) \cdot \dot{n}_{\rm P}}{\left(\dot{n}_{\rm A} + \dot{n}_{\rm E} - \dot{n}_{\rm P}\right)^2}$$
(4.23)

$$\frac{\partial f_{\rm A}}{\partial \dot{n}_{\rm E}} = \frac{\dot{n}_{\rm A} - F_{\rm A} \cdot \dot{n}_{\rm P}}{\left(\dot{n}_{\rm A} + \dot{n}_{\rm E} - \dot{n}_{\rm P}\right)^2}$$
(4.24)

$$\frac{\partial f_{\rm A}}{\partial \dot{n}_{\rm P}} = \frac{2 \cdot F_{\rm A} \cdot \dot{n}_{\rm P} - (F_{\rm A} - 1) \cdot \dot{n}_{\rm A} - F_{\rm A} \cdot \dot{n}_{\rm E}}{\left(\dot{n}_{\rm A} + \dot{n}_{\rm E} - \dot{n}_{\rm P}\right)^2}$$
(4.25)

$$\frac{\partial}{\partial} \frac{f_{\rm A}}{F_{\rm A}} = -\frac{\dot{n}_{\rm P}}{\left(\dot{n}_{\rm A} + \dot{n}_{\rm E} - \dot{n}_{\rm P}\right)^2} \tag{4.26}$$

Es ist zu beachten, dass der Fehler des Stoffmengenflusses des Copolymeren auch den Fehler der gravimetrischen Umsatzbestimmung und zusätzlich den Fehler der Copolymerzusammensetzung beinhaltet.

$$\Delta \dot{n}_{\rm P} = \sqrt{\left(\frac{\partial \dot{n}_{\rm P}}{\partial \dot{m}_{\rm P}} \cdot \Delta \dot{m}_{\rm P}\right)^2 + \left(\frac{\partial \dot{n}_{\rm P}}{\partial F_{\rm A}} \cdot \Delta F_{\rm A}\right)^2} \tag{4.27}$$

mit

$$\frac{\partial \dot{n}_{\rm P}}{\partial \dot{m}_{\rm P}} = \frac{1}{F_{\rm A} \cdot M_{\rm A} + F_{\rm E} \cdot M_{\rm E}}$$
(4.28)

$$\frac{\partial \dot{n}_{\rm P}}{\partial F_{\rm A}} = \frac{\dot{m}_{\rm P} \cdot \left(M_{\rm A} - M_{\rm E}\right)}{\left(F_{\rm A} \cdot M_{\rm A} + F_{\rm E} \cdot M_{\rm E}\right)^2}$$
(4.29)

Die Unsicherheit bei der Bestimmung des Copolymerflusses durch Wägung des in einem definierten Zeitraum produzierten Copolymeren mit einer Laborwaage (Sartorius, BP 1500) wird zu ± 0.2 g abgeschätzt.

Berechnung von ΔF_A

Der Gesamtfehler der Copolymerzusammensetzung ΔF_A wird nach Gleichung 4.19 aus den Einzelfehlern $\Delta F_{A, \text{feed}}$ und $\Delta F_{A, \text{NMR}}$ berechnet. In Abbildung 4.2 ist die Abhängigkeit der drei Fehler von der Copolymerzusammensetzung für das Beispiel einer Ethen-Ethylacrylat-Copolymerisation bei 170 °C und 2000 bar aufgetragen.



Abbildung 4.2: Verlauf des Fehlers der Copolymerzusammensetzung, ΔF_A sowie der Teilfehler $\Delta F_{A, NMR}$, $\Delta F_{A, feed}$ mit F_A am Beispiel einer Ethen-Ethylacrylat-Copolymerisation bei 170°C und 2000 bar

Der aus der Unsicherheit der Comonomerzusammensetzung resultierende Fehler der Copolymerzusammensetzung $\Delta F_{A, feed}$ nimmt mit F_A zu. Es deutet sich aber an, dass die Größe dieses Fehlers zu höherem F_A auf einen konstanten Wert ausläuft. Der Gesamtfehler von F_A nimmt mit der Zusammensetzung nur in geringem Umfang zu und wird maßgeblich von dem (konstanten) Fehler der Zusammensetzungsanalyse bestimmt.

4.5 Bestimmung von Copolymerisationsparametern - Ergebnisse

Im folgenden Abschnitt werden die für die untersuchten Ethen-(Meth)Acrylat-Systeme erhaltenen Copolymerisationsparameter vorgestellt.

4.5.1 Ethen-Acrylat-Copolymersysteme

Im Unterschied zu Studien über die auch großtechnisch hergestellten Ethen-Copolymere mit Methyl- bzw. Butylacrylat sind bisher f_A - F_A -Daten für die Systeme Ethen-Ethylacrylat und Ethen-Propylacrylat in der Literatur nicht mitgeteilt worden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Copolymerisationen von Ethen mit Ethylacrylat bei fünf Temperaturen (170, 185, 200, 220 und 240°C) und von Ethen mit Propylacrylat bei drei Temperaturen (170, 200 und 220°C) im kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor bei 2000 bar ausgeführt. Der Gesamtumsatz betrug bei allen Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymerisationen maximal ca. 10 % (vgl. Abschnitt 3.1.3), beim überwiegenden Teil weniger als 5 %. Es sei daran erinnert, dass der erzielte Umsatz die Auswertung mit der differentiellen Copolymerisationsgleichung (Gl. 4.14) nicht beeinträchtigt, da die Synthesen unter stationären Reaktionsbedingungen ausgeführt werden und der Umsatz bei der Ermittlung der Comonomerzusammensetzung berücksichtigt wird (vgl. Gl. 4.16).

In Abbildung 4.3 ist die Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung F_A von der Zusammensetzung der Monomermischung f_A für die genannten Systeme aufgetragen (Lewis-Mayo-Plots). Aus den Grafiken ist zu erkennen, dass das jeweilige Acrylatmonomer entsprechend den Beobachtungen bei anderen Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymerisationen stark bevorzugt eingebaut wird. Die Ausprägung dieses Effektes wird zu niedrigeren Temperaturen hin stärker. Mit zunehmender Synthesetemperatur wird der jeweils untersuchte Bereich der Copolymerzusammensetzung kleiner. Dies liegt daran, dass mit der Temperatur auch das Ausmaß der Selbstinitiierung zunimmt, sodass bei höheren Temperaturen schon bei entsprechend geringerem (Meth)Acrylatgehalt in der Reaktionsmischung der gewählte Maximalumsatz erreicht wird (vgl. Abschnitt 3.1.3). Nur bei der jeweils niedrigsten Synthesetemperatur (170°C) konnte der (Meth)Acrylat-Dosierfluss so weit erhöht werden, bis die maximale Kapazität des Nachverdichters für flüssige Medien erreicht ist (vgl. Abschnitt 3.1.3).

Die Copolymerisationsparameter r_A und r_E wurden durch nichtlineare Anpassung der differentiellen Copolymerisationsgleichung (Gl. 4.14) an die F_A - f_A -Datensätze ermittelt, wobei die individuellen Fehler von F_A und f_A zur Gewichtung der Daten berücksichtigt wurden (s. Abschnitt 4.4). Wie in Abschnitt 4.2 diskutiert, wurden die Daten für eine bessere

Vergleichbarkeit lediglich bis zu einem f_A -Wert von 0.038 angepasst. Das Ergebnis der Anpassung ist in den Auftragungen jeweils als durchgezogene Linie dargestellt. Der weitere Verlauf des Fits über den für die Anpassung verwendeten f_A -Bereich hinaus ist gestrichelt gezeichnet. Die optimalen Copolymerisationsparameter r_A und r_E sind mit den jeweils berechneten Konfidenzintervallen (JCIs, Signifikanzniveau 95 %) in den oberen Teilen der Auftragungen in Abbildung 4.3 dargestellt. Es zeigt sich, dass die JCIs mit zunehmender Temperatur eine erheblich größere Ausdehnung annehmen. Die mit der Temperatur zunehmende Unsicherheit der ermittelten r-Werte resultiert daraus, dass der untersuchte Zusammensetzungsbereich für höhere Temperaturen schmaler (s.o.) und die Anzahl von F_{A} f_A -Messwertepaaren geringer ist. Die Fehlerellipsen beinhalten für das E-EA-System bei 220 und 240°C und für E-PA bei 200 und 220°C auch (physikalische unsinnige) negative Werte für r_A . Die Ellipsen überlappen sich jedoch nicht. Dies bedeutet, dass die experimentelle Genauigkeit ausreicht, um die Temperaturabhängigkeit der Copolymerisationsparameter für beide Systeme eindeutig angeben zu können. Die Copolymerisationsparameter für beide Systeme sind zusammen mit ihren Standardabweichungen, welche als Schätzwerte aus den äußeren Grenzen der JCIs erhalten werden, in Tabelle 4.1 aufgelistet. Bei der Bestimmung der Standardabweichungen wird angenommen, dass die Abweichungen um die optimalen r-Werte einer Gauss-Verteilung gehorchen.

	Ethen-Ethylacrylat		Ethen-Propylacrylat	
<i>T</i> / °C	r _A	r _E	r _A	r _E
170	6.9 ± 0.9	0.041 ± 0.002	7.5 ± 0.9	0.045 ± 0.002
185	6.2 ± 1.1	0.049 ± 0.002	n. best.	n. best.
200	5.4 ± 1.1	0.056 ± 0.002	6.0 ± 3.6	0.063 ± 0.006
220	4.0 ± 2.4	0.067 ± 0.004	4.2 ± 2.8	0.071 ± 0.005
240	3.8 ± 6.4	0.080 ± 0.010	n. best.	n. best.

Tabelle 4.1:Copolymerisationsparameter $r_{\rm E}$ und $r_{\rm A}$ für Ethen-Ethylacrylat- bzw. Ethen-
Propylacrylat-Copolymerisationen bei 2000 bar im CSTR.



Abbildung 4.3: Abhängigkeit des Acrylatanteils im Copolymer F_A vom Acrylatanteil in der Monomermischung f_A für Copolymerisationen bei 2000 bar von Ethen mit: a) Ethylacrylat bei 170, 185, 200, 220 und 240°C, b) Propylacrylat bei 170, 200 und 220°C. Die Anpassung der Daten erfolgt durch nichtlineare Regression nach Gleichung 4.14. Im oberen Teil der Abbildungen sind die erhaltenen Copolymerisationsparameter sowie die berechneten JCIs bei den angegebenen Temperaturen dargestellt.

Zur Verdeutlichung der Temperaturabhängigkeit der für die Systeme E-EA und E-PA erhaltenen Copolymerisationsparameter sind die Werte in Abbildung 4.4 in Form einer Arrheniusauftragung dargestellt. Die Daten für E-EA und E-PA sind hierbei als offene Symbole gekennzeichnet. Die zum Vergleich mit in die Auftragung eingezeichneten Literaturergebnisse für E-MA [20] sind als gefüllte Symbole dargestellt.



 Abbildung 4.4: Temperaturabhängigkeit der Copolymerisationsparameter r_A und r_E für Ethen-Ethylacrylat- und Ethen-Propylacrylat-Copolymerisationen im Vergleich zu Literaturwerten für E-MA von v. Boxtel [20]. Die eingezeichneten Linien entsprechen den Regressionsgeraden für den Ausgleich des kombinierten Datensatzes.

Aus den Arrheniusplots ist ersichtlich, dass das Copolymerisationsverhalten von Methyl-, Ethyl- und Propylacrylat mit Ethen nicht unterschieden werden kann. Bei gegebener Temperatur sind die r_A -Werte für E-MA, E-EA und E-PA innerhalb der Messgenauigkeit nahezu deckungsgleich. Lediglich der für E-EA für 240°C ermittelte r_E -Wert zeigt auch unter Berücksichtigung der jeweiligen Unsicherheit eine geringe Abweichung zu höheren Werten.

Unter Annahme der Gültigkeit der Arrheniusbeziehung ln $r_{A/E} = \ln A - E_A/(R \cdot T(K))$ für die Temperaturabhängigkeit der Copolymerisationsparameter lassen sich die jeweiligen Aktivierungsenergien E_A und präexponentiellen Faktoren A berechnen. Aufgrund der guten Übereinstimmung der Ergebnisse mit den Literaturdaten für E-MA wurde ein gemeinsamer Ausgleich des Datensatzes vorgenommen. Die in Abbildung 4.4 jeweils als durchgezogene Linie dargestellten Arrheniusgeraden wurden durch nichtlineare Regression der *r*-*T*-Daten berechnet, wobei die aus der JCI-Berechnung erhaltenen geschätzten Standardabweichung der *r*-Werte als individuelle Fehler verwendet werden. Für die *r*-Werte des E-MA-Systems werden die in der Literatur angegebenen Fehler berücksichtigt. Aus dem Ausgleich wird für r_E eine Aktivierungsenergie von 11.5 kJ·mol⁻¹ und ein präexponentieller Faktor von 1.05 erhalten. Für die Aktivierungsenergie von r_A berechnet sich ein Wert von $-15.0 \text{ kJ·mol}^{-1}$ bei einem präexponentiellen Faktor von 9.19·10⁻². Es ist anzumerken, dass die aus dem gemeinsamen Ausgleich ermittelten Aktivierungsenergien etwas größere Werte annehmen als die Ergebnisse die in der Literatur [20] für die alleinige Auswertung des Systems E-MA mitgeteilt werden.

Während der Ethen-Copolymerisationsparameter r_E sich im untersuchten Temperaturbereich mit vergleichsweise hoher Genauigkeit bestimmen lässt, zeigt sich an den bei 220 und 240°C als auch noch für E-PA bei 200°C breiten Fehlerbalken, dass es schwierig ist exakte r_A -Werte für höhere Temperaturen anzugeben. Die Ursache hierfür liegt darin, dass prinzipiell die Sensitivität des r_A -Werts bei der Bestimmung von Copolymerisationsparametern mit der Lewis-Mayo-Gleichung (Ausdruck 4.14) mit sinkendem Comonomergehalt in der Monomermischung abnimmt. Für eine präzise Bestimmung der Copolymerisationsparameter sollte wenn möglich der gesamte Bereich der Copolymerzusammensetzung für die Auswertung herangezogen werden. Wie erwähnt, konnten in dieser Arbeit bei höheren Temperaturen aus technischen Gründen jedoch nur ethenreiche Copolymere hergestellt werden. Der mit zunehmender Temperatur stärker eingeschränkte Zusammensetzungsbereich der untersuchten Copolymere (s.o.) vermindert die Präzision der r_A -Bestimmung. Angesichts der erheblichen Unsicherheit in den r_A -Werten (vgl. Abbildung 4.4) ist es bemerkenswert, wie gut sich alle für ein Copolymersystem bestimmten Werte auf einer Ausgleichsgerade anordnen.

4.5.2 Ethen-Methacrylat-Copolymersysteme

Aus der Literatur sind an Untersuchungen zur Copolymerisationskinetik von Systemen des Typs Ethen-Methacrylat bisher nur Arbeiten zu Ethen-Methylmethacrylat- und Ethen-Butylmethacrylat-Copolymeren bekannt [23, 31]. In dieser Arbeit wurde ergänzend das System Ethen-Ethylmethacrylat studiert. Außerdem wurden Copolymere von Ethen mit Methylmethacrylat bzw. Butylmethacrylat für thermodynamische Untersuchungen hergestellt. Anhand der Ergebnisse der Zusammensetzungsanalyse dieser Systeme können die Literaturdaten überprüft werden. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, dass die Literaturdaten [23, 31] für Synthesen in einem weniger idealen Reaktor (CTR) erhalten wurden. Zudem erschien es interessant, als Beispiel einer Ethen-Copolymerisation mit einem funktionalisierten Methacrylatmonomer das System Ethen-Benzylmethacrylat (E-BzMA) zu untersuchen.

Es wurden bei jeweils drei Temperaturen Copolymerisationen von Ethen mit Methylmethacrylat (170, 200 und 240°C) und mit Ethylmethacrylat (180, 200, 220°C) durchgeführt. E-BMA und E-BzMA-Copolymere wurden lediglich bei einer Temperatur (200°C) hergestellt. Die Vorgehensweisen bei den Synthesen und bei der Auswertung sind identisch mit denjenigen, die für die Ethen-Acrylat-Systeme angewandt wurde (s.o.).

In Abbildung 4.5 ist die Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung F_A von der Zusammensetzung der Monomermischung f_A für die vier betrachteten Ethen-Methacrylat-Systeme dargestellt. Die abgebildeten Linien stellen die Resultate der Anpassung der Daten mittels nichtlinearer Regression nach Gleichung 4.17 dar. In den jeweils oberen Teilen der Auftragungen in Abbildung 4.5 sind die unter Berücksichtigung der individuellen Fehler erhaltenen Copolymerisationsparameter und die zugehörigen Konfidenzintervalle (95% Signifikanzniveau) dargestellt. Für die beiden Ethen-Methacrylat-Systeme E-MMA und E-EMA wird keine Überlappung der für unterschiedliche Temperaturen erhaltenen JCIs beobachtet, sodass eine eindeutige Temperaturabhängigkeit der Copolymerisationsparameter ermittelt werden kann.



Abbildung 4.5: Abhängigkeit des Methacrylatanteils im Copolymer F_A vom Methacrylatanteil in der Monomermischung f_A für Ethen-Copolymerisationen bei 2000 bar im CSTR mit: a) Methylmethacrylat bei 170, 200 und 240°C, b) Ethylmethacrylat bei 180, 200 und 220°C c) Butylmethacrylat bei 200°C, d) Benzylmethacrylat bei 200°C. Die Anpassung der Daten erfolgte mittels nichtlinearer Regression nach Gleichung 4.17. Im oberen Teil der Abbildungen sind die Copolymerisationsparameter und ihre JCIs bei den angegebenen Temperaturen dargestellt.

Die erhaltenen *r*-Werte sowie die aus den Arrheniusauftragungen ermittelten Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Copolymerisationsparameter r_A und r_E für E-MMA und E-EMA wird in Abbildung 4.6 verdeutlicht. Die für 200°C für E-BMA ermittelten *r*-Werte sind zu Vergleichszwecken in die Arrheniusauftragungen miteingezeichnet. Für die Systeme E-MMA und E-EMA wurden durch nichtlineare Regression der *r*-*T*-Daten die Aktivierungsenergien E_A und die präexponentiellen Faktoren A berechnet, wobei die aus der JCI-Berechnung erhaltenen geschätzten Standardabweichungen der *r*-Werte als individuelle Fehler angewandt wurden.

	Ethen-Methylmethacrylat		Ethen-Ethylmethacrylat	
T∕°C	r _A	r _E	r _A	r _E
170	18.5 ± 1.0	0.044 ± 0.003	n. best	n. best
180	n. best.	n. best	19.5 ± 0.8	0.047 ± 0.003
200	13.3 ± 1.0	0.053 ± 0.003	13.4 ± 0.9	0.058 ± 0.003
220	n. best.	n.best.	10.3 ± 1.1	0.061 ± 0.003
240	6.4 ± 1.0	0.064 ± 0.004	n. best.	n. best.
$E_{\rm A}/{ m kJ\cdot mol}^{-1}$	$-25.5 \begin{array}{c} +3.1 \\ -3.1 \end{array}$	9.8 +2.3 -2.3	$-31.8 \begin{array}{c} +3.4 \\ -3.5 \end{array}$	12.5 +3.2 -2.9
Α	$1.86 \cdot 10^{-2}$	0.631	$4.23 \cdot 10^{-3}$	1.32
	Ethen-Butylmethacrylat		Ethen-Benzylmethacrylat	
T/°C	r _A	r _E	r _A	r _E
200	16.6 ± 1.3	0.058 ± 0.003	11.1 ± 2.5	0.038 ± 0.002

Tabelle 4.2: Copolymerisationsparameter r_E und r_A für Ethen-Methylmethacrylat-, Ethen-Ethylmethacrylat-, Ethen-Butylmethacrylat- und Ethen-Benzylmethacrylat-Copolymerisationen bei 2000 bar im CSTR. Die Zahlenwerte für die Aktivierungsenergie E_A und den präexponentiellen Faktor A beziehen sich auf die Gleichung ln $r = \ln A - (E_A/(R(T/K)))$. Als Unsicherheit in E_A ist die geschätzte Standardabweichung, wie sie aus der nichtlinearen $r_{E/A}$ -T-Anpassung erhalten wird, angegeben.

Die bei getrennter Auswertung der Datensätze ermittelten Aktivierungsenergien für $r_{\rm E}$ und $r_{\rm A}$ und präexponentiellen Faktoren sind in Tabelle 4.2 angegeben. Berücksichtigt man die Unsicherheit von ca. ± 3.5 kJ·mol⁻¹, können die Systeme bezüglich der Aktivierungsenergien nicht unterschieden werden. Aus Abbildung 4.6 ist ersichtlich, dass sich die Temperaturabhängigkeit sowohl der $r_{\rm A}$ - als auch der $r_{\rm E}$ -Werte von E-MMA und E-EMA sehr gut mit einer gemeinsamen Arrheniusgeraden beschreiben lässt, welche bei Berücksichtigung der Unsicherheit auch den jeweiligen Datenpunkt für E-BMA befriedigend wiedergibt. Aus dem gemeinsamen Ausgleich berechnet sich eine Aktivierungsenergie für $r_{\rm A}$ und $r_{\rm E}$ von -29.5 bzw. 10.3 kJ·mol⁻¹. Die dazugehörigen präexponentiellen Faktoren betragen 7.31·10⁻³ (für $r_{\rm A}$) und 0.743 (für $r_{\rm E}$).



Abbildung 4.6: Temperaturabhängigkeit der Copolymerisationsparameter r_E (a) und r_A (b) für Ethen-Methacrylat-Copolymerisationen bei 2000 bar im CSTR. Dargestellt sind Daten für die Systeme Ethen-Methylmethacrylat (E-MMA), Ethen-Ethylmethacrylat (E-EMA) und Ethen-Butylmethacrylat (E-BMA)). Die Arrheniusgeraden berücksichtigen den kombinierten Datensatz.

Es wird vorgeschlagen, für die Berechnung von *r*-Werten für die Ethen-Methacrylat-Copolymere E-MMA, E-EMA, E-BMA die Aktivierungsenergien und den präexponentiellen Faktor aus dem Ausgleich des kombinierten Datensatzes zu verwenden (s. Abschnitt 4.6).

Ergänzend sei erwähnt, dass der für das untersuchte funktionalisierte E-Methacrylat-System, E-BzMA erhaltene r_A -Wert auf dieser Ausgleichsgerade liegt. Der für E-BzMA bestimmte r_E -Wert liegt jedoch deutlich niedriger.

4.6 Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymerisationsparameter-Vergleich mit Literaturdaten

Aufgrund der z.T. hohen Unsicherheit der bestimmten Copolymerisationsparameter ist es vorteilhaft für einen Vergleich des Copolymerisationverhaltens der verschiedenen (Meth)-Acrylate untereinander und mit Literaturdaten zunächst die primären experimentellen Ergebnisse (F_{A} - f_{A} -Wertepaare) zu betrachten.

In Abbildung 4.7 werden in Form von Lewis-Mayo-Auftragungen die in dieser Arbeit für die Ethen-Acrylat-Systeme E-EA und E-PA sowie die für die Ethen-Methacrylat-Systeme E-MMA, E-EMA und E-BMA erhaltenen Ergebnisse für vier verschiedene Temperaturen (170, 200, 220 und 240°C) dargestellt. Zum Vergleich sind Literaturdaten für E-MA, E-BA, E-MMA und E-BMA mit eingezeichnet. In den Auftragungen ist der jeweils aus der Lewis-Mayo-Anpassung (s.o.) für das E-MMA-System erhaltene Fit als durchgezogene Linie gezeigt. Zur Verdeutlichung des Unterschieds zwischen Ethen-Acrylat- und Ethen-Meth-acrylat-Systemen sind die Fitkurven für das E-MA-System gestrichelt dargestellt.

Aus den Auftragungen für 170°C und 200°C ist zunächst ersichtlich, dass die Daten für die Systeme E-EA und E-PA untereinander nicht unterscheidbar sind und außerdem sehr gut mit den Literaturdaten für E-MA übereinstimmen. Weiterhin findet sich eine gute Übereinstimmung mit den als offene Quadrate gezeichneten Literaturdaten für E-BA. Für diese ist analog zu den E-EA- und E-PA-Wertepaaren - die Copolymerzusammensetzung ¹H-NMRspektroskopisch ermittelt worden. In Form kariert ausgefüllter Quadrate sind zum Vergleich Ergebnisse derselben E-BA-Copolymerisationsexperimente dargestellt, wobei hierbei jedoch die Bestimmung der Zusammensetzung anhand von ¹³C-NMR-Spektren ausgeführt wurde. Hier und auch in der Auftragung für 220°C zeigt sich, dass mit dieser Methode bei höherem Comonomergehalt der Copolymere niedrigere Werte für den BA-Gehalt im Copolymer ermittelt werden. Die deutliche Abweichung des jeweils höchsten Datenpunkt vom typischen Verlauf der Lewis-Mayo-Kurve deutet darauf hin, dass die ¹³C-NMR-Analyse für E-BA-Copolymere bei höheren Gehalten zu systematischen Abweichungen führt. In der Auftragung für 220°C wird für die Systeme E-EA und E-PA ebenso wie für E-EA bei 240°C im Vergleich zu den Literaturdaten für E-MA ein weniger steiler Verlauf der Copolymerzusammensetzung mit der Zusammensetzung der Comonomermischung beobachtet. Auch für das System E-BA wird bei beiden Temperaturen jeweils ein flacherer Verlauf beobachtet. Der Unterschied zum E-MA-System ist für E-BA etwas geringer. Die Abweichungen der verschiedenen E-Acrylat-Copolymersysteme voneinander sind unter Berücksichtigung der Unsicherheit der Daten jedoch nicht signifikant.

Vergleicht man das Copolymerisationsverhalten der verschiedenen Ethen-Methacrylat-Systeme miteinander, so ist aus der Auftragung für 200°C ersichtlich, dass für diese Systeme ebenfalls kein Unterschied durch die verschieden großen Esterseitenketten von E-MMA, E-EMA und E-BMA entsteht. Dies zeigt sich auch anhand des Graphen für 220°C. Aus diesem ist gut erkennbar, dass die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen experimentellen Daten für das System E-EMA sehr gut mit den Literaturdaten für E-BMA und E-MMA übereinstimmen.

Weiterhin machen die Auftragungen deutlich, dass bis zu einer Copolymerzusammensetzung von ca. 25 mol-% das Copolymerisationsverhalten der Ethen-Acrylat-Systeme nicht von dem der Ethen-Methacrylat-Systeme unterschieden werden kann. Zu größeren Werten für den (Meth)Acrylatgehalt der Copolymere ergeben sich bei 170 und 200°C allerdings deutliche Unterschiede. Der Verlauf der Copolymerzusammensetzung mit der Zusammensetzung der Comonomermischung ist für die Ethen-Methacrylatsysteme steiler. Bei den E-Methacrylat-Systemen wird im Vergleich zu den Ethen-Acrylat-Systemen bei gleicher Zusammensetzung der Comonomermischung während der Reaktion ein größerer Comonomeranteil ins Copolymer eingebaut. Der Unterschied zwischen beiden Copolymersystem-Familien nimmt mit der Temperatur ab. Während bei 170°C der Unterschied in der Copolymerzusammensetzung noch bis zu ca. 16 mol-% beträgt, finden sich bei 220°C (mit Ausnahme eines einzelnen Datenpunkts für E-BA) bereits keine signifikante Differenzen. Bei 240°C lässt sich praktisch kein Unterschied mehr feststellen, wobei anzumerken ist, dass für Ethen-Acrylat-Copolymere im Bereich hoher f_A -Werte keine experimentellen Daten vorhanden sind und nur vorausberechnete Copolymerzusammensetzungen (dargestellt durch die gestrichelte Linie) für die Gegenüberstellung zur Verfügung stehen.



Abbildung 4.7: Abhängigkeit des (Meth)Acrylatanteils im Copolymer F_A vom (Meth)Acrylatanteil in der Monomermischung f_A für Ethen-Copolymerisationen bei 2000 bar im CSTR mit verschiedenen (Meth)Acrylaten. Dargestellt sind Ergebnisse für 170, 200, 220 und 240°C. Die durchgezogene Linien zeigen die Anpassungen der E-MMA-Daten nach Gleichung 4.14. Die gestrichelte Linie entspricht dem Ergebnis der Anpassung für E-MA. Dargestellt sind Ergebnisse dieser Arbeit und Literaturdaten für E-MA [31, 20], für E-BA von [34, 33], für E-MMA [23] und für E-BMA [31].

In Abbildung 4.8 ist die Temperaturabhängigkeit der in der vorliegenden Arbeit erhaltenen *r*-Werte für die Systeme E-EA, E-PA, E-MMA, E-EMA und E-BMA im Vergleich zu den bisher verfügbaren Literaturdaten für Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymerisationen dargestellt. Der überwiegende Teil der Ergebnisse beruht auf Copolymerisationen im kontinuierlichen Rührkessel. Lediglich für die Literaturdaten von E-MMA und E-BMA fand ein ungerührter, kontinuierlich betriebener Kessel Anwendung.

Die blau dargestellten Symbole stehen für die r-Werte der Ethen-Acrylat-Systeme. Die Daten für Ethen-Methacrylat-Systeme sind als rot markierte Symbole gezeichnet, wobei die in dieser Arbeit erhaltenen Messwerte gefüllt und die Literaturdaten offen bzw. schraffiert dargestellt sind. Beim Vergleich der $r_{\rm E}$ -Werte (Abb. 4.8 a) wird deutlich, dass die Daten der bisher untersuchten E-(Meth)Acrylat-Systeme im gesamten untersuchten Temperaturbereich nur geringfügig voneinander abweichen. Es lässt sich weder ein signifikanter Unterschied zwischen den Werten für die Ethen-Methacrylat- und denen der Ethen-Acrylat-Systeme, noch ein Trend mit der Länge der Esteralkoholgruppe der (Meth)Acrylate feststellen. Es erscheint daher gerechtfertigt, die Temperaturabhängigkeit der r_E-Werte für alle Systeme mit einer gemeinsamen Arrheniusgerade zu beschreiben. Das Resultat dieses Vorgehens wird in Abbildung 4.8 a) in Form einer durchgezogenen, den kombinierten Datensatz berücksichtigenden Linie illustriert. Den größten Unterschied zu dieser Ausgleichsgerade weisen die r_E-Werten für E-MA und E-BMA von Dröge [31] auf. Zur Erklärung ist zu erwähnen, dass in der Studie von Dröge nur sehr wenig Copolymerproben in dem für den r_E-Wert sensitiven Bereich geringer (Meth)-Acrylatgehalte untersucht wurden. Es ist anzunehmen, dass die von Dröge bestimmten $r_{\rm E}$ -Werte im Vergleich zu denen von v. Boxtel, Müller und dieser Arbeit eine höhere Unsicherheit aufweisen.



Abbildung 4.8: Copolymerisationsparameter r_E (a) und r_A (b) für Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymerisationen bei 2000 bar. Dargestellt sind Daten für die Systeme E-EA, E-PA, E-MMA, E-EMA und E-BMA im Vergleich zu Literaturdaten für E-MA [31] und [20], für E-BA [34] und [33], für E-MMA [23] und für E-BMA [31].

In der Literatur wurde gezeigt, dass die Copolymerisationsparameter für einige Copolymersysteme wie Acrylnitril-Acrylat [35] und Styrol enthaltende Systeme [36] gut mit den Quotienten der Geschwindigkeitskoeffizienten der Addition von, mit den entsprechenden Kettenenden vergleichbaren, kleinen Radikalen und den jeweiligen Monomeren übereinstimmen. Dies begründet sich damit, dass das Kettenwachstum in der radikalischen Polymerisation ein chemisch kontrollierter Vorgang ist, sodass die zugehörige Aktivierungsenergie nicht wesentlich von der Größe des wachsenden Radikals abhängt. Der üblicherweise beobachtete Unterschied im präexponentiellen Faktor des Additiongeschwindigkeitskoeffizienten eines kleinen Radikalmoleküls im Vergleich zu demjenigen für ein polymeres Radikal wird durch die Verhältnisbildung bei der Berechnung des "Modell"-Copolymerisationsparameters kompensiert. Es ist zu erwähnen, dass für diese Ableitung die Gültigkeit des Terminalmodells angenommen wird. Für die Abschätzung von r_E -Werten für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Systeme müsste die Addition von primären Alkylradikalen an die Monomere Ethen und (Meth)Acrylat betrachtet werden. Da hierzu bislang aus der Literatur keine Daten bekannt sind, werden im Folgenden Werte für die Additionsreaktion von Methylradikalen verwendet. In Tabelle 4.3 sind die von Fischer und Radom [37] publizierten Aktivierungsenergien für die Addition des Methylradikals, des *t*-Bu-O-CO-CH₂-Radikals und des *t*-Bu-O-CO-C(CH₃)₂-Radikals an verschiedene Momomere (im Lösungsmittel Acetonitril) aufgelistet. Der kursiv dargestellte Wert für die Addition von *t*-Bu-O-CO-CH₂• an Ethen kann über eine Abschätzung erhalten werden [23].

System	$E_{\rm A}$ / kJ mol ⁻¹	
CH ₃ •	+ Ethen	28.2 ± 3
	+ MMA	16.0 ± 3
	+ MA	16.9 ± 3
<i>t</i> -Bu-O-CO-CH ₂ ●	+ Ethen	24.8 ± 3
	+ MA	15.6 ± 3
t-Bu-O-CO-C(CH ₃) ₂ •	+ Ethen	38.2 ± 4
	+ MMA	22.4 ± 3

Tabelle 4.3:Aktivierungsenergien für die Additionsreaktion des Methylradikals, des t-Bu-
O-CO-CH2-Radikals (tert-butoxycarbonylmethyl-) und des t-Bu-O-CO-
C(CH3)2-Radikals (2-tert-butoxycarbonyl-2-propyl-) mit verschiedenen Mo-
nomeren (im Lösungsmittel Acetonitril) aus Ref. [37].

Die abgeschätzten Aktivierungsenergien der *r*-Werte errechnen sich aus der Differenz der Aktivierungsenergie der Addition der "Homoaddition" zur derjenigen für die "Kreuz-addition":

$$E_{\rm A}(r_{\rm i}) = E_{\rm A}(k_{\rm p},{\rm ii}) - E_{\rm A}(k_{\rm p,ij})$$
 Gl. 4.30

Mit den Werten für die Additionsreaktion des Methylradikals an Ethen (28.2 kJ·mol⁻¹) und an Methylacrylat (16.9 kJ·mol⁻¹) bzw. an Methylmethacrylat (16.0 kJ·mol⁻¹) aus [37] erhält man mit Gleichung 4.30 eine Aktivierungsenergie für den Copolymerisationsparameter r_E der Ethen-Methylacrylat-Copolymerisation von $11.3 \pm 3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. für denjenigen der Ethen-Methylmethacrylat-Copolymerisation von $12.2 \pm 3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Diese Werte stimmen sehr gut mit der Aktivierungsenergie von $E_A = 10.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ überein, welche sich aus dem gemeinsamen Ausgleich der experimentellen Daten ergibt (vgl. Abbildung 4.8 a)). Anzumerken ist hierbei, dass die Abschätzungen aus den kinetischen Koeffizienten für kleine Radikale entsprechend den experimentellen Beobachtung keinen signifikanten Unterschied bezüglich der Temperaturabhängigkeit der r_E -Werte für MA und MMA vorhersagen.

Die Beurteilung der in Abbildung 4.8 b) dargestellten Temperaturabhängigkeit der r_A -Werte der verschiedenen Ethen-Copolymersysteme ist erheblich schwieriger als jene für r_E da die r_A -Werte eine wesentlich höhere Unsicherheit aufweisen. Dies verdeutlicht sich an den exemplarisch für die durchschnittliche Unsicherheit in 4.8 a) und b) eingezeichneten Fehlerbalken. Die Ursache für die Unsicherheit in r_A liegt primär darin, dass aus technischen Gründen (vgl. Abschnitt 4.5.1) Ethen-Copolymersysteme bisher nur in einem stark eingeschränkten f_A -Bereich untersucht wurden. Bei der Bestimmung der r_A -Werte ist jedoch gerade der nicht untersuchte, (meth)acrylatreiche Bereich der Comonomermischung derjenige mit der höchsten Sensitivität. Wie aus Abbildung 4.7 erkennbar, wurden nahezu alle Copolymerisationen bei einem (Meth)Acrylatanteil von weniger als 6 mol-% in der Comonomermischung durchgeführt. Entsprechend zeigt sich in Abbildung 4.8 b) eine deutliche Streuung der r_A -Werte für die verschiedenen Copolymersysteme.

Im Folgenden werden zunächst die Ethen-Acrylat-Systeme betrachtet. Für die aus verschiedenen Literaturquellen [20, 31] stammenden r_A -Werte des E-MA-Systems ergibt sich in guter Näherung eine lineare Temperaturabhängigkeit. Die Ergebnisse für die Ethen-Copolymere mit Acrylaten mit längerer Esterseitenkette stimmen bis etwa 200°C sehr gut mit den r-Werten für E-MA überein. Die r-Werte bei 220 und 240°C liegen für E-EA, E-PA geringfügig und für E-BA im Vergleich zu E-MA deutlich niedriger. Anhand der in Abbildung 4.7 aufgetragenen (primären) experimentellen Daten für die verschiedenen Ethen-Acrylat-Copolymersysteme, welche auch bei 220 und 240°C zumindest im untersuchten f_A -Bereich praktisch nicht unterschieden werden können, wird deutlich, dass die in den Arrheniusauftragungen (4.8 b) erkennbaren Abweichungen der verschiedenen Systeme wahrscheinlich allein aus der Ungenauigkeit der Bestimmungsmethode resultieren. Es sei erwähnt, dass eine Erklärung für die sich möglicherweise andeutende Abweichung der Copolymersysteme mit längerer Alkylestergruppe auf den bei Acrylat-Polymerisationen mit der Temperatur zunehmend auftretenden Verzweigungen [38] beruht. Es ist vorstellbar, dass die sich durch "Backbiting" und/oder Transfer auf das Polymer bildenden tertiären Radikale die Wachstumskinetik beeinflussen.

Die erwähnte Unsicherheit der erhaltenen r_A -Werte führt dazu, dass die Berechnung der Aktivierungsenergie aus einem gemeinsamen Ausgleich der Ergebnisse aller Ethen-Acrylatsysteme nur zu einer formalen Größe führt. Es wird vorgeschlagen, bei einem Ausgleich die Daten für E-BA aufgrund ihrer besonders großen, offensichtlich systematischen Abweichung bei einem gemeinsamen Ausgleich nicht zu berücksichtigen. Die unter dieser Voraussetzung erhaltene Ausgleichsgerade ist in Abbildung 4.8 b) als durchgezogene Linie eingezeichnet. Die zugehörige Aktivierungsenergie beträgt –15.0 kJ·mol⁻¹ (s.a. Abschnitt 4.5.1).

Möchte man aus kinetischen Daten für Additionsreaktionen kleiner Radikale - wie voranstehend für den $r_{\rm E}$ -Wert erläutert - einen "theoretischen" $r_{\rm A}$ -Wert bestimmen, so tritt das Problem auf, dass Werte für Reaktionen von (Meth)Acrylat-Radikalen mit Ethen bzw. mit (Meth)Acrylaten in der Literatur bisher nicht mitgeteilt wurden. Für das Methylacrylat-Radikal kann als Modellsubstanz in guter Näherung das "MEst"-Radikal (*tert*-butoxy-carbonylmethyl) verwendet werden. Die für die Addition des "MEst"-Radikal an MA bzw. Ethen ermittelte Aktivierungsenergie beträgt 15.6 kJ·mol⁻¹ bzw. 24.8 kJ·mol⁻¹ [37]. Für die Aktivierungsenergie von $r_{\rm A}$ der Ethen-Methylacrylat-Copolymerisation lässt sich somit ein Wert von -9.2 ± 4 kJ·mol⁻¹ errechnen. Dieser Wert stimmt innerhalb der Unsicherheit mit dem aus dem gemeinsamen Ausgleich der experimentellen $r_{\rm A}$ -Werte für E-MA, E-EA und E-PA erhaltenen Aktivierungsenergie von -15.0 ± 4 kJ·mol⁻¹ überein.

Beim Vergleich der in dieser Arbeit erhaltenen r_A -Werte für E-MMA (rot unterlegte Kreissymbole in Abbildung 4.8 b) mit Literaturdaten (rote, ungefüllte Kreissymbole) findet sich eine befriedigende Übereinstimmung. Es wurde in dieser Arbeit eine etwas größere Temperaturabhängigkeit der r_A -Werte (vgl. Abschnitt 4.5.2) bestimmt. Der für E-BMA ermittelte r_A -Wert weicht von den entsprechenden Literaturwerten geringfügig in Richtung

höherer Zahlenwerte ab. Unter Berücksichtigung der experimentellen Genauigkeit ist festzustellen, dass die Daten aller drei, in verschiedenen Arbeiten untersuchten, Ethen-Methacrylat-Systeme ineinander streuen und nicht unterschieden werden können. Somit kann für die Ethen-Methacrylat-Systeme analog zu den Beobachtungen bei den Ethen-Acrylat-Systemen keine Abhängigkeit der Temperaturabhängigkeit von der Größe des (Meth)Acrylat-Comonomers festgestellt werden. In Abbildung 4.8 b ist das Ergebnis eines gemeinsamen Ausgleich der bisher für Ethen-Methacrylat-Copolymerisationen erhaltenen r_A -Werte in Form einer durchgezogenen Linie dargestellt. Diese Gerade entspricht einer Aktivierungsenergie von $-25.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Aus der Auftragung wird ersichtlich, dass bei niedrigen Temperaturen signifikant höhere $\ln(r_A)$ -Werten für die Ethen-Methacrylat-Systeme gegenüber denen für E-Acrylat-Systeme beobachtet werden. Aufgrund der stärkeren Temperaturabhängigkeit der r_A -Werte der Ethen-Methacrylat-Systeme nimmt der Unterschied der beiden Copolymersystemfamilien mit der Temperatur ab. Analog der Erkenntnisse aus Abbildung 4.7 deutet es sich an, dass bei Temperaturen oberhalb von 250°C der Unterschied im Copolymerisationsverhalten von Ethen-Acrylat- und Ethen-Methacrylat-Systemen verschwindet.

Für eine Abschätzung der Aktivierungsenergie des r_A -Wertes für E-MMA kann das "TBCP"-Radikal (2-*tert*-butoxycarbonyl-2-propyl) als Modell-Substanz für das Methylmethacrylat-Radikal verwendet, da es mit diesem konstitutionell eng verwandt ist. Die Gültigkeit dieser Analogie wird durch die Tatsache gestützt, dass die Aktivierungsenergie der Addition von TBCP an MMA (22.4 kJ·mol⁻¹) [37] mit derjenigen des Homowachstumsschritt von MMA [39] perfekt übereinstimmt.

Für die Aktivierungsenergie der Addition von TBCP mit Ethen kann nach einer von Buback et al. [23] beschriebenen Abschätzung ein Wert von 38.2 kJ·mol⁻¹ angenommen werden. Mit der Aktivierungsenergie der Addition von TBCP an MMA von 22.4 kJ·mol⁻¹ berechnet sich damit für r_A für Ethen-Methylmethacrylat-Copolymerisationen eine Aktivierungsenergie von -15.8 kJ·mol⁻¹. Die weniger gute Übereinstimmung des abgeschätzten mit dem experimentellen Wert (-25.8 kJ·mol⁻¹) mag an der fehlenden Berücksichtigung des Einflusses von Effekten durch Druck bzw. Lösungsmittel liegen. Eine weitere möglicherweise Fehlerquelle besteht in der Verwendung eines lediglich abgeschätzten Werts für die Aktivierungsenergie der Addition von TBCP an Ethen nach [23]. Unter Anwendung des in dieser Arbeit erhaltenen experimentellen E_A -Werts für r_A sollte ein (sozusagen zurückberechneter), angesichts der starken elektronischen und sterischen Stabilisierung des MMA-Radikals realistischer Wert von 48.2 kJ·mol⁻¹ für die Aktivierungsenergie der Addition von TBCP an Ethen zu erwarten sein. Zusammenfassend lassen sich aus den Ergebnissen dieser Arbeit und bisher mitgeteilten Literaturdaten folgende Erkenntnisse über die Copolymerisationskinetik von Ethen-(Meth)-Acrylat-Systemen festhalten:

- 1.) Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymerisationen im Temperaturintervall von 150 290°C sind gekennzeichnet durch r_A -Werte größer als 1 und r_E -Werte erheblich kleiner als 1.
- 2.) Die $r_{\rm E}$ -Werte und ihre Temperaturabhängigkeit sind für alle bisher untersuchten Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymerisationen innerhalb der erzielbaren Genauigkeit der Bestimmungsmethode identisch. Die mittlere Aktivierungsenergie von $r_{\rm E}$ für die Systeme E-MA, E-EA, E-PA, E-BA, E-MMA, E-EMA, E-BMA beträgt 10 kJ·mol⁻¹. Der zugehörige präexponentielle Faktor hat einen Wert von 0.649.
- 3.) Die Aktivierungsenergie der $r_{\rm E}$ -Werte lässt sich aus Literaturdaten zur Aktivierungsenergie der Additionsreaktion des Methylradikals an Ethen und an die Monomere Methylacrylat (MA) und Methylmethacrylat (MMA) in guter Genauigkeit vorausberechnen. (11.3 ± 3 kJ·mol⁻¹)
- 4.) Die Aktivierungsenergie für r_A ist innerhalb der Ethen-Acrylat-Copolymerfamilie (E-MA, E-EA, E-PA und E-BA) unter Berücksichtigung der Unsicherheit ununterscheidbar. Die mittlere Aktivierungsenergie beträgt $-15.0 \pm 4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 5.) Die r_A -Werte der Ethen-Methacrylat-Systeme sind bei Temperaturen kleiner als 250°C signifkant höher als die der Ethen-Acrylat-Systeme. Die Temperaturabhängigkeit der r_A -Werte der Ethen-Methacrylat-Systeme ist erheblich stärker als die der Ethen-Acrylat-Systeme.
- 6.) Die r_A -Werte und ihre Temperaturabhängigkeit sind für die untersuchten Ethen-Methacrylat-Systeme (E-MMA, E-EMA und E-BMA) innerhalb der erreichbaren Genauigkeit identisch.

4.7 Literatur Kapitel 4

- [1] G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3rd ed., John Wiley & Sons (1991)
- [2] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel (1993)
- [3] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Hüthig&Wepf Verlag, Heidelberg (1990)
- [4] L.Wittkowski, *Dissertation*, Göttingen (1998)
- [5] P. Becker, M. Buback, J. Sandmann, *Macromol. Chem. Phys.* 203 (2002) 2113
- [6] F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. AM. Chem. Soc. 66 (1944) 1954
- [7] T. Alfrey, Jr., G. Goldfinger, J. Chem. Phys. 12 (1944) 205
- [8] E. Merz, T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Polym. Sci. 1 (1946) 75
- [9] T. Fukuda, Y. D.-Ma, H. Inagaki, Macromolecules 18 (1985) 26
- [10] D. J. T. Hill, H. O'Donell, P. W. O'Sullivan, *Macromolecules* 15 (1982) 960
- [11] O. F. Olaj, I. Bitai, F. Hinkelmann, Makromol. Chem. 188 (1987)1689
- [12] T. P. Davis, in : Polym. Sci. Part A : Polym. Chem. Vol. 39, John Wiley & Sons (2001) 597
- [13] M. Buback, A. Feldermann, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules*, 34 (2001) 5439
- [14] T. Fukuda, Y.-D. Ma, K. Kubo, H. Inagaki, *Macromolecules* 24 (1991) 370
- [15] Y. D. Ma, P. S. Kubo, T. Fukuda, *Macromolecules* 26 (1993) 6766
- [16] T. P. Davis, K. F. O'Driscoll, M. C. Piton, M. A. Winnik, *Polym. Int.* 24 (1991) 65
- [17] S. Beuermann, D. A. Paquet Jr. J. H. McMinn, R. A. Hutchinson, *Macromolecules* 29 (1996) 4206
- [18] M Busch, A. Wahl, Macromol. Theory Simul. 7 (1998) 217
- [19] J. L. Koenig, "Chemical microstructure of Polymer Chains", John Wiley & Sons, New York 1980
- [20] H. C. M. v. Boxtel, *Dissertation*, Göttingen (2000)
- [21] S. Bywater, Trans. Faradey Soc. 51 (1955) 1267
- [22] R. A. Hutchinson, S. Beuermann, D. A. Paquet Jr., J. H. McMinn, *Macromolecules* 30 (1997) 3490

- [23] M. Buback, H. Dietzsch, *Macromol. Chem. Phys.* 7, (2001)1173
- [24] T. Fukuda, K. Kubo, Y.-D. Ma, Prog. Polym. Sci. 17 (1992)
- [25] T. Fukuda, Y.-D. Ma, H. Iagaki, *Polym. J.* 14 (1982) 705
- [26] J. Barton, E. Borsig, *Complexes in Free Radical Chemistry*, Elsevier Amsterdam (1998)
- [27] H. J. Harwood, Makromol. Chem., Macromol. Symp. 10/11 (1987) 331
- [28] M. Coote, P. Davis in: *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley& Sons (2002)
- [29] A. M. van Herk, J. Chem. Edu. 72 (1995) 138
- [30] D. W. Behnken, J. Polym. Sci. Part A 2 (1964) 645
- [31] T. Dröge, *Dissertation*, Göttingen (1997)
- [32] M. Dube, R.A. Sanayei, K. F. Driscoll, P. M. Reilly, J. Polym.Sci.: Part A: Polym. Chem. 29 (1991) 703
- [33] F.-O. Mähling, *Dissertation*, Göttingen (1995)
- [34] M. Müller, *Diplomarbeit*, Göttingen (2001)
- [35] J. Q.Wu. I. Beranek, H. Fischer, Helv. Chim. Acta (1995) 78 194
- [36] M. Walbiner, J. Q. Wu, H. Fischer, Helv. Chim. Acta (1995) 78 910
- [37] H. Fischer, L. Radom, Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 1340
- [38] C. Plessis, G. Arzamendi, J. M. Alberdi, A. M. van Herk, J. R. Leiza, J. M. Asua, *Macromol. Rapid Commun.* **24** (2003) 173
- [39] S. Beuermann, M. Buback, T. P. Davis, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, O. F. Olaj, G. T. Russell, J. Schweer, A. M. van Herk. *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 1545
5. Untersuchungen zum Entmischungsverhalten

5.1 Entmischungsverhalten von Polymer-Solvens-Systemen -Phänomenologie

In diesem Abschnitt werden die zum Verständnis der Arbeit benötigten theoretischen Grundlagen zum Entmischungsverhalten von Polymeren in überkritischen Fluiden erläutert. Zunächst wird in Abschnitt 5.1.1 auf generelle Aspekte von Phasendiagrammen binärer Mischungen eingegangen. In Abschnitt 5.1.2 werden die phänomenologischen Besonderheiten von Mischungen aus Polymer und Lösungsmitteln behandelt. Ausführliche Darstellungen der Theorie der Thermodynamik von Polymer-Solvens-Systemen finden sich in [1, 2, 3].

5.1.1 Phasendiagramme binärer Mischungen

Die Beschreibung des Phasenverhaltens (quasi)binärer Mischungen erfordert eine (wenigstens) dreidimensionale Darstellung der Abhängigkeit des Drucks (p) von der Temperatur (T) und vom Stoffmengenanteil (x) einer Komponente. Zusätzlich können Abhängigkeiten von der mittleren Polymermolmasse, der Molmassenverteilung und von mikrostrukturellen Charakteristika der Polymere betrachtet werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Messungen des Phasenverhaltens bei konstantem Stoffmengenanteil von Polymer und Solvens durchgeführt. Daher werden im folgenden lediglich zweidimensionale p vs. T-Projektionen der Raumdarstellung behandelt. Detaillierte Beschreibungen und Klassifizierungen von Phasendiagrammen von Polymer-Solvens-Systemen finden sich in der Literatur bei McHugh [2], Scott [3] und Chen und Radosz [4].

In Abbildung 5.1 wird in Diagramm a) ein generalisiertes Phasendiagramm vom Typ III [2] einer binären Mischung niedermolekularer Stoffe gezeigt. Die durchgezogenen, unbezeichneten Linien stellen jeweils die Dampfdruckkurven der Komponenten dar. Die Kurven enden in den kritischen Punkten C_1 und C_2 . Komponente 1 ist die flüchtigere der beiden. Die gestrichelt gezeichnete, steile Kurve bei niedriger Temperatur trennt den Bereich in dem die beiden Komponenten als nicht mischbare Flüssigkeiten vorliegen (LL) vom homogenen Bereich (Fluid) ab. Diese Linie wird als *upper-critical-solution-temperature curve* (UCST) bezeichnet. Die sehr geringe Druckabhängigkeit des LL-Fluid-Übergangs entlang dieser Linie beruht darauf, dass die betrachteten Phasen als wenig kompressible Flüssigkeiten

vorliegen. Zu geringeren Drücken trifft die UCST-Kurve auf eine mit LLV bezeichnete Linie. Unterhalb dieser liegt das System in Form zweier Flüssigkeiten und einer Dampfphase vor. Eine zweite gestrichelt dargestellte Linie beginnt bei C_2 und endet auf einer weiteren LLV-Linie.



Abbildung 5.1: Schematische p/T-Diagramme von (quasi)binären Mischungen aus: a) niedermolekularen Stoffen mit Typ III-Verhalten, b) Polymer und Lösungsmittel mit Typ III-Verhalten, c) niedermolekularen Stoffen mit Typ IV-Verhalten, d) Polymer-Fluid mit Typ IV-Verhalten.

Die gestrichelte Linie ist die Grenze zwischen dem Bereich der homogenen Mischung (Fluid) und dem Bereich der Koexistenz einer flüssigen und einer Dampfphase (LV). Diese beiden Phasen besitzen in der Nähe des kritischen Punktes C₁ flüssigkeitsähnliche Dichten. Daher führt ein Anstieg der Temperatur bei konstantem Druck in diesem Bereich quasi zu einem Zerfall der homogenen Phase in zwei koexistierende flüssige Phasen. Experimentell wird dabei entlang der als *lower-critical-solution-temperature curve* (LCST) bezeichneten Grenzlinie eine Eintrübung beobachtet.

Das entsprechende Phasendiagramm vom Typ III für Mischungen aus Polymer und Solvens ist in Abbildung 5.1 mit b) gekennzeichnet. Es wird deutlich, dass nur ein Ausschnitt des Diagramms a) aus dem Bereich geringer Temperaturen dargestellt ist. Dies liegt daran, dass sich das Polymere weit unterhalb der zu erwartenden kritischen Temperatur zersetzt. Weiterhin ist der Dampfdruck des Polymeren vernachlässigbar gering. Die LLV-Linien aus Diagramm a) (Übergang zur Koexistenz von drei Phasen) fallen für Polymerlösungen mit der Dampfdruckkurve des Lösungsmittels zusammen und bilden die durchgezogene LLV-Linie. Unterhalb dieser Linie existiert in einem weiten Temperaturbereich ein Zweiphasengebiet (LV) aus Dampf und Flüssigkeit. Die gestrichelt gezeichnete UCST- und LCST-Linie trennen jeweils den homogenen Bereich (Fluid) von den aus zwei flüssigen Phasen bestehenden Bereichen (L+L) ab. Die beiden Linien stellen entgegengesetzte Phasengrenzlinien dar. Im Falle der UCST-Linie führt eine isobare Temperaturabsenkung zur Zweiphasigkeit, im Falle der LCST-Linie zur Einphasigkeit.

Für binäre Mischungen bestimmter niedermolekularer Stoffe wird z.T. ein von Diagramm a) abweichendes Phasenverhalten beobachtet. Dieses Typ IV [2] genannte Verhalten ist in Diagramm c) dargestellt. Anstelle der UCST-Kurve und der weiteren, das homogene Gebiet abgrenzenden, Kurve (siehe Diagramm a)) wird nur eine kritischen Entmischungskurve beobachtet. Diese weist oft, wie in c) dargestellt, ein Druckminimum auf.

Diagramm d) zeigt das entsprechende Typ IV-Verhalten von Polymer-Solvens-Mischungen. Für diese Systeme findet man ebenfalls nur eine kritische Entmischungs- auch als U-LCSTbezeichnete Kurve [4], welche aus der Überlagerung der UCST-, LCST- und LLV-Kurve resultiert. Typischerweise zeigen alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Solvens-Polymer-Mischungen ein derartiges Verhalten. Der Phasenübergang an dieser Grenzlinie findet ähnlich demjenigen an der UCST-Linie statt. Bei isobarer Absenkung der Temperatur tritt ebenso wie bei isothermer Absenkung des Drucks ein Zerfall der homogenen Fluidphase in eine polymerreiche, schwere Gelphase und eine polymerarme, leichte Solphase ein.

5.1.2 Phasenverhalten von Mischungen aus Polymer und Solvens

Eine Mischung aus einem Polymeren und einer niedermolekularen Komponente stellt im strengen Sinne kein binäres sondern ein multinäres System dar. Die Ursache dafür ist, dass Polymere in der Regel nicht aus einem einheitlichen Stoff bestehen, sondern polydispers d.h. aus einer Mischung verschieden großer, homologer Kettenmoleküle aufgebaut sind.

Erwähnenswert ist, dass bei vielen Polymeren neben der Polydispersität bezüglich der Kettenlänge weitere, die Mikrostruktur betreffende Eigenschaften, wie z.B. die Häufigkeiten von Verzweigungen, an der Polymerkette polydispers verteilt vorliegen. Copolymere können zudem eine Verteilung bezüglich der Häufigkeit der Comonomeranteile in verschiedenen Polymermolekülen aufweisen. Wenn die Anteile der verschiedenen Comonomerbausteine in allen Molekülen identisch sind, spricht man von einem chemisch einheitlichen Copolymeren.

Die Ursache für den oft komplexen Aufbau der Mikrostruktur von Polymeren liegt in der Vielzahl der während der Synthese zumeist parallel ablaufenden Reaktionen wie z.B.: das Kettenwachstum, der Transfer der radikalischen Funktion auf das Monomer bzw. das Polymer und die sogenannten Backbiting- [5], Scission- und Terminierungsreaktionen.

Im Folgenden wird lediglich die Polydispersität bezüglich der Kettenlänge berücksichtigt. Die chemisch-physikalischen Eigenschaften eines einzelnen Polymermoleküls ändern sich nur geringfügig und kontinuierlich mit der Kettenlänge. Da sich darüber hinaus die makroskopischen Eigenschaften eines Polymeren aus einem Mittel über alle Spezies ergeben, kann die Polymerkomponente einer Mischung dennoch näherungsweise als einheitlicher Stoff betrachtet werden. Man bezeichnet daher Mischungen aus einem Polymer und einem niedermolekularen Reinstoff auch als pseudo- oder quasibinär.

Unter dieser Vereinfachung ist es möglich die Phasengleichgewichte von Polymer-Lösungsmittel-Systemen in üblicherweise für binäre Mischungen verwendeten Diagrammtypen darzustellen. Als Polymerkonzentration wird dazu die Summe aller Polymerkomponenten aufgefasst, ungeachtet ihrer Kettenlänge. Trägt man das Entmischungsverhalten von Polymerlösungen in einem klassischen *T-x*-Diagramm auf, so kann dabei keine Information über die in den einzelnen Phasen vorhandenen Molmassenverteilungen dargestellt werden. Mittels der Konstruktion von sogenannten Schattenkurven (s.u.) wird dies ermöglicht.

In der Regel beeinflusst die Polydispersität das Entmischungsverhalten von Polymer-Lösungsmittel-Systemen. Die Gleichgewichtsphasen zu einem Druck und einer Temperatur können bei gegebener Ausgangsverteilung des Polymers verschiedene Konzentrationen aufweisen. Dies führt dazu, dass mehr als eine Entmischungsgrenzkurve existiert. In Abbildung 5.2 ist schematisch ein generalisiertes *T-x*-Diagramm einer Mischung aus Polymer und Lösungsmittel dargestellt.



Gewichtsbruch Polymer

Abbildung 5.2: Temperatur-Gewichtsbruch-Diagramm für ein generalisiertes quasibinäres System bestehend aus einer Mischung eines polydispersen Polymers und eines Lösungsmittels.

Hierbei stehen Punkte auf der Trübungskurve (durchgezogene Linie) jeweils mit Punkten auf der Schattenkurve (gestrichelte Linie) im Gleichgewicht. Gelangt man z.B. bei gegebenen Polymergewichtsbruch durch Absenken der Temperatur aus dem homogenen Gebiet bis zur Trübungskurve, so entsteht in diesem Augenblick gerade das erste Tröpfchen einer zweiten Phase der Schattenkurve. Die Trübungsphase ist durch den Ausfall einer infinitesimalen Menge noch nicht beeinflusst, d.h. es liegt in allen Trübungspunkten gerade die Ausgangsverteilung des Polymers vor. In der Schattenphase hingegen liegt eine von der Ausgangsphase verschiedene Verteilung vor. Ist die ausfallende Phase eine polymerreiche Phase, so reichern sich in dieser im Normalfall bevorzugt längere Polymerketten an. In einer polymerarmen Phase liegen vor allem kürzere Ketten vor. Im kritischen Punkt der Lösung, welcher in quasibinären Diagrammen nicht im Extremum der Trübungskurve liegt, werden wie üblich - zwei Phasen identisch.

Ergänzend soll erwähnt werden, dass die geschilderten Besonderheiten des Entmischungsverhalten von Polymerlösungen vielfach Anwendungen in der Polymeranalytik finden. Ein Beispiel ist die fraktionierende Fällung von Polymeren nach Molmasse und Verzweigungsgrad (TREF-Technik) [6].

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum Entmischungsverhalten von Polymeren in überkritischen Fluiden konzentrieren sich auf die Bestimmung von

Trübungskurven. Die experimentelle Bestimmung von Schattenkurven für Hochdruckphasengleichgewichte ist aufgrund der Schwierigkeit, Proben aus den koexistierenden Phasen zu nehmen, ohne das Gleichgewichts zu stören, außerordentlich aufwändig [9, 11].

5.2 Bestimmung von Trübungsdrücken

Die zuvor erläuterten, kritischen Entmischungskurven in den Phasendiagrammen stellen die Grenzlinien zwischen dem homogenen und dem zweiphasigen Zustandsgebiet dar. Während des Zerfalls der homogenen Phase in zwei zunächst fein verteilte koexistierende Phasen wird die ehemals transparente Mischung undurchsichtig. Die Linien werden daher auch als Trübungskurven bezeichnet.

Die Phasengrenzen bei Polymer-Solvens-Systemen sind aufgrund der Polydispersität (s.o.) im Unterschied zu Mischungen aus niedermolekularen Stoffen nicht scharf definiert. Für Polymerlösungen wird im Bereich der Phasengrenze experimentell, z.B. im Falle einer U-LCST bei zunehmender isothermer Druckabsenkung, eine fortlaufende Eintrübung beobachtet.

Die experimentelle Bestimmung von Trübungspunkten von Polymer-Solvens-Systemen erfolgt üblicherweise durch visuelle Beobachtung der untersuchten Mischung in einer optischen Hochdruckzelle während einer Variation des Drucks oder der Temperatur. Um die Lage einer derartigen Phasengrenze reproduzierbar bestimmen zu können, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, Trübungspunkte allgemein als diejenigen Punkte zu definieren, bei denen 90 % des eingestrahlten Lichts absorbiert werden [7, 8]. Als Trübungspunkt wird in der Regel diejenige Situation definiert, bei der Einbauten in der Messzelle, wie z.B. der Rührer, gerade nicht mehr erkannt werden können. Trübungspunkte können neben der visuellen Methode auch durch die Messung der Abschwächung von Laserlicht bestimmt werden, welche beim Durchgang durch eine Mischung mit zunehmender Eintrübung durch Streuung einsetzt [8].

Der Vorgang der zunehmenden Eintrübung wird in Abbildung 5.3 anhand einer schematischen Trübungskurve (U-LCST) verdeutlicht. Die zur Dokumentation eines Trübungsdruckexperiments an einer Mischung aus Ethen und einem Ethen-Copolymer aufgenommenen und anschließend digitalisierten Videobilder sind zur Illustration der typischen Beobachtungen während einer Messung zugeordnet. Es handelt sich um Endoskopaufnahmen des Innenraums der verwendeten Hochdruckzelle bei langsamer isothermer Absenkung des Drucks. Im unteren Teil der Bilder finden sich eingespiegelt die zuge-

hörigen Druck- (rote Ziffern) und Temperaturmesswerte (grüne Ziffern). Auf dem obersten Bild ist die Mischung vollständig homogen und transparent. In der Bildmitte sieht man die hell erleuchtete Stirnseite des Gleitkolbens (siehe Abschnitt 3.3.2) und unten im Bild den Rührstab. Eine isotherme Druckabsenkung führt, wie auf dem zweiten Bild von oben erkennbar, zum Auftreten einer ersten Eintrübung.



Abbildung 5.3: Schematische U-LCST-Phasengrenze (Trübungsdruckkurve) eines Polymer-Solvens-Systems in einem p,T-Diagramm mit digitalisierten Videobildern einer Ethen / Polymer-Mischung während isothermer Druckabsenkung. Von oben nach unten: 1) vollständig homogene Mischung, 2) erste Eintrübung bei etwa 2 bar oberhalb des Trübungspunkts, 3) Trübungspunkt, 4) vollständig undurchsichtige Mischung.

Der Rand des Gleitkolbens ist deutlich und der Rührstab ist gerade noch zu erkennen. Eine weitere Absenkung um 2 bar führt zum Trübungspunkt (vorletztes Bild). Der Rand des Kolbens und der Rührstab sind gerade nicht mehr zu sehen. Bei weiterer Reduzierung des Drucks ergibt sich schließlich eine vollständig undurchsichtige Mischung (s. unterstes Bild).

Es sei angemerkt, dass der helle Fleck in der Mitte der Abbildungen durch Reflexion des ein-gestrahlten Lichts am Fenster der Zelle hervorgerufen wird.

5.3 Validierung der experimentellen Methode zur Messung von Trübungsdrücken

In diesem Abschnitt wird die für die Trübungsdruckmessungen verwendete experimentelle Methode daraufhin überprüft, inwieweit die Ergebnisse neben dem zentralen Einfluss durch die Zusammensetzung der untersuchten Polymere von weiteren Faktoren abhängig sind. Es wird - besonders auch in Hinblick auf eine nachfolgende Modellierung der Messdaten detailliert auf mögliche systematische Fehler aufgrund unvollständiger Stabilität der Mischungen eingegangen. Außerdem wird die Beeinflussung der Messdaten durch die Verwendung von Inhibitor und durch die Polymerkonzentration diskutiert.

5.3.1 Stabilität von Mischungen aus fluidem Ethen und Polymeren

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme sind potentiell reaktiv, so dass neben der Prüfung der Reproduzierbarkeit untersucht werden muss, ob eine Zeitabhängigkeit der gemessenen Trübungsdrücke vorliegt. Dies kann besonders gut getestet werden, indem die Messungen bei aufsteigender und absteigender Temperatur durchgeführt werden. Es sei daran erinnert, dass die bei den Trübungspunktmessungen herrschenden Bedingungen von Druck, Temperatur sowie Polymer- und Monomer-Konzentration nahe denen bei der Polymersynthese liegen. Durch die Verwendung eines Inhibitors (D*t*BMP) und durch den Ausschluss von Initiatoren und initiierenden Verunreinigungen können chemische Umsetzungen verhindert werden.

Es wurden alle im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Trübungsdruckkurven, um die chemische Reaktion begünstigende, thermische Belastung der Proben möglichst gering zu halten, bei aufsteigender Temperatur gemessen. Zum Ende jeder Messung wurden stichprobenartig mehrere Bedingungen bei absteigender Temperatur erneut gemessen. Dabei konnten die Trübungsdruckdaten innerhalb des jeweiligen Experiments bestätigt werden.

Zur Kontrolle der grundsätzlichen Reproduzierbarkeit der Trübungsdruckmessungen wurden ausgewählte Polymerproben in unabhängigen Experimenten wiederholt vermessen. In Abbildung 5.4 sind die Ergebnisse am Beispiel der Trübungsdruckkurven von Polypropylacrylat und einem Ethen-Ethylmetharylat-Copolymer ($E_{81.0}EMA_{19.0}$) illustriert. Die für das jeweilige System an verschiedenen Tagen erhaltenen Trübungsdrücke lassen sich

unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit (vgl. Abschnitt 3.4) nicht unterscheiden. Mit aufgeführt in Abbildung 5.4 sind die Ergebnisse zweier Messungen an einem E-BzMA-Copolymer (E_{96.7}BzMA_{3.3}). Für diese Probe wurde, um die Langzeitstabilität der Ethen-Copolymer-Mischungen zu kontrollieren, die Mischung nach Aufnahme der ersten Messreihe 5 Stunden unter Messbedingungen (1500 bar, 240 °C) belassen, bevor eine weitere Messreihe durchgeführt wurde.



Abbildung 5.4: Trübungsdruckkurven von E_{96.7}BzMA_{3.33} vor und nach 5 h Lagerung unter Messbedingungen. Ergebnisse wiederholt ausgeführter Trübungsdruckmessungen an Ethen-Polypropylacrylat und Ethen-E-EMA-Mischungen.

Die Dauer des Experiments wurde somit mehr als verdoppelt. Die Gesamtmesszeit betrug 9 h. Die Copolymere werden so einer wesentlich höheren thermischen Belastung ausgesetzt als während eines Standardexperiments. Die offensichtlich sehr gute Übereinstimmung der Trübungsdrücke auch nach mehrstündiger Lagerung der potentiell reaktiven Mischung macht die hervorragende Reproduzierbarkeit der verwandten Messmethode deutlich.

Reproduzierbare Ergebnisse schließen jedoch nicht grundsätzlich aus, dass dennoch chemische Reaktionen während der Messungen ablaufen. So ist denkbar, dass eventuelle Umsetzungen bei jedem Experiment in gleichem Ausmaß stattfinden oder auch, dass diese Reaktionen den Trübungsdruck nicht signifikant beeinflussen. Ein möglicher Vorgang ist zum einen ein Aufpolymerisieren von Ethen auf das Copolymer zum anderen das Entstehen von Polyethylen. Weiterhin können eventuell ablaufende Depropagationsreaktionen die Messungen beeinflussen.

In der Literatur finden sich Hinweise, dass die Stabilisierung von Ethen-Copolymer-Systemen problematisch ist. So berichtet Müller [9] von Polymerisationen bei Trübungsdruckmessungen an Mischungen aus Ethen und Ethen-Methylacrylat-Copolymeren. Die Menge des während der Experimente entstandenen Polyethylens erwies sich als abhängig von der Reinheit des verwendeten Ethens und von Inhibitortyp und -menge [10]. Es gelang dem Autor jedoch nicht, die Polymerisation vollständig zu unterdrücken. Wind [11] beobachtete eine zunehmende Rot/Braunverfärbung der von ihm untersuchten Ethen / Ethen-Acrylsäure-Copolymer-Mischungen bei hohen Temperaturen und ein Abfallen der Trübungsdrücke nach sehr langen Standzeiten (48 Stunden bei 200 °C). Dies führt Wind auf Zersetzungsreaktionen zurück. In der vorliegenden Arbeit wurde daher besondere Sorgfalt darauf verwandt, sicherzustellen, dass die ausgeführten Trübungspunktmessungen rein thermodynamische Experimente an durchweg stabilen Mischungen sind. Hierzu wurde die Mehrzahl der Polymere vor und nach jedem Experiment untersucht. Mögliche Depropagationsreaktionen sollten zu niedrigeren Molmassen, das Aufpolymerisieren von Polyethylen zu einem geringerem (Meth)Acrylatgehalt der Proben führen. Werden beide Größen überprüft, lassen sich alle eventuellen Kombinationen unerwünschter Nebenreaktionen feststellen. Selbst das Aufpolymerisieren von Polyethylen bei gleichzeitiger Depropagation unter Erhalt der Molmassenverteilung würde durch die veränderte Zusammensetzung detektierbar. Entsprechend kann die Inhibierung bei einer Trübungsdruckmessung nur dann als gelungen betrachtet werden, wenn Molekulargewichtsverteilung und Copolymerzusammensetzung während des Experiments unverändert bleiben.

In Abbildung 5.5 werden exemplarisch Molekulargewichtsverteilungen von Proben der Copolymersysteme E-EA, E-PA, E-MMA und E-EMA gezeigt. Dargestellt sind die Verteilungen der Proben jeweils vor und nach einem Trübungspunktexperiment.



Abbildung 5.5: Molmassenverteilung verschiedener Ethen-Copolymere vor und nach Trübungsdruckmessungen (durchgezogene bzw. unterbrochene Linien).

Für alle Copolymersysteme wird eine sehr gute Übereinstimmung der beiden jeweils erhaltenen Verteilungen deutlich. Es werden keine Hinweise auf Polymerisations- bzw. Depropagationsvorgänge während der Trübungspunktexperimente gefunden.

Die (Meth)Acrylatgehalte der E-MMA-Copolymere wurden mit der in Abschnitt 3.2.4 vorgestellten IR / ¹H-NMR-Korrelation untersucht. Dazu wurden von den Copolymeren vor und nach den Trübungsdruckmessungen NIR/IR-Filmspektren aufgenommmen und diese miteinander verglichen. Abbildung 5.6 zeigt beispielhaft zwei IR-Spektren von $E_{74.1}MMA_{25.9}$ -Proben, wobei nur eine zuvor dem Trübungspunktexperiment unterworfen worden war (Spektrum mit unterbrochener Linie dargestellt). Die Intensitäten im zur Gehaltsbestimmung ausgewerteten Carbonyl- und CH-Bereich (um 3450 bzw. 2500 cm⁻¹) sind identisch und ergeben unter Verwendung der Korrelation gleiche Methacrylatgehalte (siehe Abschnitt 3.2.4).

Auffällig ist allerdings die im post experimentellen Spektrum auftretende Absorbanz zwischen 3500 und 3700 cm⁻¹, welche im Spektrum der Ausgangsprobe nicht vorhanden ist. Diese bei allen untersuchten Copolymeren auftretende Absorbanz ist nicht auf chemische Veränderungen, sondern auf den Inhibitor (D*t*BMP) zurückzuführen, der nach den Trübungsdruckexperimenten in den Proben verbleibt.



Abbildung 5.6: IR/NIR-Absorptionsspektren eines Polymeren vor und nach einem Trübungspunktexperiment.

Um dies zu belegen wurden Proben eines Copolymers mit unterschiedlichem Inhibitorgehalt hergestellt. Hierzu wurde Copolymer und eine entsprechende Menge Inhibitor in Tetrahydrofuran gelöst und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. In Abbildung 5.7 sind IR/NIR-Absorptionsspektren von zwei dieser Proben sowie die der entsprechenden Ausgangs- und post-experimentellen Probe dargestellt. Die Zunahme der fraglichen Bande mit steigendem Gehalt an physikalisch gelöstem Inhibitor ist klar erkennbar. Diese Bande ist OH-Streckschwingungen zuzuordnen, welche bekanntermaßen hohe Molarabsorptivitäten aufweisen. Die Intensität im wenig strukturierten CH-Schwingungsbereich des Polymers ändert sich hingegen durch die CH-Gruppen des Inhibitormoleküls nicht merklich.

Es sei angemerkt, dass die Intensität der Banden um 3600 cm⁻¹ für die post-experimentelle und die Probe mit 10 Gew.% Inhibitor fast identisch ist, weil dies nahezu der tatsächlichen Einwaage an Polymer und Inhibitor entspricht (siehe Abschnitt 4.3.3). Dies zeigt weiterhin, dass durch das Spülen mit Ethen der mit Polymer und Inhibitor beschickten Zelle vor dem Experiment praktisch kein Inhibitor aus der Messzelle ausgetragen wird.



Abbildung 5.7: IR/NIR-Absorptionsspektren von $E_{83,1}MMA_{16,9}$ bei Anwesenheit unterschiedlicher Inhibitorkonzentrationen

Zusätzlich zu den vorgestellten Polymer-Charakterisierungen wurden stichprobenartig auch Elementaranalyse und ¹H-NMR-Spektroskopie zur Analyse von Proben vor und nach dem thermodynamischen Experiment eingesetzt. Auch diese Techniken zeigten keine Hinweise auf Veränderungen an den Polymerproben.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass anhand der unter Anwendung verschiedener Analysetechniken ausgeführten, sorgfältigen Untersuchungen der Polymere vor und nach den Trübungsdruckexperimenten keine chemischen Veränderungen durch die Trübungsdruckmessung feststellbar waren. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ethen-Polymer-Mischungen durch den eingesetzten Inhibitor ausreichend stabilisiert werden konnten.

5.3.2 Einfluss durch Verwendung eines Inhibitors

Grundsätzlich muss berücksichtigt werden, dass die Anwesenheit des eingesetzten Inhibitors D*t*BMP (Anteil ca. 0.5 Gew.%) einen Einfluss auf das Entmischungsverhalten der untersuchten Systeme haben kann. Aufgrund der Polarität des D*t*BMP-Moleküls ist eine löslichkeitsverbessernde Wirkung denkbar. Ergebnisse von Trübungspunktmessungen von Dietzsch [12] am System Ethen / Ethen-Butylacrylat-Copolymer zeigen jedoch, dass eine Variation der eingesetzten Inhibitormenge zwischen 0.011-1.486 Gew.% D*t*BMP im Rahmen der Unsicherheit der Trübungsdruckmessung keinen Einfluss hat. Es kann angenommen werden, dass dies auch für die in dieser Arbeit untersuchten eng verwandten Ethen / Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymer-Systeme gilt.

5.3.3 Einfluss der Polymerkonzentration

Für viele Solvens-Homopolymer-Systeme sind Daten zur Abhängigkeit des Entmischungsdrucks von der Polymerkonzentration bekannt. Aufgrund der großen wirtschaftlichen Bedeutung ist das System Ethen-Polyethylen besonders gut untersucht [z.B. 13]. Im Bereich der im Hochdruckverfahren hergestellten, ethenbasierten Copolymere existieren systematische Studien bisher nur für Mischungen aus Ethen und Ethen-Methylacrylat-Copolymeren [9] bzw. Ethen-Acrylsäure-Copolymeren (E-AS) [11]. Es hat sich gezeigt, dass der formale Verlauf der Trübungsdrücke mit der Polymerkonzentration für die Ethen / Copolymer- und Ethen / Polyethylen-Systeme sehr ähnlich ist. Die Drücke steigen mit zunehmender Polymer-konzentration zunächst an. Im Bereich eines Polymergewichtsbruchs von etwa 2 -7 % wird ein flaches Maximum gefunden. Zu höheren Polymerkonzentrationen fällt der Trübungs-druck stetig ab. In Übereinstimmung mit den in [9] und [11] für E-MA- und E-AS-Copolymere gefundenen Maxima haben Experimente mit variierender Polymerkonzentration im Bereich von 1.0 bis 6.3 Gew.% (Plateaubereich) für ein Ethen-Butylacrylat-Copolymer innerhalb der Messgenauigkeit identische Trübungsdrücke ergeben [12]. Es kann angenommen, dass dies auch für die hier untersuchten Ethen-(Meth)-Acrylsäure-(ester)-Copolymere gilt.

Alle im Rahmen dieser Arbeit in der diskontinuierlichen Apparatur untersuchten Copolymere wurden bei einem Polymergewichtsbruch von ca. 5 % gemessen. Der Verlust an Ethen, der durch das Spülen der Zuleitung entsteht, sowie die Schwankungen der Ethenmenge, die durch die Methode der Eindosierung auftreten, führen zu einer maximalen Abweichung des Polymergewichtbruchs von ± 0.2 %. Aufgrund der vorangehend genannten Ergebnisse sollte dies keinen Einfluss auf die Lage der Trübungsdrücke haben.

Zur Übertragung der in dieser Arbeit erhaltenen Trübungsdruckdaten auf die industrielle Anwendung ist zu beachten, dass in der technischen Reaktionsmischung in Abhängigkeit von der gewählten Copolymerzusammensetzung und dem Umsatz verschieden große Mengen an noch nicht umgesetztem Comonomer vorhanden sind, welche eine mehr oder weniger große Cosolvenswirkung [12] haben. Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass in der Praxis üblicherweise Umsätze zwischen 15 - 35% gefordert sind und somit erheblich höhere Copolymerkonzentrationen erreicht werden. Die in dieser Arbeit für binäre Systeme bei Polymerkonzentrationen von 5 Gew.% bestimmten Trübungsdrücke ent-sprechen daher den höchstmöglichen für diese Systeme zu beobachtenden Trübungsdrücken (s.o.) und gelten somit für den "worst case".

5.3.4 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der Trübungsdruckmessungen mit der kontinuierlichen Apparatur

Die grundsätzliche Reproduzierbarkeit der mit der in Abschnitt 3.3.4 erläuterten "inline"-Technik gewonnenen Ergebnisse konnte durch unabhängige Experimente an verschiedenen Versuchstagen belegt werden.

Einer der Vorteile der kontinuierlichen Trübungsdruckmessung besteht darin, dass die untersuchten Copolymere im Vergleich zur Satzmethode nur kurzzeitig thermischer Belastung ausgesetzt sind. Dieser Zeitraum entspricht gerade der Verweilzeit von etwa 8 s in der zuführenden Kapillare und in der dem Synthesereaktor nachgeschalteten Hochdruckzelle. Dennoch ist es notwendig zu kontrollieren, ob die Polymere in dieser Zone weiteren Reaktionen ausgesetzt sind. Da die Copolymerisation von Ethen und (Meth)Acrylsäureestern stark temperaturabhängig ist, sollten sich für den Fall von Reaktionen in der nachgeschalteten Zelle bei verschiedenen Temperaturen Änderungen von Umsatz und eventuell auch von Zusammensetzung und Molekulargewichtsverteilung der Polymere ergeben. Daher wurden Copolymerisationsexperimente bei einer Synthesetemperatur von 200 °C durchgeführt, wobei die nachgeschaltete Hochdruckzelle zunächst auf 100 und später auf 240 °C geheizt wurde. Es konnte dabei keine Umsatzänderung festgestellt werden. Die synthetisierten Copolymere wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und GPC analysiert. Trotz der sehr unterschiedlichen Temperaturen in der Trübungsdruckmesszelle wiesen die Methacrylatgehalte und Molekulargewichtsverteilungen der Proben keine Unterschiede auf. Es ist daher davon auszugehen, dass keine oder zumindest keine signifikante Veränderungen der Copolymere durch diese Messtechnik eintreten.

5.4 Ergebnisse der Trübungsdruckmessungen an Mischungen aus Ethen und Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymeren

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Trübungspunktmessungen an Mischungen aus Ethen und Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymeren vorgestellt.

Alle Messungen wurden bei einem Polymergewichtsbruch von ca. 5 % und unter Anwendung von ca. 0.5 Gew.% D*t*BMP als Stabilisator ausgeführt. Eine Ausnahme sind die Experimente zu den ternären Systemen (s. Abschnitt 5.5) bei denen kein Inhibitor notwendig ist und der Reaktionsumsatz die Polymerkonzentration bestimmt. Im Anhang B sind die Zusammensetzung und die mittleren Molmassen der vermessenen Proben angegeben. Eine Auflistung der Messdaten der Trübungspunktexperimente findet sich im Anhang C.

5.4.1 System Ethen / Ethen-Ethylacrylat-Copolymer

In Abbildung 5.8 sind die für Mischungen aus Ethen und Ethen-Ethylacrylat-Copolymeren mit verschiedenem Ethylacrylatgehalt erhaltenen Trübungsdrücke in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Neben den für das Randsystem Ethen / Poly(EA) bestimmten Kurven ist zu Vergleichszwecken eine Trübungskurve für das System Ethen / Polyethylen eingezeichnet. Zum besseren Verständnis sei erwähnt, dass die untersuchten Mischungen unterhalb der Trübungskurven zweiphasig und oberhalb homogen vorliegen.

Die Trübungsdrücke aller untersuchten Mischungen fallen mit zunehmender Temperatur mit ähnlicher Charakteristik ab. Weiterhin ist erkennbar, dass die Kurven nahezu unabhängig vom Comonomergehalt mit ansteigender Temperatur weniger stark abfallen und zunehmend parallel verlaufen. Die Steigungen der einzelnen Trübungsdruckkurven sind oberhalb von etwa 200 °C praktisch ununterscheidbar. Zur Illustration des Einflusses der Copolymerzusammensetzung auf das Phasenverhalten ist in Abbildung 5.8, 5.9 und 5.11 - 5.13 ein Pfeil eingefügt, welcher jeweils die Abfolge der Trübungsdruckkurven mit zunehmendem (Meth)Acrylatgehalt angibt. Der Trübungsdruck nimmt ausgehend vom Polyethylen bis zur Probe mit einem EA-Gehalt von 28.4 mol-% zunächst ab. Bei weiterer Zunahme des Comonomergehalts steigt der Trübungsdruck bis zum entsprechenden Randsystem Ethen / Polyethylacrylat geringfügig wieder an, wobei diese Mischung im gesamten Temperaturbereich niedrigere Trübungsdrücke aufweist als das (zweite) Randsystem Ethen / Polyethylen.



Abbildung 5.8: Trübungsdruckkurven für Mischungen aus Ethen und Ethen-Ethylacrylat-Copolymeren mit verschiedenen Ethylacrylatgehalten sowie für Mischungen aus Ethen mit Polyethylen bzw. Polyethylacrylat.

Die hervorragende Übereinstimmung der Ergebnisse dieser Arbeit für Ethen / Pol(EA) (offene Sternsymbole) mit Literaturergebnissen von Lora et al. [14] (gefüllte Sternsymbole) demonstriert nochmals die gute Reproduzierbarkeit der verwendeten experimentellen Technik.

Die zunehmende Steigung der Trübungsdruckkurven zu niedrigeren Temperaturen beruht auf intrasegmentellen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der Acrylat-Einheiten, welche die Löslichkeit verschlechtern. Diese sind umgekehrt proportional zur Temperatur und gewinnen so mit abnehmender Temperatur an Bedeutung. Mit zunehmender Temperatur dominieren die temperaturunabhängigen Dispersionswechselwirkungen und der Effekt der polaren Carboxylatgruppen innerhalb der Acrylatbausteine nimmt ab, bis letzlich die Trübungsdruckkurven der verschiedenen Copolymere nahezu identische Steigungen aufweisen.

5.4.2 System Ethen / Ethen-Propylacrylat-Copolymer

In Abbildung 5.9 werden die Ergebnisse der Messungen an Mischungen aus Ethen und Ethen-Propylacrylat-Copolymeren gezeigt. Die Verlaufscharakteristik der Trübungsdruckkurven ist derjenigen für das E-EA-Copolymersystem sehr ähnlich. Während für das System Ethen / Ethen-Ethylacrylat-Copolymer mit zunehmendem Acrylat-Gehalt ein flaches Minimum des Trübungsdrucks beobachtet wird, sinken die Trübungsdrücke der Mischungen aus Ethen und Ethen-Propylacrylat-Copolymer mit dem Propylacrylatgehalt im Copolymer bis zum Randsystem Ethen / Polypropylacrylat stetig.



Abbildung 5.9: Trübungsdruckkurven für Mischungen aus Ethen und Ethen-Propylacrylat-Copolymeren mit verschiedenen Propylacrylatgehalten sowie für Mischungen aus Ethen mit Polyethylen bzw. mit Polypropylacrylat.

In Abbildung 5.10 werden in einer Auftragung der Trübungsdrücke bei 200°C gegen die Copolymerzusammensetzung (F_A) die Daten der bislang untersuchten Systeme vom Typ Ethen / Ethen-Acrylat-Copolymer verglichen. Für das E-MA-System werden die Daten von Buyn et al. [15] und Ergebnisse aus Ref. [16] dargestellt. Die Trübungsdruckdaten für das Ethen / E-BA-System entstammen [15] und [12], wobei in der vorliegenden Arbeit eine ergänzende Messung ausgeführt wurde (Datenpunkt für $F_A = 26.8$ mol-%). Die Trübungsdrücke der erstmals vermessenen Systeme E / E-EA und E / E-PA fügen sich gut zwischen die beiden bereits untersuchten Systeme E / E-MA und E / E-BA ein. Die Trübungsdrücke der Systeme E / E-EA, E / E-PA und E / E-BA sind bei Copolymer-Acrylatgehalten unter 20 mol-% im Rahmen der Messgenauigkeit nicht unterscheidbar. Zu höheren Acrylatgehalten hin liegt der Trübungsdruck umso niedriger, je größer der Alkyl-Esterrest ist. Allerdings sind die absoluten Unterschiede im Trübungsdruck mit weniger als 80 bar nur gering.



Abbildung 5.10: Einfluss der Copolymerzusammensetzung auf den Trübungsdruck für Ethen-Acrylat-Copolymere bei 200°C in Ethen. Die Daten für E-MA sind [15] und [16] entnommen. Die E-BA-Daten entstammen [15], [12] und dieser Arbeit.

Die unterschiedlichen Trends im Entmischungsverhalten der Copolymere lassen sich durch verschieden starke Wechselwirkungen polarer Segmente innerhalb eines Copolymermoleküls verstehen. Die die Löslichkeit ungünstig beeinflussenden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Acrylatbausteinen wird umso stärker gestört, je größer die Alkylgruppe des Esters und damit die Abschirmung der polaren Carboxylatgruppe der Acrylate ist. Darüberhinaus erhöhen größere Alkylgruppe an der Esterfunktion die Oberfläche der Copolymerketten, so dass verstärkt effektive, die Löslichkeit verbessernde Polymer-Solvens-(Dispersions)-Wechselwirkungen ausgebildet werden können. Im Vergleich zum E-MA-System wird anhand der Daten für E-EA und E-PA deutlich, dass sich die Charakteristik des Entmischungsverhaltens der Ethen / Ethen-Copolymer-Systeme mit der Größe des Alkyl-Esterrest nicht stetig ändert. Das System E-MA nimmt eine Sonderstellung ein. Die Trübungsdrücke für E-MA sind nahezu im gesamten untersuchten Zusammensetzungsbereich erheblich höher als die der Systeme mit größerer Alkylestergruppe. Darüber hinaus wird nur für das System E-MA ein ausgeprägtes Minimum für die Abhängigkeit des Trübungsdrucks vom Acrylatgehalt im Copolymer gefunden. Gleichzeitig ist das zugehörige Homopolymer Polymethylacrylat im Vergleich zu den anderen Polyacrylaten das einzige, welches im Zustandsbereich bis 3000 bar und 260°C nicht mit Ethen homogen mischbar ist. Dies zeigt, dass das Anfügen der ersten CH₂-Gruppe (d.h. der Übergang von E-MA zu E-EA) offensichtlich die Abschirmung der Carboxylgruppe entscheidend beeinflusst. Eine weitere Verlängerung dieses Esterrests führt nur zu geringfügiger Verbesserung der Löslichkeit.

5.4.3 System Ethen / Ethen-Methylmethacrylat-Copolymer

In Abbildung 5.11 sind Trübungsdrücke für Mischungen aus Ethen und E-MMA-Copolymeren mit verschiedenem Methylmethacrylatgehalt in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Eine für das System Ethen / Polyethylen bestimmte Trübungspunktkurve dient wieder zum Vergleich.

Der Verlauf der Trübungsdruckkurven ähnelt dem für Ethen-Acrylat-Copolymere. Anfänglich wird mit zunehmenden MMA-Gehalt ein Absinken der Trübungsdrücke festgestellt. Die geringsten Drücke werden für ein Copolymer mit einem MMA-Gehalt von 18.5 mol-% gemessen. Vergleichbar mit dem homologen System E-MA steigt der Trübungs-druck mit weiter zunehmenden MMA-Gehalt der Copolymere erheblich an, so dass eine E-MMA-Probe mit nahezu 50 mol-% MMA höhere Trübungsdrücke als Polyethylen aufweist. Messungen an E-MMA-Copolymeren mit noch höherem MMA-Gehalt zeigen, dass der Anstieg des Drucks mit dem Gehalt oberhalb von ca. 50 mol-% sehr steil ist. So erwies sich eine Probe mit 54 mol-% bei Temperaturen um 240°C innerhalb des zulässigen Maximal-drucks als gerade noch löslich. Proben von noch höherem Gehalt und das zugehörige Randsystem Ethen / Polymethylmethacrylat konnte (vgl. Abschnitt 6.4) innerhalb der apparativen Grenzen nicht in Lösung gebracht werden.



Abbildung 5.11: Trübungsdruckkurven für Mischungen aus Ethen und Ethen-Methylmethacrylat-Copolymeren mit verschiedenen Estergehalten

5.4.4 System Ethen / Ethen-Butylmethacrylat-Copolymer

In Abbildung 5.12 sind die Trübungsdruckkurven für Mischungen aus Ethen und Ethen-Butylmethacrylat-Copolymeren mit verschiedenem Comonomergehalt und die Ergebnisse für das entsprechende Homopolymer Polybutylmethacrylat dargestellt. Ausgehend von Polyethylen nehmen die Trübungsdrücke mit zunehmendem Butylmethacrylatgehalt bis zu einen BMA-Gehalt von 33.8 mol-% stetig ab. Interessanterweise steigen im Unterschied zum homologen System Ethen / E-BA-Copolymer die Trübungsdrücke von Ethen / E-BMA-Copolymer mit weiter zunehmendem Methacrylatgehalt der Proben in Richtung des Randsystem Ethen / Polybutylmethacrylat wieder an. Das Auftreten eines Trübungsdruckminimums wird anhand des in die Abbildung eingefügten Pfeils verdeutlicht.



Abbildung 5.12: Trübungsdruckkurven für Mischungen aus Ethen und Ethen-Butylmethacrylat-Copolymeren mit verschiedenen BMA-Gehalten, sowie für Mischungen aus Ethen mit Polyethylen bzw. Polybutylmethacrylat.

5.4.5 System Ethen / Ethen-Benzylmethacrylat-Copolymer

In dieser Arbeit wurden erstmalig Trübungsdrücke für ein Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymer-System mit einem funktionalisierten (Meth)Acrylat-Baustein gemessen. Das System Ethen-Benzylmethacrylat erschien interessant, weil E-BzMA ein Beispiel für ein Ethen-Copolymer mit besonders sperriger Alkylestergruppe darstellt. So wäre zu erwarten, dass E-BzMA-Copolymere aufgrund der großen Seitengruppen besonders niedrige Trübungsdrücke aufweisen. In Abbildung 5.13 werden die für Mischungen aus Ethen und E-BzMA-Copolymeren mit unterschiedlicher Zusammensetzung bestimmten Trübungsdruckkurven gezeigt. Für das Copolymer mit dem geringsten BzMA-Gehalt wurden geringfügig niedrigere Trübungsdrücke als für Polyethylen gemessen, während für die anderen Proben mit steigendem Methacrylatgehalt eine deutlich größere Zunahme der Trübungsdrücke als für die bisher vorgestellten Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymersysteme gefunden wird. Das zugehörige Homopolymer Polybenzylmethacrylat ist bei einem Polymergewichtsbruch von 5 % in Ethen innerhalb der experimentellen Grenzen (3000 bar, 260°C) unlöslich.



Abbildung 5.13: Trübungsdruckkurven für Mischungen aus Ethen und Ethen-Benzylmethacrylat-Copolymeren mit verschiedenem BzMA-Gehalt.

Diese Ergebnisse erstaunen zunächst, weil im bisher entwickelten Erklärungsmuster für das Entmischungsverhalten der Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymere davon ausgegangen wird, dass zum einen die voluminösen Benzyl-Gruppen die Carboxylfunktionen der Comonomereinheiten sehr gut abschirmen und zum anderen eine relativ große Oberflächenvergrößerung der Copolymere durch den Einbau von BzMA entsteht. Beide Effekte sollten in Richtung Erniedrigung des Trübungsdrucks zielen.

Es ist unwahrscheinlich, dass der Grund für die bei diesem System beobachteten relativ hohen Trübungsdrücke allein bei den Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der polaren Carboxylat-Funktionalitäten zu finden ist. Vermutlich tritt bei E-BzMA-Copolymeren bei Zunahme des Methacrylatgehalts der sogenannte "stacking"-Effekt der aromatischen Esterreste auf. Hierbei nähern sich die aromatischen Spezies entweder coplanar parallel ("face to face") oder T-förmig ("side to face") an. Der energetische Vorteil dieser Ausrichtung liegt in der Wechselwirkung zwischen elektronenreichen π -Orbitalen der aromatischen Gruppen [17, 18]. Aus der Literatur ist bekannt, dass der sogenannte "stacking"-Effekt sowohl inter- als auch intramolekular auftreten kann [19]. Daher sollte mit zunehmendem Gehalt an Comonomeren mit aromatischer Funktionalität ein Ansteigen der Wechselwirkungen innerhalb eines Makromoleküls eintreten. Die an intramolekularen Wechselwirkungen beteiligten Spezies tendieren dazu, den für die Ausbildung der Wechselwirkung optimalen Abstand einzunehmen. Bei Veränderung des Abstands zwischen den aromatischen Gruppen ändert sich die magnetische Umgebung der Atomkerne dieser Molekül. Dies äußert sich durch eine Änderung der Resonanzfrequenz im NMR-Spektrum. Bei Annäherung der aromatischen Systeme aneinander wird zunächst eine sog. Entschirmung (Schwächung des lokalen Magnetfelds) der Kerne und eine Hochfeldverschiebung der entsprechenden Kernresonanzsignale gefunden. Bei noch geringerem Abstand kehrt sich dieser Effekt um, so dass das lokale Magnetfeld verstärkt wird und die Resonanzfrequenzen tieffeld-verschoben im Spektrum erscheinen. Becker [20] hat die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten E-BzMA-Copolymeren ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht und eine erheblich mit dem BzMA-Gehalt der Proben zunehmende Hochfeldverschiebung der Resonanzfrequenzen der aromatischen Protonen festgestellt. Diese Beobachtung unterstützt die Annahme, dass intramolekulare pn-pn-Wechselwirkung bei zunehmenden Gehalt an Comonomer die Ursache für die verschlechterte Löslichkeit der E-BzMA-Copolymere darstellt, obwohl aufgrund der hohen Polarisierbarkeit von aromatischen Spezies eine gute Löslichkeit durch Copolymer-Solvens-Dispersionswechselwirkungen zu erwarten gewesen wäre.

5.5 Kontinuierliche Trübungsdruckmessungen mit der ,,inline"-Methode

In Abschnitt 3.3.5 wurde ein modifizierter experimenteller Aufbau zur kontinuierlichen Bestimmung von Trübungsdrücken ("inline-Methode") vorgestellt. Mit dieser Technik wird der Entmischungsdruck der Reaktionsmischung unmittelbar nach Verlassen des Synthesereaktors in einer nachgeschalteten optischen Hochdruckzelle und damit unter besonders praxisnahen Bedingungen gemessen. Die Reaktionsmischung ist abgesehen von möglicherweise eingesetzten Molmassenreglern oder geringen Mengen Initiator ein ternäres Gemisch aus Copolymer, Ethen und je nach gewählter Comonomerdosierung unterschiedlichen Mengen an nicht abreagiertem Comonomer. Es ist bekannt, dass die Anwesenheit von Comonomeren des Typs Acrylsäureester den Trübungsdruck der entsprechenden ternären Systeme z.T. erheblich absenkt (sog. Cosolvenswirkung). Somit sind die an der Reaktionsmischung bestimmten Trübungsdrücke für die Anwendungstechnik besonders wertvolle Daten.

Um die mit der Satzzelle ermittelten Trübungsdrücke der binären Systeme mit den Daten aus der kontinuierlichen Anlage (ternäre Systeme) vergleichen zu können, ist es erforderlich die Größe der Trübungsdruckabsenkung durch den Gehalt an freiem Comonomer zu kennen. Für die chemisch eng verwandten ternären Systeme Ethen / BA / E-BA und Ethen / EHA / E-EHA wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Absenkung des Drucks und der Konzentration an freiem Comonomer in der Reaktionsmischung gefunden [21]. Für eine experimentelle Quantifizierung dieses Zusammenhangs mit der "inline"-Methode können Trübungsdruckmessungen unter Variation der Comonomerkonzentration ausgeführt werden. Dies lässt sich durch Zudosieren zusätzlicher Mengen Comonomer zur Reaktionsmischung nach Verlassen des Synthesereaktors erreichen. Aus der so bestimmbaren Abhängigkeit lässt sich der Trübungsdruck für verschwindende Mengen an freiem Monomer extrapolieren. In dieser Arbeit wurden die Systeme Ethen / Ethylmethacrylat / Ethen-Ethylmethacrylat-Copolymer und Ethen / Benzylmethacrylat / Ethen-Benzylmethacrylat-Copolymer mit der "inline"-Technik untersucht. Die Messungen wurden jeweils bei konstanter Temperatur (200 °C) durchgeführt, mit dem Ziel innerhalb einer Versuchsreihe die Abhängigkeit des Trübungsdrucks möglichst vieler Copolymerproben von der Zusammensetzung bestimmen zu können.

5.5.1 System Ethen / Ethylmethacrylat / Ethen-Ethylmethacrylat-Copolymer

In Abbildung 5.14 sind die für das ternäre System E / EMA / E-EMA erhaltenen Resultate dargestellt. Aufgetragen ist der Trübungsdruck bei 200°C in Abhängigkeit vom Gewichtsanteil an Ethylmethacrylat-Monomer in der Mischung. Hierbei entspricht der Datenpunkt mit dem jeweils geringsten EMA-Anteil in der Monomermischung dem Trübungsdruck der Reaktionsmischung ohne Zudosieren von weiterem Comonomer nach dem Reaktor. Die Comonomerkonzentration ergibt sich dabei allein aus der Gleichgewichtskonzentration bei dem entsprechenden Umsatz. Die Trübungsdrücke für höhere Comonomergehalte in der Reaktionsmischung können nach Zudosieren weiteren Comonomers (s.o.) gemessen werden. Aus der Auftragung ist gut zu erkennen, dass analog zu den Literaturergebnissen für E / MA / EMA [21] für alle fünf Versuchsreihen ebenfalls ein in guter Näherung linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration freien Monomers und dem Trübungsdruck existiert.



Abbildung 5.14: Abhängigkeit des Trübungsdrucks vom EMA-Gewichtsanteil (w_{EMA}) in der Monomermischung für E-EMA-Copolymere unterschiedlicher Zusammensetzung.

Durch lineare Regression der experimentellen Datenpunkte und Extrapolation lässt sich der Trübungsdrücke des binären Systems Ethen / E-EMA aus dem Ordinatenabschnitt erhalten. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden lässt sich die spezifische Trübungsdruckabsenkung (s.u.) bestimmen. Diese ist ein Maß für die Wirksamkeit des betrachteten Comonomers als Cosolvens.

5.5.2 System Ethen / Benzylmethacrylat / Ethen-Benzylmethacrylat-Copolymer

Die am Beispiel von fünf E-BzMA-Proben für das ternäre System E / BzMA / E-BzMA gemessene Abhängigkeit des Trübungsdrucks vom BzMA-Gehalt in der Comonomermischung ist in Abbildung 5.15 aufgetragen.

Analog zu dem System E/EMA/E-EMA wird auch hier eine lineare Abhängigkeit gefunden. Es fällt allerdings auf, dass die Steigung der durch lineare Regression erhaltenen Ausgleichsgeraden - gleichbedeutend mit der Größe des trübungsdrucksenkenden Effekts monomeren Benzylmethacrylats - mit dem BzMA-Anteil im Copolymer zunimmt.



Abbildung 5.15: Abhängigkeit des Trübungsdrucks vom BzMA-Gewichtsanteil (w_{BzMA}) in der Monomermischung für E-BzMA-Copolymere unterschiedlicher Zusammensetzung.

In der Literatur wird der Mechanismus von polaren Cosolventien wie z.B. den Acrylaten bezü-glich ihrer trübungsdrucksenkenden Wirkung z.T. damit erklärt, dass die Cosolventien die Wechselwirkungen durch zusätzliche Dipol-Dipol-Kräfte zwischen polaren Polymerbausteinen und den Lösungsmittelanteil Cosolvens verbessern. Interessanterweise wurde in neueren Arbeiten [12, 21] allerdings gezeigt, dass das Ausmaß der trübungsdrucksenkenden Wirkung verschiedener Cosolventien für Mischungen aus Ethen und Ethen-Acrylat-Copolymer nicht mit dem Dipolmoment des Cosolvens sondern vielmehr mit dessen Molekülgröße korreliert. In diesem Zusammenhang erscheint es lohnend, die spezifische Trübungsdruckabsenkung $\partial p / \partial f_A$ in Abhängigkeit von der Copolymerzu-

sammensetzung, zu betrachten. Zahlenwerte für die spezifische Trübungsdruckabsenkung $\partial p / \partial f_A$ enthält man, wie bereits erwähnt, aus den Steigungen der jeweiligen Regressionsgeraden aus Auftragungen des Trübungsdrucks gegen den Stoffmengenanteil des Comonomers f_A in der Monomermischung (analog zu Abbildung 5.14 bzw. 5.15).

In Abbildung 5.16 ist die spezifische Trübungsdruckabsenkung für die beiden in dieser Arbeit untersuchten Systeme E / EMA / E-EMA und E / BzMA / E-BzMA als Funktion der Copolymerzusammensetzung im Vergleich zu Literaturdaten für die chemisch verwandten Systeme E / MA / E-MA und E / BA / E-BA dargestellt. Die Grafik zeigt somit, wie sich die trübungsdrucksenkende Wirkung von (Meth)Acrylaten in der Comonomermischung in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung ändert.



Abbildung 5.16: Spezifische Trübungspunktabsenkung verschiedener ternärer Systeme in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung

Anzumerken ist, dass für die Messungen in dieser Arbeit eine Temperatur von 200°C gewählt wurde, wohingegen die Literaturergebnisse bei 150°C bestimmt wurden. Aus [12] ist jedoch bekannt, dass die Temperaturabhängigkeit der spezifische Trübungsdruckabsenkung $\partial p / \partial f_A$ in Temperaturbereich von 150 - 200°C vernachlässigbar gering ist, so dass die Vergleichbarkeit der Resultate gegeben ist. Aus Auftragung 5.16 ist ersichtlich, dass die Werte für die spezifische Trübungspunktabsenkung für E / EMA / E-EMA gerade zwischen denen für E / MA / E-MA und E / BA / E-BA liegen. Außerdem lässt sich erkennen, dass der trübungs-drucksenkende Effekt für E / EMA / E-EMA im untersuchten Zusammensetzungsbereich genauso wie für E / BA / E-BA und im Bereich geringer Acrylatgehalte für E / MA / E-MA nicht vom (Meth)Acrylatgehalt im Polymer abhängt. Angemerkt wird, dass auch für das hier nicht gezeigte System Ethen-Ethylhexylacrylat-Copolymer (E-EHA) [21], keine Abhängigkeit gefunden wird.

Für das E / BzMA / E-BzMA-System und für E / MA / E-MA bei höheren Methylacrylatgehalten nimmt die spezifische Trübungsdruckabsenkung mit der Copolymerzusammensetzung zu. In Abbildung 5.16 wird dies durch die, jeweils in diesem Bereich gestrichelt gezeichneten Ausgleichskurven für die Messwerte verdeutlicht. Im Falle von E / MA / E-MA korreliert das Einsetzen dieser Abhängigkeit gerade mit dem zu höheren Comonomergehalten (des Copolymeren) gefundenen Anstieg der Trübungsdrücke im binären System E/E-MA. Durch den mit steigendem Methylacrylatgehalt im statistischen Copolymeren kleiner werdenden Abstand zwischen polaren Acrylateinheiten nehmen intra- und intermolekulare, die Löslichkeit verschlechternde Carboxylat-Carboxylat-Wechselwirkungen zu. Die Zugabe polarer Cosolvensmoleküle beeinflusst dies, indem der Anteil löslichkeitsverbessernder Polymersegment-Monomer-Wechselwirkungen ansteigt. Ähnliche Effekte sollten das analoge Verhalten im System E / BzMA / E-BzMA erklären. Die im untersuchten Zusammensetzungsbereich beobachtete Abhängigkeit der Trübungsdruckabsenkung von F_{BzMA} wird sich zu kleinen F_{BzMA} -Werten abschwächen. So sollte, entsprechend der Korrelation in Abb. 5.17, im Grenzfall F_{BzMA} gegen 0 für die spezifische Trübungsdruckabsenkung ein Wert von etwa – 63 bar / mol-% gelten. Dieser aus einer Abschätzung anhand der nachfolgend in Abbildung 5.17 dargestellten Korrelation erhaltene Wert (grau gefülltes Symbol) ist in Abbildung 5.16 als offenes Dreieck auf der Ordinate eingezeichnet. Der abgeschätzte Wert stimmt, wie in 5.16 erkennbar, unter Berücksichtigung der für E-BzMA zu erwartenden Abnahme der spezifische Trübungsdruckabsenkung zu geringen F_A gut mit den experimentellen Daten überein.

Die von der Zusammensetzung unabhängige Trübungspunktabsenkung durch Ethylmethacrylat unterstützt die These, dass ein Ethylesterrest bereits eine Größe hat, die ausreicht, effektiv die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen einzelner Methacrylateinheiten in der Polymerkette abzuschirmen. Die Resultate zeigen auf, dass die spezifische Trübungsdruckabsenkung dann von der Copolymerzusammensetzung abhängt, wenn Wechselwirkungen zwischen den Comonomersegmenten das Löslichkeitsverhalten maßgeblich bestimmen.

Interessanterweise findet sich für die Absolutwerte der spezifischen Trübungsdruckabsenkung der Systeme in den Bereichen, in denen keine Abhängigkeit von F_A besteht, eine bemerkenswert gute Korrelation mit dem Molvolumen des reinen Cosolvens. Dies wird in Abbildung 5.17 in einer Auftragung der spezifischen Trübungsdruckabsenkung gegen des Molvolumen (bei 1 bar und 25°C) illustriert.



Abbildung 5.17: Spezifische Trübungsdruckabsenkung verschiedener Cosolventien in Abhängigkeit von ihrer Molekülgröße; EMA [diese Arbeit], die übrigen Werte sind Ref. [12] entnommen.

Hierbei ist darauf hinzuweisen, dass die Werte aus der Literatur für die Solventien Aceton und Heptan für Mischungen aus Ethen und einem E-MA-Copolymer bestimmt wurden. In der Literatur wird im Zusammenhang mit der durch Cosolventien verbesserten Löslichkeit von Polyethylen und Copolymeren häufig der Begriff der sogenannten "Differenz des Freien Volumen" von Polymer und Lösungsmittel erwähnt [22, 23]. Das Freie Volumen wird dabei als das von einem Molekül zur Rotation und Translation benötigte Volumen angesehen, wobei die thermische Ausdehnung als qualitatives Maß gesehen wird [24]. Danach erhöht ein (Meth)Acrylat-Cosolvens aufgrund seiner höheren Dichte die Gesamtdichte der Mischung, reduziert damit den Unterschied zwischen dem Freien Volumen von Solvens und Polymer und verbessert die Löslichkeit. Der Effekt ist begründet in der negativen nichtkombinatorischen Entropie, die beim Mischen eines Stoffs vergleichsweise geringer Dichte mit einem dichteren Stoff zu erwarten ist und die mit dem Dichteunterschied der Mischungspartner zunimmt. Diese Überlegungen können die in Abbildung 5.17 dargestellte Korrelation der spezifischen Trübungsdruckabsenkung mit dem molaren Volumen des Cosolvens erklären, wenn man annimmt, dass die Dichte des Polymeren deutlich von der des Lösemittels verschieden ist. Die gefundene gute Korrelation ermöglicht es allein über die Ermittlung der Cosolvensdichte bzw. des Cosolvens-Molvolumens eine Aussage über die Größe der durch das Cosolvens bewirkten Beeinflussung des Trübungsdrucks zu treffen. Im Rahmen dieser Annahme würde auch verständlich, dass die Wirkung eines Cosolvens-Materials auf den Trübungsdruck unterschiedlicher Copolymere recht ähnlich ist (solange keine spezifischen Segment-Wechselwirkungen den Trübungsdruck bestimmen).

5.6. Ergebnisse der Trübungsdruckmessungen an Mischungen aus Ethen und Ethen-Methacrylsäure-Butylmethacrylat-Terpolymeren

In dieser Arbeit wurden zum ersten Mal Trübungsdrücke für ternäre Ethen-(Meth)-Acrylsäureester-(Meth)Acrylsäure-Copolymere bestimmt. Zum einen erschien es prinzipiell interessant, wie sich die beiden Comonomertypen (Meth)Acrylat und (Meth)Acrylsäure, welche bei Einbau als Comonomere in den binären Randsystemen Ethen-(Meth)Acrylatund Ethen-(Meth)Acrylsäure-Copolymer eine gegensätzliche Wirkung auf die Entmischungsdrücke haben, kombiniert in einem Terpolymer auf den Entmischungsdruck auswirken. Zum anderen war es reizvoll zu testen, ob die außerordentlich hohen Trübungsdrücke der Ethen-(Meth)Acrylsäure-Copolymere [25, 26] durch den Einbau von (Meth)-Acrylat-Bausteinen verringert werden können. Um hierbei einen möglichst großen Effekt zu erzielen, wurde als (Meth)Acrylat-Comonomer BMA gewählt, welches als Comonomer in Ethen-Copolymeren besonders niedrige Trübungsdrücke bewirkt (vgl. Abschnitt 5.2.4). Als Säure-Comonomer wurde Methacrylsäure verwendet, da für das Randsystem Ethen-Methacrylsäure-Copolymer ein umfangreicher Trübungsdruckdatensatz existiert [25]. Zum Erhalt von Polymermaterial für die thermodynamischen Messungen war zunächst vorgesehen ausgehend von Ethen-(Meth)Acrylsäure-Copolymeren E-MAS-BMA-Terpolymere durch polymeranaloge Umsetzung herzustellen. Diese Strategie ermöglicht es, polymere Verbindungen für die thermodynamischen Studien einzusetzen, die in ihrer Mikrostruktur, also in der Gesamtzahl funktioneller Gruppen, in der chemischen Einheitlichkeit, im Verzweigungsgrad und in der Molmassenverteilung vollständig identisch sind und sich nur in den Anteilen der beiden funktionellen Gruppen (Ester und Säure) unterscheiden. Besonders gute Alkylierungsmittel, mit welchen schon bei Zimmertemperatur effektiv Carbonsäuren zu Alkyestern umgesetzt werden können, sind die Diazoalkane. Diazomethan als auch Diazoethan haben sich für polymeranaloge Umwandlungen als gut geeignet erwiesen [27]. Veresterungen mit Diazoalkanen weisen zudem den besonderen Vorteil auf, dass überschüssiges Alkylierungsmittel leicht entfernt werden kann, da Diazoalkane schnell zu Stickstoff und den entsprechenden Alkanen zerfallen. Es sei angemerkt, dass in dieser Arbeit Diazomethan auch im Rahmen der Probenvorbereitung für die NMR-Spektroskopie zur Umwandlung von polymeren Säure- zu Methylestergruppen verwendet wurde (vgl. Abschnitt 3.2.3). Für die hier vorgesehene Teilveresterung von Ethen-Methacrylsäure-Copolymeren sollten sich Diazoalkane jedoch weniger eignen. Dies liegt daran, dass es angesichts der außerordentlich hohen Reaktivität der Diazoalkane schwierig ist, einen statistisch verteilten Anteil an polymeren Säuregruppen umzusetzen, da die Reaktion nahezu instantan abläuft. Problematisch ist hierbei auch, dass die zu veresternden Ethen-Säure-Copolymere aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit bei der Reaktion nur in einem im Lösungsmittel aufgequollenen Zustand vorliegen (vgl. 3.2.3). In Kombination mit einer schnellen Veresterungsumsetzung sollte dies zu Produkten führen, die vornehmlich an der Oberfläche der Gelpartikel verestert sind.

Eine vom Prinzip geeignete Veresterungsmethode um Terpolymere mit einem statistisch verteilten Anteil veresterter Säureeinheiten und damit ein chemisch einheitliches Produkt zu erhalten, sollte am ehesten durch eine in homogener Phase ablaufende und zu einem Gleichgewicht führende Reaktion gegeben sein. Auf Basis dieser Vorüberlegung wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene klassische Veresterungsmethoden getestet. Als Edukt wurde für alle Experimente ein kommerzielles E-MAS-Terpolymer mit einem MAS-Gehalt von 7 mol-% (Nucrel, DuPont) eingesetzt. Die Reaktionen wurden in den Lösungsmitteln 1,2,4-Trichlor-benzol und Toluol ausgeführt, in denen E-MAS-Copolymere oberhalb von ca. 100°C löslich sind. Butanol wurde als Alkoholkomponente verwendet und *p*-Toluol-sulfonsäure als saurer Katalysator. In allen Fällen konnten nur sehr geringe Säureanteile

umgesetzt werden. Trotz Anwendung des Edukts Butanol im mehrfachen Überschuss und der Entfernung des Reaktionsprodukts Wasser aus dem Gleichgewicht mit einem Wasserabscheider und dem Ausdehnen der Reaktionszeit auf 76 h gelang es nicht, mehr als 1 mol-% der Säuregruppen des Copolymers zu verestern. Als Ursache für den z.T. niedrigen Gleichgewichtsumsatz bei polymeranalogen Umsetzungen werden häufig Nachbargruppeneffekte diskutiert [27].

In Abbildung 5.18 sind die für drei aus Teilveresterungen von E-MAS erhaltenen Ethen-BMA-MAS-Terpolymere bestimmten Trübungsdruckkurven dargestellt.



Abbildung 5.18: Trübungsdruckkurven für ein Ethen-Methacrylsäure-Copolymer sowie verschiedene Ethen-Butylmethacrylat-Methacrylsäure-Terpolymere welche durch Verestern des E-MAS-Copolymers mit Butanol erhalten wurden. Der Gesamtcomonomergehalt der Proben beträgt jeweils 7 mol-%.

Der Comonomergehalt der Proben ist in der Auftragung als Subskript angegeben. Die Trübungskurve der Probe, welche als Edukt für die Veresterungen eingesetzt wurde, ist gestrichelt dargestellt. Es wird deutlich, dass der Trübungsdruck trotz des nur sehr geringen Anteils zu Esterfunktion umgewandelter Säuregruppen um bis zu 500 bar abgesenkt wird. Aufgrund der beschriebenen Schwierigkeiten, E-BMA-MAS-Terpolymere in einem weiten Zusammensetzungsbereich durch polymeranaloge Umsetzungen herzustellen, wurde ein Satz Terpolymerproben durch direkte Hochdruck-Terpolymerisation hergestellt (vgl. Abschnitt 3.1.4). Hierfür wurden in Vorexperimenten Monomerflüsse bestimmt, mit denen Terpolymere mit einem Gesamtcomonomergehalt von 7 mol-% erhalten werden, welche aber unterschiedliche Anteile von Ester- und Säuregruppen aufweisen. Während der Messreihen zur Hochdrucksynthese der Terpolymere wurden jeweils auch Proben der Randsysteme E-MAS-Copolymer und E-BMA-Copolymer hergestellt. Obwohl bei allen Reaktionen identische Temperaturen und Verweilzeiten und sehr ähnliche Umsatze herschten ist der Gesamtcomonomergehalt der durch radikalische Hochdruckpolymerisation synthetisierten E-BMA-MAS-Terpolymere sowie die Polymermikrostruktur im Unterschied zu denen aus der Synthese durch polymeranaloge Umsetzung sicher nicht vollständig identisch. Da der Entmischungsdruck für E-BMA-MAS-Copolymere, wie aus Abbildung 5.19 ersichtlich, offenbar maßgeblich durch den Säuregehalt bestimmt wird, sollten die geringen Unterschiede in der Mikrostruktur der durch direkte Terpolymerisation erhaltenen Proben die Aussagekraft der Trübungsdruckmessungen nicht beeinträchtigen.

In Abbildung 5.19 sind die Trübungsdruckkurven von E-BMA-MAS-Terpolymeren dargestellt, welche durch Hochdrucksynthese erhaltenen wurden. Während der Trübungsdruck der E-BMA-Copolymerprobe nur eine geringe Temperaturabhängigkeit zeigt, fallen die Trübungsdrücke der Terpolymere und des E-MAS-Copolymers mit der Temperatur deutlich stärker ab. Bei tiefen Temperaturen wird eine besonders starke Temperaturabhängigkeit der Trübungsdrücke der Terpolymere beobachtet. Die Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit der einzelnen Terpolymere korrelieren mit dem Säuregehalt. Dies beruht darauf, dass die hohen Trübungsdrücke säurehaltiger Polymere maßgeblich durch (stark temperaturabhängige) Wasserstoffbrückenbindungen und elektrostatische Wechselwirkungen [4, 28] verursacht werden. Die Charakteristik des Verlauf der Kurven mit zunehmendem Säuregehalt ähnelt stark dem für das Randsystem E-MAS-Copolymer [25] Dies macht deutlich, dass das Entmischungsverhalten der Terpolymere maßgeblich durch den Säuregehalt bestimmt wird.



Abbildung 5.19: Einfluss des BMA- und MAS-Gehalt auf die Trübungsdruckkurven von Ethen-Butylmethacrylat-Methacrylsäure-Terpolymeren bzw. E-MAS und E-BMA-Copolymeren. Der Gesamtcomonomergehalt der Proben beträgt ca. 7 mol-%.

Zur Ermittlung inwieweit der hohe Trübungsdruck der Ethen-MAS-Copolymere durch Einbau von zusätzlichem BMA gesenkt werden kann, sind im unteren Teil von Abbildung 5.20 Trübungskurven für zwei Copolymerproben mit einem Säuregehalt von ca. 1 mol-% aufgetragen. Die grau gefüllten Quadratsymbole stehen für ein Methacrylsäurehaltiges Copolymer welches im Unterschied zu dem durch schwarz gefüllte Symbole repräsentierten E-MAS-Copolymer zusätzlich noch einen BMA-Gehalt von 6.2 mol-% aufweist. Beim Vergleich der Kurven ist zu berücksichtigen, dass die in einer vorangegangen Arbeit bestimmten Daten für das E-MAS-Copolymer [25] für eine Copolymerkonzentration von 3 % gelten. Auf der Basis von Literaturdaten zur Konzentrationsabhängigkeit des Trübungsdrucks des verwandten Systems Ethen/Ethen-Acrylsäure-Copolymer kann abgeschätzt werden, dass die Trübungsdrücke für E99.0MAS1.0 in dem in Abbildung 5.20 gezeigten Temperaturbereich für eine zu den Daten dieser Arbeit identische Polymerkonzentration von 5 Gew.% etwa 25-45 bar tiefer lägen. Es ist festzustellen, dass der zusätzliche BMA-Gehalt eine signifikante Senkung des Trübungsdrucks und eine erhebliche Verringerung der Temperaturabhängigkeit bewirkt. So beträgt der Unterschied unter Berücksichtigung des Einflusses der unterschiedlichen Polymerkonzentration bei 200°C ca. 250 bar. Interessant erscheint es nun zu klären, ob auch bei höheren Säuregehalten eine Reduzierung des Trübungsdruck durch Einbau von BMA möglich ist. Die bei hohen Gehalten besonders starke Abhängigkeit des Trübungsdrucks vom Säuregehalt erschwert den Vergleich der Trübungsdruckergebnisse für E-BMA-MAS-Terpolymere mit Literaturdaten zu E-MAS-Copolymeren. Die Problematik besteht darin, dass nicht vollständig sichergestellt werden kann, dass Abweichungen im Säuregehalt innerhalb der Genauigkeit der Gehaltsanalyse von ca. \pm 0.4 mol-% nicht größere Effekte verursachen als derjenige aus dem zusätzlichen Einbau von Butylmethacrylat. Um bestmöglichst einheitliche Säuregehalte zu erreichen wurde daher so vorgegangen, dass im direkten Anschluss an die Synthese des E-MAS-Copolymers E_{92.8}MAS_{7.2} bei gleichen Bedingungen (MAS-Feed, Initiator-Feed, Synthesetemperatur) innerhalb eines Syntheseexperiments zusätzlich der BMA-Gehalt variiert wurde. Hierbei wurden die Proben E_{86.2}MAS_{7.3}BMA_{5.5} und E_{79.6}MAS_{7.1}BMA_{13.3} erhalten. In Abbildung 5.20 sind die für diese Proben erhaltenen Trübungsdruckkurven dargestellt. Aus der Auftragung ist erkennbar, dass der Trübungsdruck von Ethen-Methacrylsäure-Copolymeren auch bei hohen Säuregehalten durch den Einbau von BMA gesenkt werden kann.



Abbildung 5.20: Effekt des zusätzlichen Einbaus von BMA auf den Trübungsdruck von Ethen-Methacrylsäure-Copolymeren. Trübungsdruckkurven für Mischungen aus Ethen und Ethen-Methacrylsäure-Copolymeren sowie für Mischungen aus Ethen und Ethen-Methacrylsäure-Butylmethacrylat-Terpolymeren.

Die durch den Einbau von 13.2 mol-% BMA erzielte Reduzierung beträgt bei 220°C ca. 200 bar. Durch den Einbau von 5.5 mol-% wird ein Senkung des Trübungsdrucks um lediglich ca. 60 bar erreicht. Mit in etwa dergleichen Menge eingebautem BMA wird bei identischer Temperatur für ein Copolymer mit einem Säuregehalt von 1 mol-% der Trübungsdruck allerdings schon um etwas mehr als 200 bar gesenkt. Dieser Wert ist
praktisch identisch mit der Trübungsdruckabsenkung welche bei gleicher Temperatur durch den Einbau etwa derselben Menge BMA für das Randsystem Polyethylen beobachtet wird (vgl. Abschnitt 5.4.4).

Zusammenfassend können folgende Erkenntnisse aus den in diesem Kapitel geschilderten Ergebnissen gewonnen werden:

- Die Trübungsdruckkurven der Terpolymere fügen sich entsprechend ihrer Zusammensetzung zwischen den Kurven der Copolymer-Randsysteme ein. Dies gilt sowohl für die Trübungsdrücke, als auch für die Temperaturabhängigkeit der Trübungsdruckkurven.
- 2) Der Einbau unpolarer Gruppen (BMA-Einheiten) führt, wenn das Löslichkeitsverhalten bereits stark durch polare Wechselwirkungen dominiert ist, (Abb. 5.20; hoher MAS-Gehalt) nur zu einer geringen Löslichkeitsverbesserung. Es erscheint wahrscheinlich, dass der löslichkeitsverbessernde Effekt lediglich auf zunehmenden Dispersionswechselwirkungen unter Beteiligung der BMA-Einheiten mit dem Lösungsmittel Ethen beruht. Die Wasserstoffbrückenbindungen und polaren Wechselwirkungen der Säurefunktionen werden offenbar durch den Einbau von BMA-Bausteinen nicht gestört bzw. reduziert. Für niedrigere MAS-Gehalte führt der Einbau von BMA-Comonomer zu einer deutlicheren Absenkung des Trübungsdrucks. Aufgrund der geringen Zahl der Säurefunktionalitäten können deren zwar starke, aber jetzt nur in geringem Ausmaß auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen von den Dispersionswechselwirkungen an den BMA-Einheiten überkompensiert werden.

5.7 Literatur Kapitel 5

- [1] G. Sadowski, *Habilitationsschrift*, Technische Universität Berlin (1999)
- [2] M. A. McHugh, V. J. Krukonis, *Supercritical Fluid Extraction*, 2ed. Butterworth-Heinemann Boston (1994)
- [3] R. L. Scott, P. B. van Konyenburg, Disc. Faraday Soc. 49 (1970) 87
- [4] B. Folie, M. Radosz, Ind. Eng, Chem. Res. 34 (1995) 1501
- [5] J. S. S. Toh, D, M. Huang, P. A. Lovell, R. G. Gilbert, *Polymer* 42 (2001) 1915
- [6] L. Wild, *Temperature Rising Elution Fractionation* in Advances in Polymer Science (1998) Springer Verlag Berlin
- [7] B. M. Hasch, S. H. Lee, M. A. McHugh, *Fluid Phase Equil.* 83 (1993) 341
- [8] S. Saeki, N. Kuwahara, S. Konno, M. Kaneko, *Macromolecules* 6 (1973) 246
- [9] C. Müller, *Dissertation*, Karlsruhe (1996)
- [10] C. Müller, L. R. Oellrich, Acta Polymer. 47 (1996) 404
- [11] R. W. Wind, *Dissertation*, Darmstadt (1992)
- [12] H. D. Dietzsch, Dissertation, Göttingen (1999)
- [13] Th. W. deLoos, W. Poot, G. A. M. Diepen, *Macromolecules* 16 (1983) 111
- [14] M. Lora, F. Rindfleisch, M. A. McHugh, J. Appl. Polym. Sci. 73 (1999), 1979
- [15] H.-S. Buyn , B. M. Hasch, M. A. McHugh, F.-O. Mähling, M. Busch, M. Buback Macromolecules 29 (1996) 1625
- [16] E. Narr, *Diplomarbeit*, Göttingen (1999)
- [17] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 5525
- [18] L. F. Newcomb, S. H. Gellmann, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 4993
- [19] S. Lahiri, J. L. Thompson, J. S. Moore, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 11315
- [20] F. Becker, *Diplomarbeit*, Göttingen (2002)
- [21] T. Dröge, *Dissertation*, Göttingen (1997)
- [22] D. Patterson, Polym. Eng. Sci. 22 (1982) 64
- [23] F. Rindfleisch, T. P. DiNoia, M. A. McHugh, J. Phys. Chem. 100 (1996) 15581

- [24] P. C. Hiemenz, *Polymer Chemistry The Basic Concepts*, Marcel Dekker, NY (1984)
- [25] M. Buback, H. Latz, Macromol. Chem. Phys. 204 No.4 (2003) 638
- [26] S. H. Lee, M. A. McHugh, *Polymer* **6** (1996) 1317
- [27] O. H. Möller, *Dissertation*, Göttingen (2001)
- [28] S. H. Lee, M. A. McHugh, *Polymer* **38** Nr. 6 (1996) 1317

6. Modellierungen mit der PC-SAFT-Zustandsgleichung

6.1 Einleitung

Die Zielsetzung der in dieser Arbeit ausgeführten Modellierungen besteht darin, die Eignung der PC-SAFT-Zustandsgleichung (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory) [1] zur Beschreibung des Trübungsdruckverhaltens von Mischungen aus Ethen und Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymeren zu untersuchen. Im Folgenden wird das Konzept von PC-SAFT in knapper Form erläutert. Für eine detaillierte Darstellung der Methoden zur Berechnung von Phasengleichgewichten und der Entwicklung der verschiedenen hierzu angewandten Zustandsgleichung wird auf die Literatur [2, 3, 4, 11] verwiesen.

Die PC-SAFT-Zustandsgleichung stellt eine Modifikation der auf Chapman et al. [5] zurückgehenden SAFT-Zustandsgleichung dar. Die SAFT-Gleichung basiert auf der sogenannten Störungstheorie nach Barker und Henderson [6]. Die wesentliche Annahme besteht darin, dass der residuelle Anteil (Differenz zum Zustand "Ideales Gas") der Freien Energie A^{res} durch die Summe mehrerer Terme beschrieben werden kann, wobei der Hauptbeitrag durch die Freie Energie eines Referenzsystems A^{ref} gegeben ist. Beiträge zur Freien Energie, welche nicht durch den Anteil des Referenzsystems gegeben sind, werden als Störungen betrachtet und in dem Ausdruck A^{per} (<u>Per</u>turbation) zusammengefasst.

Ein sehr häufig verwendetes Referenzsystem ist das "Harte-Kugel-Modell". Hierbei werden die Moleküle als Kugeln mit festgelegtem Durchmesser und ohne anziehende Wechselwirkungen betrachtet. Ein derartiges Referenzsystem berücksichtigt die abstoßenden Wechselwirkungen, von welchen angenommen wird, dass sie die thermodynamischen Eigenschaften eines Systems maßgeblich bestimmen. Durch die zumeist nichtkugelförmige Gestalt realer Moleküle (insbesondere von Polymeren) und dem Auftreten von Dispersionsund Assoziationswechselwirkungen können Abweichungen vom Referenzsystem eintreten. Hierdurch bedingte Beiträge zur Freien Energie werden durch Störungsterme berücksichtigt. Im Rahmen der SAFT-Theorie wird angenommen, dass kettenartige Moleküle (Polymere und Lösungsmittel) aus Ketten identischer kugelförmiger Segmente bestehen. Ausgehend vom Referenzsystem "Harte Kugel" berücksichtigt SAFT drei unabhängige Störungsbeiträge; Anziehende Wechselwirkungen nichtgebundener Segmente (A^{disp}), Kettenbildung harter Kugeln (A^{chain}) und assoziative Wechselwirkungen. Der neue Ansatz der PC-SAFT-Zustandsgleichung besteht darin anstelle der "Harten-Kugel" das Referenzsystem "Harte-Kette" zu verwenden. Der Dispersionsterm beinhaltet daher die anziehende Wechselwirkung von Kettenmolekülen anstelle von ungebundenen kugelförmigen Molekülen und ist abhängig von der Kettenlänge m. Die residuelle Freie Helmholtz-Energie berechnet sich somit zu:

$$A^{res} = A^{hard chain} + A^{disp}(m) + A^{assoc}$$

Die PC-SAFT-Zustandsgleichung sieht für jede Komponente drei Reinstoffparameter vor, welche jeweils eine physikalische Bedeutung aufweisen. Es handelt sich um zwei geometrische Parameter; den Segmentdurchmesser σ und die Segmentzahl *m* eines Moleküls und einen Energieparameter, ε/k für die Wechselwirkung zwischen zwei Segmenten. Darüber hinaus wird ein binärer Wechselwirkungsparameter für jede Kombination zweier verschiedener Segmente definiert. Bedeutsam ist dabei, dass alle Reinstoffparameter als nicht temperaturabhängig erachtet werden.

Innerhalb des Modells können Copolymere als aus verschieden großen sphärischen Segmenten bestehende Polymerketten betrachtet werden. Die theoretischen Grundlagen zur Erweiterung des SAFT-Modells auf Copolymere wurde von Amos und Jackson [7], Banaszak et al. [8], und Shukla und Chapman [9] erarbeitet. In dieser Arbeit wird die Copolymer-variante der PC-SAFT-Gleichung [11] verwendet. Bezüglich der Details der Ausdrücke zur Berechnung der Freien Helmholtz-Energie wird auf [11] verwiesen.

Die Abfolge der verschiedenen Segmente innerhalb eines Copolymermoleküls muss für die SAFT-Modellierung nicht exakt bekannt sein. Die Anzahl der binären Segment-Kontakte ist durch die beiden folgenden Größen definiert: Segmentverhältnis $z_{i\alpha}$ und Bindungsverhältnis $B_{i\alpha i\beta}$. Das Segmentverhältnis berechnet sich nach: $z_{i\alpha} = m_{i\alpha}/m_i$ wobei $m_{i\alpha}$ die Anzahl der Segmente des Typs α in der Copolymerkette i darstellt, welche insgesamt aus m_i Segmenten zusammengesetzt ist. $m_{i\alpha}$ ergibt sich aus: $m_{i\alpha} = w_{i\alpha} \cdot M_i \cdot (m/M)_{i\alpha}$. Hierbei bezeichnet $w_{i\alpha}$ das Massenverhältnis von Monomer Typ α im Copolymermolekül. M_i ist das Molekulargewicht des Copolymer I und $(m/M)_{i\alpha}$ ist die Anzahl Segmente des Typs α bezogen auf die Masse des α -Monomers. Das Bindungsverhältnis $B_{i\alpha i\beta}$ bezeichnet den Anteil der Bindungen zwischen den α - und β -Segmenten zur Gesamtzahl an Segment-Segment-Bindungen. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Copolymere handelt es sich um Produkte mit bestmöglicher chemischer Einheitlichkeit (vgl. Abschnitt 3) und statistischer Verteilung der Segmentbausteine. Für die Modellierung werden nach [11] für statistische Copolymere des Typs Poly(α -*co*- β) folgende Annahmen getroffen:

- (I) wenn der Anteil der β -Segmente in der Polymerkette kleiner ist als der von α werden alle β -Segmente als jeweils ausschließlich mit benachbarten α -Segmenten verknüpft erachtet. β - β -Verknüpfungen werden folglich nicht berücksichtigt.
- (II) Copolymere mit identischer Anzahl von α and β -Segmenten werden als streng alternierend angenommen.

Die Bindungsverhältnisse für statistische Copolymere mit $z_{i\beta} < z_{i\alpha}$ berechnen sich nach:

$$B_{i\alpha\beta} = 2 \cdot (m_{i\beta}/(m_i-1))$$

 $B_{i\beta i\beta} = 0$

 $B_{i\alpha i\alpha} = 1 - B_{i\alpha\beta}$

Zur Beschreibung eines nicht assoziierenden Copolymermoleküls (Index I) mit PC-SAFT werden für jeden Segmenttyp drei Reinstoffparameter (s.o.) benötigt. Diese sind, mit Index α für einen der beiden Segmenttypen; der Segmentdurchmesser $\sigma_{i\alpha}$, die Segmentzahl $m_{i\alpha}$ für Segment α im Copolymer und der Energieparameter $\varepsilon_{i\alpha}/k$. Hinzu kommt der Parameter für die binäre Wechselwirkung zwischen Segment α und β .

Bei der Modellierung einer Mischung eines Lösungsmittels mit einem Copolymer wie z.B. Ethen / Ethen-Ethylacrylat-Copolymer braucht man somit die Reinstoffparameter von Polyethylen, von Poly(EA) und von Ethen. Darüber hinaus sind die binären Wechselwirkungsparamter $k_{i\alpha i\beta}$, $k_{i\alpha E}$, and $k_{i\beta E}$ erforderlich. $k_{i\alpha E}$ und $k_{i\beta E}$ repräsentieren die Wechselwirkung zwischen dem jeweiligen Homopolymer-Segment und Ethen (Solvens). Diese Parameter sollen in dieser Arbeit soweit möglich anhand von experimentellen Daten zu den Randsystemen Ethen / Hompolymer und damit unabhängig von den Copolymer-Ergebnissen ermittelt werden. Der Parameter $k_{i\alpha i\beta}$, welcher die Wechselwirkung der verschiedenen Segmente untereinander innerhalb des Copolymermoleküls beschreibt, ist somit der einzige der aus Anpassung an die Copolymerdaten erhalten wird.

6.2 Ergebnisse

6.2.1 System Ethen / Ethen-Methylacrylat-Copolymer

Für die Modellierung von Ethen/Ethen-Copolymer-Systemen mit dem PC-SAFT-Modell werden, wie im vorherigen Abschnitt erläutert, die Reinstoffparameter für das Lösungsmittel Ethen und für beide zugehörigen Homopolymere benötigt. Für die Behandlung des Systems Ethen / Ethen-Methylacrylat-Copolymer ist somit die Kenntnis der Reinstoffparameter von Ethen, Polyethylen und von Polymethylacrylat (Poly(MA)) erforderlich. Die Parameter für Ethen und Polyethylen als auch der zugehörige binäre Parameter des Ethen-Polyethylen-Systems k_{ii} sind aus der Literatur bekannt [10]. Für das System Ethen / Poly(MA) wie auch für das System Ethen / Poly(MMA) konnten experimentell keine Trübungsdrücke bestimmt werden, da diese Systeme offenbar so hohe Trübungsdrücke aufweisen, dass sie innerhalb der Grenzen der in dieser Arbeit verwendeten Messtechnik (260°C, 3000 bar, vgl. Abschnitt 3.3.6) nicht homogen mischbar sind. Zur Umgehung dieses Problems wurden daher Trübungsdruckmessungen unter Anwendung des für Poly(meth)acrylate besseren Lösungsmittels Propen vorgenommen. Die Reinstoffparameter für Poly(MA) und Poly(MMA) können anschließend durch eine gleichzeitige Anpassung der Dichten von Poly((M)MA) [15] und der Trübungsdruckkurven für Propen / Poly((M)MA) ermittelt werden, wobei ausgenutzt wird, dass Reinstoffdaten für Propen bereits bekannt sind. Die erhaltenen Werte sind im Anhang D zusammen mit den Reinstoffparametern der weiteren in dieser Arbeit untersuchten Homopolymere aufgelistet.

Anzumerken ist, dass der hier ermittelte Energieparameter für Poly(MA) und der binäre Wechselwirkungsparameter für Propen / Poly(MA) sich von den von Groß et al. [11] bereits publizierten Werten unterscheiden. Allerdings beruhen die Literaturdaten, da bislang keine experimentellen Trübungsdrücke für Propen / Poly(MA) verfügbar waren, auf Anpassungen an Poly(MA)-Dichten und Ergebnissen zum System Octanon / Poly(MA) im Druckbereich von 20 bis 50 bar. Dies bedeutet, dass ein erheblich niedrigerer Druckbereich untersucht wurde und weiterhin ein polares Lösungsmittel und damit eines gänzlich anderen Typs als bei den Messungen in dieser Arbeit verwendet wurde. Darüberhinaus musste der binäre Parameter für Propen / PolyMA an Trübungsdrücke für das Coplymersystem Propen / E-MA angepasst werden. Mit den in [11] mitgeteilten Werten konnten die experimentellen Ergebnisse für Propen / Poly(MA) in dieser Arbeit nicht korrekt beschrieben werden. Die in dieser Arbeit ausgeführte erneute Bestimmung erscheint daher gerechtfertigt als auch bezüglich des Ergebnisses verlässlicher.

In Abbildung 6.1 wird die Eignung der in dieser Arbeit erhaltenen Parameter zur Beschreibung der experimentellen Daten von Propen / Poly(MA) und Propen / Poly(MMA) mit dem PC-SAFT-Modell illustriert.



Abbildung 6.1: Trübungsdrücke für Mischungen aus Propen mit Poly(MA) bzw. Propen mit Poly(MMA). Die Symbole kennzeichnen die experimentellen Daten. Die Linien stellen die Ergebnisse mit den in Anhang D aufgelisteten Parametern durchgeführten Modellrechnungen mit PC-SAFT dar.

Bei der Beurteilung der Güte der Übereinstimmung von gerechneten und gemessenen Daten ist zu berücksichtigen, dass für die Modellierungen der experimentell bestimmte M_w -Wert als Molekulargewicht des Polymers eingesetzt und somit die Polydispersität vernachlässigt wird. Mit Ausnahme des Druckbereiches oberhalb von 2200 bar bei Propen / Poly(MA) und oberhalb von 1800 bar bei Propen / Poly(MMA) stimmen die Ergebnisse der Modellierungen (Linien) gut mit den experimentellen Daten (Symbole) überein.

In Abbildung 6.2 werden Trübungskurven für Mischungen aus Ethen und Ethen-Methylacrylat-Copolymeren mit unterschiedlichem MA-Gehalt im Copolymer gezeigt. Die experimentellen Datenpunkte wurden einer vorangegangenen Arbeit [12] entnommen. Die Ergebnisse der unter Anwendung der in Anhang D aufgelisteten Parameter ausgeführten Modellierung mit PC-SAFT sind als Linien dargestellt. Zum Vergleich ist in Abbildung 6.2 außerdem eine Trübungskurve für Ethen / Polyethylen aufgenommen.



Abbildung 6.2: Trübungsdruckkurven für Mischungen aus Ethen und Ethen-Methylacrylat-Copolymeren bei einer Polymerkonzentration von 5 Gew.%. Die experimentellen Daten (Symbole) sind mit Ausnahme der Ergebnisse für Polyethylen der Literatur [12] entnommen. Die Linien entsprechen Modellrechnungen mit der PC-SAFT-Zustandsgleichung unter Anwendung der im Anhang D auf-geführten Parameter.

Ausgehend vom Entmischungsdruck für Polyethylen wird der Trübungsdruck mit steigenden MA-Gehalt im Copolymer zunächst abgesenkt. Wie bereits erwähnt, ist Poly(MA) bei einer Polymerkonzentration von 5 Gew.% innerhalb der experimentellen Druck- und Temperaturgrenzen in Ethen unlöslich. Der nach dem PC-SAFT-Modell für eine Mischung aus Ethen und 5 Gew.% Poly(MA) mit einem mittleren Molekulargewicht (M_w) von 100 kg/mol bei 250°C zu erwartende Trübungsdruck beträgt ca. 3200 bar. Anhand der in Abbildung 6.2 für das Ethen / E-MA-System dargestellten experimentellen und modellierten Trübungsdrücke wird gezeigt, dass durch Anwendung eines einzigen an die Daten anzupassenden Parameters (binärer Parameter $k_{i\alpha\,i\beta}$, zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Methylacrylatsegment und Ethylensegment) eine sehr gute Übereinstimmung erreicht werden kann. Die Anpassung ergibt eine in guter Näherung lineare Abhängigkeit von $k_{i\alpha\,i\beta}$ vom MA-Gehalt im Copolymer (siehe Abbildung 6.3). Der vollständige Parametersatz, der bei den Modellrechnungen für Ethen / E-MA und die weiteren in dieser Arbeit untersuchten Copolymersysteme verwendet wurde ist im Anhang D angegeben.



Abbildung 6.3: Abhängigkeit des bei der Modellierung des Systems Ethen / E-MA verwendeten binären Wechselwirkungsparameter $k_{i\alpha\,i\beta}$ vom MA-Gehalt im Copolymer.

Die Abhängigkeit des Trübungsdrucks von der Copolymerzusammensetzung F_{MA} wird von Byun et al. [13] mit der Wirkung zweier gegenläufiger Effekte erklärt. Bei kleinen F_{MA} -Werten verbessern die mit dem Einbau der polaren MA-Einheiten ins Copolymer möglichen Wechselwirkungen des Quadrupolmoments des Lösungmittels Ethen mit den MA-Einheiten die Löslichkeit. Mit zunehmenden MA-Gehalt im Copolymer erhalten verstärkt intermolekulare polare Wechselwirkungen zwischen den Carboxylgruppen der MA-Einheiten im Copolymer Bedeutung, welche eine Verschlechterung der Löslichkeit bewirken. Diese Wechselwirkung sollte oberhalb von $F_{MA} \approx 20$ mol % dominant werden und das Löslichkeitsverhalten bestimmen. Die bei geringen F_{MA} -Werten auftretende Erniedrigung des Trübungsdrucks mit F_{MA} kann allerdings auch mit der Wirkung der eingebauten MA-Einheiten als Kurzkettenverzweigungen erklärt werden. So ist aus Studien zum Entmischungsverhalten von Ethen- α -Olefin-Copolymeren bekannt, dass sich die Copolymerlöslichkeit in Ethen mit zunehmendem Anteil Kurzkettenverzweigungen verbessert [14].

6.2.2 System Ethen / Ethen-Ethylacrylat-Copolymer

In Abbildung 6.4 sind die für das System Ethen / E-EA und die Randsysteme Ethen / Polyethylen bzw. Ethen / Poly(EA) gemessenen Trübungsdrücke gemeinsam mit den Ergebnissen von PC-SAFT-Modellierungen dargestellt.



Abbildung 6.4: Trübungsdruckkurven für Mischungen aus Ethen und Ethen-Ethylacrylat-Copolymeren mit unterschiedlichem Ethylacrylatgehalt im Copolymer. Die Symbole stehen für experimentelle Datenpunkte. Die Linien entsprechen Modellrechnungen mit der PC-SAFT-Zustandsgleichung.

Die Resultate der Modellierungen sind als durchgezogene Linien und die experimentellen Daten als Symbole gezeichnet. Ähnlich wie bei der Situation für Ethen / E-MA nimmt der Trübungsdruck für Ethen / E-EA von ethenreichen Copolymeren mit zunehmenden EA-Gehalt im Copolymer zunächst ab. Nach Durchlaufen eines Minimums bei einem EA-Gehalt von ca. 30 mol-% steigt der Trübungsdruck wieder an. Die Reinstoffparameter für Poly(EA) wurden durch gleichzeitiges Anpassen an Dichtedaten für Poly(EA) [15] und an die Trübungsdrücke für E / Poly(EA) bestimmt. Für den binären Parameter k_{ij} , welcher die Wechselwirkungen zwischen Ethen und dem Homopolymer Poly(EA) beschreibt, wurde ein Wert von 0.0135 erhalten.. Aus Abbildung 6.4 ist die sehr gute Übereinstimmung der mit PC-SAFT berechneten Trübungsdrücke und der experimentellen Daten klar erkennbar. Für den Parameter $k_{i\alpha i\beta}$, welcher die Wechselwirkung zwischen polymeren Ethylensegmenten und Ethylacrylatsegmenten berücksichtigt, wurde durch Anpassung an die experimentellen Daten ein (konstanter) Wert von 0.020 bestimmt. Für das Ethen / E-EA System ergibt sich daher die besonders vorteilhafte Situation, dass das Trübungsdruckverhalten im untersuchten Zustandsund Zusammensetzungsbereich ausschließlich mit Reinstoffparametern und drei binären, weder von der Temperatur noch von der Copolymerzusammensetzung abhängenden, Parametern beschrieben werden kann.

6.2.3 System Ethen / Ethen-Propylacrylat-Copolymer

Die für das System Ethen / E-PA bestimmten Trübungsdrücke finden sich in Abbildung 6.5. Im Unterschied zu den Beobachtungen für die homologen Systeme E / E-MA und E / E-EA nimmt der Trübungsdruck für E / E-PA ausgehend von Ethen / Polyethylen bis zum zweiten Randsystem Ethen / Poly(PA) stetig ab.



Abbildung 6.5: Trübungsdruckkurven für Mischungen aus Ethen und Ethen-Propylacrylat-Copolymeren mit unterschiedlichem Propylacrylatgehalt im Copolymer. Die Symbole stellen experimentelle Datenpunkte dar. Die Ergebnisse der Modellrechnungen mit der PC-SAFT-Zustandsgleichung sind als Linien gezeichnet.

Für das System Ethen / E-PA musste eine alternative Strategie zur Bestimmung der Poly(PA)-Reinstoffparameter verwendet werden, da bislang keine Dichtedaten für Poly(PA) aus der Literatur bekannt sind. Aus diesem Grund wurden die Reinstoffparameter für Poly(PA) aus jeweils einer Auftragung der Werte der Parameter für Poly(MA), Poly(EA) und Poly(BA) gegen die Zahl der Kohlenstoffatome der Alkylestergruppe durch Interpolation ermittelt. Die Vorgehensweise wird in Abbildung 6.6 illustriert.



Abbildung 6.6:

Auftragung der Reinstoffparameter: Quotient aus Segmentzahl und Molekulargewicht m/M, Energieparameter E/k und Segmentdurchmesser σ für Poly(MA), Poly(EA) und Poly(BA) gegen die Anzahl Kohlenstoffatome in der Alkylestergruppe. Die offenen Symbole stellen die Ergebnisse der Interpolation für Poly(PA) dar.

In der Grafik sind die Werte für *m/M*, ε/k und σ für die drei Homopolymere in Form gefüllter Symbole aufgetragen. Die offen gezeichneten Symbole entsprechen hierbei den interpolierten Werten für Poly(PA). Für alle drei Parameter wird innerhalb der homologen Reihe eine gute Korrelation mit der Anzahl der Kohlenstoffatome gefunden. Dies spricht für die Eignung der gewählten, eher pragmatischen Methode der Interpolation. Wie aus Abbildung 6.5 erkennbar können mit der PC-SAFT-Zustandsgleichung (durchgezogene Linien) unter Anwendung der durch Interpolation erhaltenen Parameter die experimentellen Trübungsdrücke (Symbole) auch für das System E / E-PA in guter Übereinstimmung beschrieben werden.

6.2.4 System Ethen / Ethen-Butylacrylat-Copolymer

In Abbildung 6.7 werden die Ergebnisse der PC-SAFT-Modellierungen für das System Ethen / E-BA zusammen mit experimentellen Daten aus der Literatur [3, 9] und einer in dieser Arbeit bestimmten Trübungsdruckkurve ($E_{73,2}BA_{26,8}$) gezeigt. Vergleichbar zu den Beobachtungen für Ethen / E-PA, nimmt der Trübungsdruck bei konstanter Temperatur mit zunehmendem BA-Gehalt ab.



Abbildung 6.7: Trübungsdruckkurven für Mischungen aus Ethen und Ethen-Butylacrylat-Copolymeren mit unterschiedlichem Butylacrylatgehalt im Copolymer. Die Symbole stehen für experimentelle Datenpunkte. Die Linien entsprechen Modellrechnungen mit der PC-SAFT-Zustandsgleichung.

Analog zu der Vorgehensweise für Ethen / E-EA wurden die Reinstoffparameter für Poly(BA) durch gleichzeitiges Anpassen an Dichten von Poly(BA) und Trübungsdruckdaten für Ethen / Poly(BA) ermittelt. Der binäre Wechselwirkungsparameter von Ethylen- und BA-Segmenten im Copolymer $k_{i\alpha\,i\beta}$, wurde hierbei zu Null bestimmt. Dies bedeutet, da $k_{i\alpha\,i\beta}$ praktisch einen Korrekturparameter darstellt, dass die Wechselwirkung für Ethylen- und BA-Segmente für das System Ethen / E-BA angemessen durch die Parameter der Homopolymer-Systeme charakterisiert wird. Mit diesem besonders einfachen Modell wird, wie aus Abbildung 6.7 ersichtlich, eine zwar nicht perfekte, zumindest aber befriedigende Beschreibung der experimentellen Trübungsdrücke erreicht.

Diskussion des Einflusses der Länge des Esteralkylgruppe auf den Trübungsdruck

In Abbildung 6.8 wird die Abhängigkeit des Trübungsdrucks vom Acrylatanteil F_A im Copolymer für die vollständige Serie der experimentell und modellierend untersuchten Ethen / E-Alkylacrylat-Systeme für 200°C dargestellt. Die durchgezogenen Kurven entsprechen den mit den angegebenen durchschnittlichen Molmassen erhaltenen Modellierungsergebnissen¹. Die Symbole stehen für die experimentellen Daten.



Abbildung 6.8: Abhängigkeit des Trübungsdrucks von E-MA-, E-EA-, E-PA- und E-BA-Copolymeren von der Copolymerzusammensetzung bei 200°C und einer Polymerkonzentration von 5 Gew.% in Ethen. Die Symbole entsprechen Messdaten. Die Linien stehen für mit PC-SAFT berechnete Werte.

Folgende Beobachtungen ergeben sich aus Abbildung 6.8:

- (1) Bei geringem Acrylatgehalt im Copolymer ($F_A < 10 \mod \%$) unterscheiden sich die Trübungsdrücke der verschiedenen Copolymersysteme kaum. Die Größe der Estergruppe spielt hier keine wesentliche Rolle.
- (2) Ab einem Acrylatgehalt von ca. 10 mol % differieren die Trübungsdrücke der Ethen / Ethen-Acrylat-Systeme. Für E-MA und E-EA durchläuft der Trübungsdruck mit zunehmenden Acrylatgehalt ein Minimum und steigt zu höheren F_A-Werten an. Für E-MA wird ein ausgeprägtes, für E-EA nur ein flaches Minimum

¹ Die zum Teil weniger gute Deckung der Modellierungsergebnisse mit den experimentellen Daten in Abb. 6.8 beruht darauf, dass im Unterschied zu den Rechnungen zu den Trübungskurven bei den Modellierungen für Abb. 6.8 lediglich Mittelwerte der jeweiligen Molekulargewichte der Probenserien verwendet wurden.

festgestellt. Für E-PA und E-BA nimmt der Trübungsdruck ausgehend von Polyethylen kontinuierlich bis zum entsprechenden Homopolymer Poly(PA) bzw. Poly(BA) ab.

(3) Unter der Annahme, dass das Ansteigen des Trübungsdrucks mit zunehmenden Acrylatgehalt durch intersegmentelle Wechselwirkungen der polaren Carboxylgruppen bedingt wird, zeigen die in Abbildung 6.8 dargestellten Ergebnisse, dass die Abschirmung der Carbonylfunktion durch lediglich eine Methylgruppe gering ist. Der deutliche Unterschied im Trübungsdruckverhalten von Ethen / E-MA und Ethen / E-EA zeigt auf, dass der Ersatz der Estermethylgruppe durch eine Ethylgruppe zu einer erheblich verstärkten Abschirmung führt. Die weitere Vergrößerung der Alkylestergruppe über die Propyl- zur Butylestergruppe verringert den Trübungsdruck nur noch in geringem Ausmaß. Übereinstimmend hierzu haben Studien zum Trübungsdruckverhalten des Systems Ethen / E-Ethylhexylacrylat [16] aufzeigen können, dass eine noch weitergehende Vergrößerung der Esteralkyleinheit den Trübungsdruck erwartungsgemäß im Vergleich nur wenig weiter absenkt.

6.2.5 System Ethen / Ethen-Methylmethacrylat-Copolymer

Die für das System Ethen / E-MMA erhaltenen Modellierungsergebnisse sind in Abbildung 6.9 als durchgezogene Linien zusammen mit den experimentellen Daten (Symbole) dargestellt.



Abbildung 6.9: Trübungsdruckkurven für Mischungen aus Ethen und Ethen-Methylmethylacrylat-Copolymeren mit unterschiedlichem Methylmethacrylatgehalt im Copolymer. Die Symbole stellen experimentelle Datenpunkte dar. Die Linien entsprechen den Resultaten von Modellrechnungen mit der PC-SAFT-Zustandsgleichung.

Für Poly(MMA) wurden die Reinstoffparameter durch Anpassen der Propen / Poly(MMA)-Trübungsdrücke analog zu der für Poly(MA) genutzten Vorgehensweise ermittelt (vgl. Abbildung 6.1). Die binären Parameter für Ethen / Poly(MMA) und die binären Parameter für die Wechselwirkung zwischen Ethylen- and Methylmethacrylat-Segmenten, $k_{i\alpha i\beta}$, wurden durch Anpassung an Trübungsdruckdaten für Ethen / E-MMA ermittelt. Hierbei zeigte sich, dass die experimentellen Daten gut beschrieben werden, wenn ähnlich zu Ethen / E-MA eine lineare Abhängigkeit von $k_{i\alpha i\beta}$ von der Copolymerzusammensetzung angenommen wird

6.2.6 System Ethen / Ethen-Butylmethacrylat-Copolymer

In Abbildung 6.10 finden sich die für Ethen / E-BMA gemessenen Trübungsdrücke gemeinsam mit Ergebnissen der Modellrechnungen mit PC-SAFT. Vergleichbar mit dem System Ethen / E-MMA durchläuft der Trübungsdruck ein Minimum, welches allerdings erst bei einem relativ hohen Methacrylatgehalt von ca. $F_{BMA} = 44 \text{ mol }\%$ auftritt. Das zugehörige Homopolymer Poly(BMA) ist in Relation zu Polyethylen bei deutlich geringeren Drücken in fluidem Ethen löslich.



Abbildung 6.10: Trübungsdruckkurven für Mischungen aus Ethen und Ethen-Butylmethacrylat-Copolymeren mit unterschiedlichem Butylmethacrylatgehalt im Copolymer. Die Symbole stehen für experimentelle Datenpunkte. Die Linien entsprechen den Ergebnissen von Modellrechnungen mit der PC-SAFT-Zustandsgleichung.

Die PC-SAFT-Modellierungen ergeben wie beim System Ethen/E-MMA eine gute Übereinstimmung der gerechneten mit den experimentellen Trübungsdrücken bei Berücksichtigung einer linearen Abhängigkeit des die Wechselwirkung von Ethylen- und Butylmethacrylat-Segmenten beschreibenden Parameters $k_{i\alpha i\beta}$ mit dem BMA-Gehalt im Copolymer.

Diskussion des Einflusses der α-Methylgruppe auf den Trübungsdruck

Für einen Vergleich der Ethen / E-Methacrylat- mit den Ethen / E-Acrylat-Systemen mit identischer Alkylestergruppe ist in Abbildung 6.11 die Abhängigkeit des Trübungsdrucks von der Copolymerzusammensetzung F_A für Ethen / E-MA und Ethen / E-MMA sowie für Ethen / E-BA und Ethen / E-BMA für 200°C aufgetragen. Die experimentellen Daten gelten für Copolymere mit Molekulargewichten von 40 bis 130 kg/mol.



Abbildung 6.11: Abhängigkeit des Trübungsdrucks von der Copolymerzusammensetzung, (F_A) für E-MA und E-BA-Copolymere im Vergleich zu E-MMA- und E-BMA-Copolymere bei 200°C.

Das Absinken der Trübungsdrücke mit zunehmenden F_A ist für ethenreiche Methyl- und Butyl(meth)acrylat-Copolymere bis zu einer Copolymerzusammensetzung von $F_A = 6 \text{ mol } \%$ jeweils ähnlich. Für die Copolymere mit Methylestergruppen wird bis etwa 20 mol % ein nahezu übereinstimmender Verlauf der Trübungsdrücke beobachtet. Zu höheren F_A -Werten ist der Wiederanstieg des Trübungsdrucks für Ethen / E-MA im Vergleich zu Ethen / E-MMA stärker ausgeprägt. Wenn angenommen wird, dass das Trübungsdruckverhalten von Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymeren maßgeblich von der Qualität der Abschirmung der polaren Carboxylatfunktionen durch die Esteralkylgruppen bestimmt wird, kann der Unterschied zwischen Ethen / E-MMA und Ethen / E-MA mit der zusätzlich abschirmenden Wirkung der α -Methylgruppe des MMA-Comonomers erklärt werden. Dieser Ansatz macht allerdings nicht den Unterschied der Trübungsdrücke der E-BA- und E-BMA-enthaltenden Systeme verständlich, da bei diesen zwar im Bereich geringer B(M)A-Gehalte im Copolymer ebenfalls eine Löslichkeitsverbesserung durch die Anwesenheit von α -Methylgruppe gefunden wird, allerdings bei höheren Gehalten der umgekehrte Effekt auftritt. Es ist daher zu vermuten, dass das Trübunsgdruckverhalten dieser Copolymersysteme durch weitere Effekte beeinflusst wird.

Der zusätzliche Einbau einer α -Methylgruppe in die Hauptkette des Polymeren beim Übergang vom Comonomer MA zu MMA bzw. von BA zu BMA sollte außer zu einer verstärkten Abschirmung und damit zu verbesserter Löslichkeit auch zu einer verminderten Flexibilität der Polymerkette führen. Dieser in Richtung verschlechterter Löslichkeit und damit auf höhere Trübungsdrücke zielende Effekt ist verbunden mit dem Begriff der sogenannten "entropy penalty" [17]. Mit der Anwesenheit von α -Methylgruppen in Ethen-Copolymeren sollten somit zwei auf den Trübungsdruck gegenläufig wirkende Effekte verknüpft sein. Es ist denkbar, dass die relative Bedeutung dieser beiden Effekte von der Größe der Alkylestergruppe abhängt. Es kann angenommen werden, dass bei den Systemen Ethen / E-MA und Ethen / E-MMA die zusätzliche Abschirmung durch die α -Methylgruppe dominant ist.

Die Verringerung des Trübungsdrucks durch den Einbau von (Meth)Acrylat-Comonomeren bei geringem Comonomergehalt im Copolymer kann auch mit der Wirkung der Comonomergruppe als Kurzkettenverzweigung erklärt werden. Diese Annahme macht gleichzeitig die im angesprochenen Bereich geringeren Trübungsdrücke von Ethen / E-BMA im Vergleich zu Ethen / E-BA verständlich. Da intersegmentelle Wechselwirkungen der Carbonylgruppe durch die gute Abschirmung seitens der Butylestereinheiten bei den E-B(M)A-Copolymeren vermutlich nur eine untergeordnete Rolle spielen, sollte der "entropy-penalty"-Effekt für diese Copolymerfamilie bei hohem F_A besonders wirksam sein. Dies erklärt die bei höheren F_{A} -Werten für E-BMA-System im Vergleich zu E-BA höheren Trübungsdrücke. Die im Vorangegangenen vorgestellte Annahme zweier gegenläufig wirkender Effekte (Verzweigungswirkung und "entropy penalty") durch den Einbau von Methacrylatcomonomeren stellt eine konsistente Erklärung des für Ethen / E-BMA und Ethen / E-BA beschriebenen "Kreuzens" des Verlaufs des Trübungsdrucks mit F_A dar.

Es sei angemerkt, dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass der signifikante Unterschied des Trübungsdrucks dieser beiden System bei hohem F_A möglicherweise auch aus

unterschiedlichen Verzweigungsgraden von Kurzkettenverzweigungen resultiert. So ist für (Co)Polymerisationen [18] von Acrylaten bei hohen Temperaturen bekannt, dass das α -Wasserstoffatom an der Polymerhauptkette eine hohe Transferaktivität aufweist. Somit könnte analog der Erklärung für die Absenkung des Trübungsdrucks bei geringem F_A , die Trübungsdruckreduktion bei hohen BA-Gehalten im Copolymer durch das verstärkte Auftreten von Verzweigungen bewirkt werden. Für die Ethen / E-Methacrylat-Systeme ist aufgrund der Abwesenheit reaktiver α -Wasserstoffatome, kein wesentlicher Anteil Verzweigungen zu erwarten. Für eine weitergehende Diskussion der Auswirkung von Verzweigungen auf das Entmischungsverhalten von Ethen-Copolymeren wird an dieser Stelle vorgeschlagen, eine Analyse der Polymermikrostruktur mittels quantitativer ¹³C-NMR auszuführen.

Diskussion des binären Wechselwirkungsparameters $k_{i\alpha i\beta}$

Die im Rahmen dieser Arbeit durch Modellierung experimenteller Trübungsdruckdaten für die Systeme Ethen / E-(Meth)acrylat mit dem PC-SAFT-Modells erhaltenen Werte für $k_{i\alpha i\beta}$ sind angepasste Parameter. In Abbildung 6.12 wird der Einfluss von $k_{i\alpha i\beta}$ auf die Ergebnisse der Trübungsdruckmodellierungen am Beispiel zweier Ethen-Polypropylacrylat-Copolymere mit unterschiedlichem Propylacrylatgehalt (E_{93.1}PA_{6.9} und E_{73.8}PA_{26.2}) illustriert.



Abbildung 6.12: Berechnete Trübunsgdruckkurven für Mischungen aus Ethen und Ethen-Propylacrylat-Copolymeren mit unterschiedlichem Comonomergehalt. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Modellierungsergebnissen bei Anpassung an experimentelle Daten ($k_{i\alpha \ i\beta} = 0.010$). Die gestrichelt bzw. punktiert gezeichneten Kurven stehen für die Ergebnisse von Modellierungen unter Anwendung von $k_{i\alpha \ i\beta} = 0$.

Die gepunkteten bzw. gestrichelt dargestellten Linien stehen für Modellierungen für welche $k_{i\alpha i\beta} = 0$ angenommen wird. Beide Kurven weichen signifikant von den durchgezogen gezeichneten Kurven ab, welche mit $k_{i\alpha i\beta} = 0.010$ aus der Anpassung der experimentellen Trübungsdrücke berechnet wurden. Der Vergleich zeigt, dass die Größe des $k_{i\alpha i\beta}$ -Wertes einen erheblichen Einfluss auf die Lage der berechneten Trübungsdruckwerte hat.

Obwohl die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen $k_{i\alpha i\beta}$ -Werte angepasste Größen sind, erscheint es interessant, die Abhängigkeit von $k_{i\alpha i\beta}$ von der Größe der Alkylestergruppe und vom Effekt der α -Methylgruppe (verbunden mit dem Übergang von Acrylat- zu Methacrylat-Systemen) zu untersuchen. In Abbildung 6.13 sind die ermittelten Werte für $k_{i\alpha i\beta}$ in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung dargestellt.



Abbildung 6.13: Abhängigkeit der binären Wechselwirkungsparameter $k_{i\alpha\,i\beta}$ von der Copolymerzusammensetzung für verschiedene Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymersysteme. Ergebnisse erhalten aus PC-SAFT-Rechnungen angepasst an experimentelle Daten.

Während für E-MA eine lineare Abhängigkeit von $k_{i\alpha i\beta}$ von der Copolymerzusammensetzung beobachtet wird, sind die Werte für $k_{i\alpha i\beta}$ für E-BA, E-PA, und E-EA unabhängig von F_A und nehmen mit zunehmender Alkylestergröße ab. Für die $k_{i\alpha i\beta}$ -Werte von E-MMA und E-BMA wird eine besonders ausgeprägte Abhängigkeit von F_A festgestellt. Interessanterweise sind die für verschwindenden Methacryaltgehalt extrapolierbaren $k_{i\alpha i\beta}$ -Werte von E-MMA und E-BMA den jeweiligen $k_{i\alpha i\beta}$ -Werten für die zugehörigen Ethen-Acrylat-Copolymeren mit derselben Alkylestergruppe nahezu gleich.

6.2.7 Abhängigkeit des Trübungsdrucks von der Molmasse

Bei den in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Modellierungen der Entmischungsdrücke für Ethen/Ethen-Copolymer-Systeme wurden die experimentell ermittelten Gewichtsmittel der Molmasse M_w der jeweils betrachteten Copolymerprobe berücksichtigt (vgl. 3.2.5). Nach der Bestimmung der Reinstoffparameter und der binären Wechselwirkungsparameter erschien es interessant, die Eignung des aufgestellten PC-SAFT-Modells zur Beschreibung der Molmassenabhängigkeit des Trübungsdrucks zu prüfen. Es wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die verschiedenen Reinstoff- und binären Parameter bei der Modellierung der Copolymer-Systeme hinsichtlich der möglichst guten Beschreibung der Abhängigkeit des Trübungsdrucks von der Copolymerzusammensetzung optimiert wurden. Es gehen daher keine systematischen Informationen zur Molmassenabhängigkeit in das Modell ein. Somit handelt es sich bei den im Folgenden beschriebenen Untersuchungen um einen Test der Voraussagefähigkeit des PC-SAFT-Modells.

Ergänzend zu den Messungen an Copolymersystemen wurden Trübungsdrücke für fünf Polyethylenproben mit deutlich unterschiedlichen Molmassen aufgenommen. Diese Proben wurden analog der für die Copolymere beschriebenen Vorgehensweise im Rahmen einer anderen Arbeit [19] ebenfalls bei 2000 bar in der in Abschnitt 3.1.4 beschriebenen Mini-Technikums-Anlage hergestellt. Die verschiedenen Molmassen der Proben wurden hierbei durch Variation der Synthesetemperatur und z.T. der Molmassenregler-Konzentration (Propionaldehyd) erhalten. Die Molmassenverteilungen wurden mittels Hochtemperatur-GPC (vgl. Abschnitt 3.2.5) bei der BASF AG (Ludwigshafen) bestimmt.

Die Ergebnisse der Messungen (Symbole) sind in Abbildung 6.14 gemeinsam mit modellierten Trübungskurven (durchgezogene Linien) dargestellt. Für die Modellierungen wurden die in Ref. [10] veröffentlichten Reinstoffparameter verwendet. Die Trübungsdrücke nehmen mit steigenden M_w zu. Die Charakteristik des Verlaufs der Trübungskurven ändert sich dabei nahezu nicht. Die Resultate der Modellrechnungen stimmen sehr gut mit den Messwerten überein. Lediglich für die Probe mit dem höchsten M_w wird keine vollständige Deckung der modellierten Kurve mit den experimentellen Daten gefunden. Unter Berücksichtigung der Unsicherheit der Molmassenbestimmung mittels der GPC-Methode (ca. \pm 10%) kann somit eine bemerkenswert gute Eignung des PC-SAFT-Modells zur Beschreibung der Molmassenabhängigkeit festgestellt werden.



Abbildung 6.14: Experimentelle Trübungsdrücke (Symbole) von Polyethylen-Proben mit unterschiedlichem Gewichtsmittel der Molmasse, M_w im Vergleich zu Modellrechnungen mit PC-SAFT (Linien).

Zum Test der Fähigkeit des PC-SAFT-Modells auch die Molmassenabhängigkeit für Copolymersysteme beschreiben zu können, wurden weitere Trübungsdruckmessungen ausgeführt. Für das System Ethen / E-EA wurden für fünf Proben mit einem EA-Gehalt von jeweils ca. 15 mol-% Trübungsdruckexperimente durchgeführt. Es wird angemerkt, dass die unterschiedlichen Molmassen der E-EA-Proben zum Teil aus verschiedenen Synthesetemperaturen als auch durch Anwendung von Molmassenregler resultieren.

In Abbildung 6.15 ist die experimentell gefundene Abhängigkeit des Trübungsdrucks für Ethen-Ethylacrylat-Copolymere ($F_A = 15 \text{ mol-}\%$) vom Gewichtsmittel der Molmasse M_w für eine Temperatur von 200°C aufgetragen. Miteingezeichnet sind die schon in Abbildung 6.14 vorgestellten Ergebnisse für Polyethylen sowie zwei weitere Polyethylen-Literaturwerte [13, 20]. Ausserdem werden Trübungsdrücke für Ethen-Methacrylsäure-Copolymere aus einer vorangegangenen Arbeit [21] gezeigt. Als durchgezogene Linien sind die jeweiligen, mit PC-SAFT für PE und E-EA berechneten Trübungsdrücke dargestellt.

Aus der Auftragung wird deutlich, dass das PC-SAFT-Modell neben der guten Beschreibung des Ethen / Polyethylen-Systems in hervorragender Weise den Effekt der Molmasse auf den Trübungsdruck für Ethen-Ethylacrylat-Copolymere vorhersagen kann.



Abbildung 6.15: Abhängigkeit des Trübungsdrucks vom Gewichtsmittel, M_W der Molekulargewichtsverteilung. Dargestellt sind Ergebnisse für Polyethylen, Ethen-Ethylacrylat-Copolymeren und Ethen-Methacrylsäure-Copolymeren. Grau gefüllte Symbol stehen für LDPE aus Referenz [13] und[20]. Die durchgezogenen Linien entsprechen Vorausberechnungen mit PC-SAFT.

Für die Trübungsdrücke von Polyethylen und E-EA wird unterhalb von M_w =40 kg/mol eine starke, oberhalb eine verschwindende Abhängigkeit des Trübungsdrucks von der Molmasse festgestellt. Die mit abnehmender Molmasse zunehmende Löslichkeit ist vermutlich auf die ebenfalls abnehmende Dichte der Polymere zurückzuführen. So nimmt der Unterschied der Dichten von Polymer und überkritischen Solvens ab und ein für die Löslichkeit vorteilhaftes Verhältnis stellt sich bereits bei niedrigeren Drücken (weniger verdichtete Phase) ein. Die in Abbildung 6.15 für Polyethylen und E-EA-Copolymer gezeigten Verläufe des Trübungsdrucks sind abgesehen von der absoluten Lage nahezu identisch. Für E-MAS-Copolymere stehen Daten lediglich aus einem eingeschränkten M_w -Bereich zur Verfügung. Illustriert durch die gestrichelt gezeichnete Hilfslinie deutet sich für E-MAS ein Verlauf an der dem der anderen Systemen sehr ähnlich ist.

6.3 Literatur Kapitel 6

- [1] J. Groß, *Dissertation*, Berlin (2001)
- [2] G. Sadowski, *Habilitationsschrift*, Berlin (1999)
- [3] W.G. Chapman, Ind. Eng. Chem. Res. 29 (1990) 1709
- [4] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. G. Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, 2nd Edition*, Prentice Hall. Englewood Cliffs, New Jersey (1986)
- [5] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, *Fluid Phase Equilibria* 52 (1989) 31
- [6] J. A. Barker, D. Henderson, J. Chem. Phys. 47 (1967) 4714
- [7] M. D. Amos, G. Jackson, *Mol. Phys.* **74** (1991) 191
- [8] M. Banaszak, C. K. Chen, M. Radosz, Ind. Eng. Chem Res. 37 (1998) 4453
- [9] K. P. Shukla, W. G. Chapman, *Mol. Phys.* **91** (1997) 1075
- [10] Gross, J.; Sadowski, G., Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 1084
- [11] Gross, J.; Spuhl, O.; Tumakaka, F.; Sadowski, G., *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (2003) 1266
- [12] E. Narr, *Diplomarbeit*, Göttingen (1999)
- [13] Byun, H. S.; Hasch, B. M.; McHugh, M. A.; Mähling, F.-O.; Busch, M; Buback, M., *Macromolecules* 29 (1996) 1625
- [14] Chen, A.-Q.; Radosz, M., J. Chem. Eng. Data 44 (1999) 854
- [15] Rodgers, P. A., J. Appl. Polym. Sci. 48 (1993) 1061
- [16] T. Dröge, *Dissertation* Göttingen (1997)
- [17] J. M. Prausnitz, *Pure Appl. Chem.* Vol. 72, **10** (2000) 1819
- [18] Plessis, C.; Arzamendi, G.; Alberdi, J. M.; van Herk, A. M.; Leiza, J. R.; Asua, J. M., Macromol. Rapid Commun. 24 (2003) 173
- [19] P. Becker, *Dissertation* Göttingen (2001)
- [20] W. Müller, *Dissertation* Karlsruhe (1998)
- [21] M. Buback, H. Latz, Macromol. Chem. Phys. 204 (2003) 638

7. Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein umfangreicher experimenteller Datensatz zu Trübungsdrücken binärer Mischungen aus Ethen und Ethen-(Meth)Acrylat-Copolymeren als auch aus Ethen bzw. Propen und Poly(meth)Acrylaten bereitgestellt. Anhand von Simulationsrechnungen mit der Perturbed-Chain-SAFT-Zustandsgleichung wurde die gute Eignung des theoretischen Modells zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse in weiten Bereichen von Druck, Temperatur und Copolymerzusammensetzung aufgezeigt. Darüber hinaus wurde an Beispielen die korrekte Wiedergabe des Einflusses der mittleren Polymermolmasse auf den Entmischungsdruck demonstriert. Hiermit ist eine gute Basis zur Beschreibung komplexerer Systeme geschaffen worden.

Insbesondere vor dem Hintergrund des technischen Interesses ist es sehr wichtig, die Modellrechnungen auf ternäre Systeme zu erweitern, da in der Praxis neben dem Monomer als auch Solvens Ethen und dem Copolymer in der Reaktionsmischung auch nicht umgesetztes Comonomer vorhanden ist. Erste Ergebnisse derartiger Studien sind vielversprechend [1]. Die in dieser Arbeit im direkten Anschluss an die Synthese und damit unter besonders praxisnahen Bedingungen erhaltenen experimentellen Daten für die Systeme E/EMA/E-EMA und E/BzMA/E-BzMA sind für die Validierung von Modellen für ternäre Mischungen besonders geeignet.

Bei der zukünftigen Weiterentwicklung des PC-SAFT-Modells sollten auch assoziierende Komponenten wie z.B. Säure- oder OH-Gruppen- und eventuell auch aromatische Funktionalität enthaltende Comonomere berücksichtigt werden. Dies würde die Berechnung z.B. des Entmischungsverhaltens von Systemen mit Ethen-(Meth)Acrylsäure-Copolymeren oder E-BzMA-Copolymeren erlauben. Um keine Fitparameter in das Modell einzuführen wäre es hierbei wünschenswert, unabhängig (z.B. spektroskopisch) bestimmte Werte für die assoziativen Wechselwirkungen zu verwenden. Gelingt die Beschreibung von Copolymeren mit (Meth)Acrylsäure, so bestünde eine weitere, besondere Herausforderung in der Modellierung der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse für ternäre Copolymere aus unpolaren, polaren und assoziierenden Monomeren (E-BMA-MAS).

Zur Verringerung des Rechenaufwands wurde für thermodynamische Modellierungen bisher überwiegend und so auch in dieser Arbeit die Verteilung des Molekulargewichts der Polymere vernachlässigt. Für die Rechnungen wird das Gewichtsmittel des Molekulargewichts verwendet und somit die polymere Komponente als quasi monodispers betracht. Da die Molmassenverteilung in vielen Fällen erheblich die Produkteigenschaften der Polymere bestimmt, sollte es bei der Fortentwicklung des PC-SAFT-Modells Ziel sein, die gesamte Information über die Molekulargewichtsverteilung in den Rechnungen zu berücksichtigen. Dies würde das Potential der PC-SAFT-Zustandsgleichung erheblich steigern, da somit auch der Abscheidungsprozess bei der Hochdruck-(Co)Polymerisation oder auch Polymerfraktionierungen simuliert werden könnten. Darüber hinaus wäre es interessant zu testen, inwieweit die Berücksichtigung der Polymermikrostruktur, gegeben durch Kurzund Langkettenverzweigungsgrade sowie die Sequenzlängenverteilung der Comonomere, die Vorhersagegenauigkeit erhöhen kann. Ein vermutlich erst langfristig erreichbares Ziel ist es, durch Integration der kinetischen und thermodynamischen Simulationswerkzeuge ein Modell zu erhalten mit dem der vollständige Produktionsprozess technischer Polymerisationen simuliert werden kann.

Die Untersuchungen zur Copolymerisationskinetik haben ergeben, dass innerhalb der Messgenauigkeit die verschiedenen Ethen-Methacrylat- als auch die Ethen-Acrylat-Copolymer-Systeme bezüglich der Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung vom (Meth)Acrylatgehalt in der Monomermischung nicht unterschieden werden können. Es konnte allerdings für die Ethen-Acrylat-Systeme bei höheren Synthesetemperaturen aufgrund der Selbstinitierung der Comonomere nur ein beschränkter Zusammensetzungsbereich untersucht werden. Für ein detaillierteres Studium der Ethen-Acrylat-Familie sollte ein größerer f_A - F_A -Datensatz bestimmt werden und Copolymere mit höherem Comonomergehalt synthetisiert werden. Um hierbei den Umsatz zu reduzieren, welcher bei hohen Temperaturen den maximalen erzielbaren Comonomergehalt im Copolymer beschränkt, könnte ein Inhibitor verwendet werden oder eine verringerte Reaktorverweilzeit gewählt werden.

Eine weitere reizvolle Fortführung der Studien zur Copolymerisationskinetik besteht darin die Mikrostruktur der synthetisierten Copolymere mittels quantitativer ¹³C-NMR-Spektroskopie zu untersuchen. Hierbei sollte aufgrund der für die Systeme E-BA [2] und E-Methylmethacrylat [3] beschriebenen Schwierigkeiten genau geprüft werden, ob die quantitative Auswertbarkeit der Spektren sichergestellt ist. Mit den aus den ¹³C-NMR-Spektren bestimmbaren Kurz- und Langkettenverzweigungsgraden und den experimentellen Molmassenverteilung können analog [4] durch Modellierungen mit dem Programmpaket Predici[®] die den Transfer-, "backbiting"- und "Scission"-Reaktionen zugeordneten Geschwindigkeitskoeffizienten berechnet werden. Hierdurch wird ein kinetisches Modell erhalten mit welchem die Produkteigenschaften der Copolymere in Abhängigkeit von den Synthesebedingungen simuliert werden können.

Literatur Ausblick

- [1] F. Tumakaka, G. Sadowski, M. Buback, E. Narr, H. Latz, *Proceedings of AIChE 2003 Annual Meeting*, San Francisco / USA, 11/2003
- [2] M. Müller, *Diplomarbeit*, Göttingen (2000)
- [3] L. Wittkowski, *Dissertation*, Göttingen (1998)
- [4] H. C. M. van Boxtel, *Dissertation*, Göttingen (2000)

Anhang A

Verzeichnis der Abkürzungen

А	Acrylat
Α	präexponentieller Faktor, Frequenzfaktor
$B_{ m i}$	integrale Molarabsorptivität der Substanz i
BA	<i>n</i> -Butylacrylat
BMA	<i>n</i> -Butylmethacrylat
BzMA	Benzylmethacrylat
CSTR	"Continous Stirred Tank Reaktor" - Kontinuierlich betriebener Rührkessel
DtBMP	2,6-di-tert-Butyl-4-Methylphenol
DtBP	Di-tert-Butyl-peroxid
Е	Ethen
$E_{ m A}$	Aktivierungsenergie
EA	Ethylacrylat
E-BMA	Poly(Ethen-co-butylmethacrylat)
E-BzMA	Poly(Ethen-co-benzylmethacrylat)
EMA	Ethylmethacrylat
E-MA	Poly(Ethen-co-Methylacrylat)
E-EA	Poly(Ethen-co-Ethylacrylat)
E-EMA	Poly(Ethen-co-Ethylmethacrylat)
E-EHA	Poly(Ethen-co-Ethylhexylacrylat)
E-PA	Poly(Ethen-co-Propylacrylat)
E-BA	Poly(Ethen-co-Butylacrylat)
E-MMA	Poly(Ethen-co-Methylmethacrylat)
EHA	2-Ethylhexylacrylat
EPUE	Explicit Penultimate Unit Effect
f_{A}	Stoffmengenanteil der Komponente A in der Monomermischung
F _A	Stoffmengenanteil der Komponente A im Copolymer
JCI	"Joint Confidence Interval" - gemeinsames Konfidenzintervall
Gew%	Gewichtsprozent
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
IPUE	Implicit Penultimate Unit Effect

k	Boltzmannkonstante					
$k_{ m ij}$	binärer Wechselwirkungsparameter					
$k_{ m pijk}$	Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient für die Addition des Monomeren k an ein Makroradikal mit j als endständiger und i als vorletzter Monomereinheit					
k _t	Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient					
LCST	" <u>L</u> ower <u>C</u> ritical <u>S</u> olution <u>T</u> emperature" - Unterer kritischer Entmischungspunkt					
L	homogene flüssige Phase					
LDPE	Low Density Polyethylene, Polyethylen niedriger Dichte, s.a. PE					
LL	Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewicht					
LM	Lösungsmittel					
т	Segmentzahl, Reinstoffparameter der Perturbed-Chain SAFT Zustandsgleichung					
MA	Methylacrylat					
MAS	Methacrylsäure					
$M_{ m i}$	Molmasse der Komponente i					
m	Massenfluss der Komponente i					
MMA	Methylmethacrylat					
$M_{ m n}$	Zahlenmittelwert der Molmasse					
$M_{ m p}$	mittlere Molmasse einer Monomereinheit im Copolymer					
$M_{ m w}$	Gewichtsmittelwert der Molmasse					
NMR	<u>N</u> uclear- <u>M</u> agnetic- <u>R</u> esonance-Spektroskopie					
n _i	Stoffmenge von Komponente i					
$\dot{n}_{ m A}$	(Meth)Acrylat-Stoffmengenfluss					
$\dot{n}_{ m E}$	Ethen-Stoffmengenfluss					
$\dot{n}_{ m P}$	Copolymer-Stoffmengenfluss					
р	Druck					
PA	Propylacrylat					
PC-SAFT	Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory					
PE	Polyethylen					
Poly(MA)	Polymethylacrylat					
Poly(EA)	Polyethylacrylat					
Poly(EMA)	Polyethylmethacrylat					
Poly(PA)	Polypropylacrylat					
Poly(BA)	Polybutylacrylat					

Poly(MMA)	Polymethylmethacrylat
Poly(BMA)	Polybutylmethacrylat
Poly(BzMA)	Polybenzylmethacrylat
r _i	Copolymerisationsparameter
S	Radikal-Copolymerisationsparameter
SAFT	Statistical Associating Fluid Theory
SS	" <u>S</u> um of <u>S</u> quares of Residuals" - Summe der quadratischen Abweichungen
SSS	"Sum of Squares of Residuals Space" – Raum der Summe der quadratischen Abweichungen
R	Allgemeine Gaskonstante
Т	Absolute Temperatur
UCST	" <u>U</u> pper- <u>C</u> ritical- <u>S</u> olution- <u>T</u> emperature" - Oberer kritischer Entmischungspunkt
Wi	Gewichtungsfaktor für den Datenpunkt i

Griechische Symbole

3	Potentialtiefe der dispersiven Anziehung, der Quotient (ε/k) ist ein Reinstoffparameter der Perturbed-Chain SAFT Zustandsgleichung
δ	chemische Verschiebung
σ	temperaturunabhängiger Segmentdurchmesser, Reinstoffparameter der Perturbed-Chain-SAFT-Zustandsgleichung
θ	Temperatur in °C

Anhang B

Aufstellungen der für Trübungsdruckmessungen verwendeten Polymere. Angegeben werden: Zusammensetzung, Synthesebedingungen (Druck und Temperatur), Zahlen- und Gewichtsmittel der Molmassen (M_n bzw. M_w) und die Polydispersität.

Bezeichnung	Copolymerzusammensetzung		Synthese- temperatur	Synthese- Druck	Molmasse		Poly- dispersität
	Comonomer	mol %	К	bar	$M_{ m n}$ g • mol ⁻¹	$M_{ m w}$ g • mol ⁻¹	Q
PE 1	-	-	429	2000	33000	129000	3.9
PE 2	-	-	469	2000	19900	58300	2.9
PE 3	-	-	509	2000	12000	45300	3.8
PE 4	-	-	477	2000	9500	30000	3.2
PE 5	-	-	430	2000	6300	19300	3.1
E _{96.4} EA _{3.6}	Ethylacrylat	3.6	473	2000	n.best.	n.best.	n.best.
E _{93.7} EA _{6.3}	Ethylacrylat	6.3	473	2000	n.best.	n.best.	n.best.
E _{76.6} EA _{23.4}	Ethylacrylat	23.4	443	2000	78400	156600	2.0
E71.6EA28.4	Ethylacrylat	28.4	473	2000	64400	116700	1.8
E _{65.2} EA _{34.8}	Ethylacrylat	34.8	443	2000	75900	159500	2.1
E54.3EA45.7	Ethylacrylat	45.7	443	2000	67600	142900	2.1
E _{93.1} PA _{6.9}	Propylacrylat	6.9	453	2000	n.best.	n.best.	n. best.
E _{85.9} PA _{14.1}	Propylacrylat	14.1	453	2000	83000	147300	1.8
E _{81.1} PA _{18.9}	Propylacrylat	18.9	473	2000	54200	112400	2.1
E _{73.8} PA _{26.2}	Propylacrylat	26.2	453	2000	58100	127000	2.2
E _{68.8} PA _{31.2}	Propylacrylat	31.2	453	2000	78400	128600	1.6
E _{62.6} PA _{37.4}	Propylacrylat	37.4	453	2000	49000	126200	2.6
E _{73.2} BA _{26.8}	Butylacrylat	26.8	513	2000	72500	159500	2.2
E _{90.4} MMA _{9.6}	Methylmethacrylat	9.6	443	2000	n.best.	n.best.	n. best.
E _{83.1} MMA _{16.9}	Methylmethacrylat	16.9	443	2000	41400	67100	1.6
E _{81.5} MMA _{18.5}	Methylmethacrylat	18.5	513	2000	10900	20000	1.8
E _{64.9} MMA _{35.1}	Methylmethacrylat	35.1	443	2000	49800	83500	1.7
E _{58.5} MMA _{41.5}	Methylmethacrylat	41.5	443	2000	28610	52600	1.8
E50.4MMA49.6	Methylmethacrylat	49.6	473	2000	31900	62300	2.0
E45.0MMA55.0	Methylmethacrylat	55.0	443	2000	14800	40700	2.8

Bezeichnung	Copolymerzusammensetzung		Synthese- temperatur	Synthese- Druck	Molmasse		Poly- dispersität
	Comonomer	mol %	К	bar	$M_{\rm n}$ g·mol ⁻¹	$M_{ m w}$ g·mol ⁻¹	Q
E ₈₉ EMA ₁₁	Ethylmethacrylat	11	473	2000	25500	47300	1.9
E ₈₁ EMA ₁₉	Ethylmethacrylat	19	473	2000	24800	45400	1.8
E74EMA26	Ethylmethacrylat	26	473	2000	22500	42000	1.9
E ₇₁ EMA ₂₉	Ethylmethacrylat	29	473	2000	25100	48700	1.9
E ₆₂ EMA ₃₈	Ethylmethacrylat	38	473	2000	24000	44300	1.8
E _{93.3} BMA _{6.7}	Butylmethacrylat	6.7	473	2000	n. best.	n. best.	n. best.
E _{88.3} BMA _{11.7}	Butylmethacrylat	11.7	473	2000	23400	39800	1.7
E _{81.5} BMA _{18.5}	Butylmethacrylat	18.5	473	2000	24800	41000	1.7
E _{87.3} BMA _{22.7}	Butylmethacrylat	22.7	473	2000	24500	44400	1.8
E _{66.2} BMA _{33.8}	Butylmethacrylat	33.8	473	2000	55000	96700	1.7
E56.0BMA44.0	Butylmethacrylat	44.0	473	2000	58900	101700	1.7
E _{96.7} BzMA _{3.3}	Benzylmethacrylat	3.3	473	2000	n.best.	n.best.	n.best.
E _{87.3} BzMA _{12.7}	Benzylmethacrylat	12.7	473	2000	47100	73500	1.6
E _{80.0} BzMA _{20.0}	Benzylmethacrylat	20.0	473	2000	36900	60700	1.6
E74.9BzMA26.1	Benzylmethacrylat	26.1	473	2000	36900	61100	1.7
E _{86.9} BzMA _{13.1}	Benzylmethacrylat	13.1	473	2000	n.best.	n.best.	n.best.
E _{79.7} BzMA _{20.3}	Benzylmethacrylat	20.3	473	2000	n.best.	n.best.	n.best.
E _{74.8} BzMA _{25.2}	Benzylmethacrylat	25.2	473	2000	n.best.	n.best.	n.best.
E _{69.7} BzMA _{30.4}	Benzylmethacrylat	30.4	473	2000	35600	62200	1.7
E _{66.6} BzMA _{33.5}	Benzylmethacrylat	33.5	473	2000	n.best.	n.best.	n.best.
Poly(MA)	Methylacrylat	100	343	1	76500	186900	2.4
Poly(EA) ¹	Ethylacrylat	100	n. bekannt	1	85400	153700	1.8
Poly(PA) ¹	Propylacrylat	100	n. bekannt	1	47900	108300	2.3
Poly(MMA)	Methylmethacrylat	100	343	1	71200	104700	1.5
Poly(BMA)	Butylmethacrylat	100	343	1	38100	65500	1.7

¹ bezogen von Scientific Polymer Products Inc., Ontario / USA

Bezeichnung	Copolymerzu	sammensetzung	Synthese- temperatur ²	Synthese- Druck
	mol % BMA	mol % MAS	К	bar
E _{93.0} MAS _{7.0}	0	7.0	n. bestimmt ³	n. bestimmt ³
E _{93.0} BMA _{0.4} MAS _{6.6}	0.4	6.6	n. bestimmt ³	n. bestimmt ³
E _{93.0} BMA _{0.6} MAS _{6.4}	0.6	6.4	n. bestimmt ³	n. bestimmt ³
E _{93.0} BMA _{0.9} MAS _{6.1}	0.9	6.1	n. bestimmt ³	n. bestimmt ³
$E_{92.8}MAS_{7.2}$	0	7.2	533	2000
$E_{99.0}MAS_{1.0}$	0	1.0	533	2000
E _{92.9} BMA _{0.8} MAS _{6.3}	0.8	6.3	533	2000
E _{92.7} BMA _{1.7} MAS _{5.6}	1.7	5.6	533	2000
E _{92.7} BMA _{3.5} MAS _{3.8}	3.5	3.8	533	2000
E _{92.9} BMA _{4.2} MAS _{2.9}	4.2	2.9	533	2000
E _{92.7} BMA _{5.5} MAS _{1.8}	5.5	1.8	533	2000
E _{92.9} BMA _{6.2} MAS _{0.9}	6.2	0.9	533	2000
E _{92.9} BMA _{6.8} MAS _{0.3}	14.1	0.3	533	2000
E _{87.2} BMA _{5.5} MAS _{7.3}	5.5	7.3	533	2000
E _{79.6} BMA _{13.3} MAS _{7.1}	13.3	7.1	533	2000
E _{93.5} BMA _{6.2} MAS _{0.3}	6.2	0.3	533	2000
E _{92.2} BMA _{7.8}	0	7.8	533	2000

² Die Synthesetemperatur entspricht der Temperatur während der Hochdruck-Copolymerisation

³ Das Ausgangsmaterial ist ein kommerzielles Produkt (Fa. DuPont)

Syntheseanweisung Poly(Meth)Acrylate:

Es werden 10 g durch Destillation aufgereinigtes Monomer in 30 ml Toluol gelöst. Die Mischung wurde unter Rühren auf 70° C erhitzt und mit 0.12 g AIBN versetzt. Anschließend wurde in Zeitabständen von ca. 15 min. Proben genommen. Eine eindeutige Eintrübung bei Zugabe von Methanol zeigt ausreichenden Umsatz an. Das unter weiterer Zugabe von Methanol ausgefällte Produkt wird zunächst unter vermindertem Druck von restlichem Monomer, Toluol und Methanol befreit. Abschließend wurde für 5 Tage im Feinvakuum (< 10^{-3} mbar) getrocknet.
Anhang C

Experimentelle Trübungsdrücke für Ethen / Polymer-Mischungen, Polymerkonzentration 5.0 ± 0.3 Gew.%

Ethen	/ PE 1	Ethen	/ PE 2	Ethen	/ PE 3	Ethen	/ PE 4
T / K	p / bar	T / K	p / bar	T/K	<i>p</i> / bar	T/K	<i>p</i> / bar
394.15	1495	398	1540	403.15	1637	403.15	1748
396.15	1485	403	1500	414.15	1585	413.15	1666
401.15	1441	413	1450	423.15	1522	422.15	1606
402.15	1436	422	1420	434.15	1468	433.15	1542
405.15	1413	432	1380	442.15	1428	442.15	1499.5
412.65	1366	452	1310	454.15	1389	453.55	1458
413.15	1362	471	1260	463.15	1356	463.65	1418
433.15	1275	492	1210	473.15	1323	473.35	1383
445.15	1236			482.15	1299	483.15	1351
452.15	1211			492.15	1275	493.15	1324
467.15	1175			502.15	1249	503.15	1297
472.15	1161			512.15	1226	513.15	1274
474.15	1153			521.15	1204	523.15	1255
490.65	1122					532.15	1239

Ethen	/ PE 5	Ethen / E	E _{96.4} EA _{3.6}	Ethen / E	Ethen / E _{93.7} EA _{6.3} Et		76.6EA _{23.4}
T / K	p / bar	T/K	<i>p</i> / bar	T / K	<i>p</i> / bar	T / K	p / bar
412.15	1590	384.05	1631	372.15	1510	353.15	1280
431.15	1487	395.15	1568	393.15	1420	364.15	1256
450.15	1403	414.85	1471	413.15	1351	373.75	1236
471.15	1334	435.15	1394	433.15	1295	393.15	1190
492.15	1276	454.15	1336	452.15	1252	413.15	1155
510.15	1236	473.15	1288	472.55	1212	434.15	1123
530.15	1194	492.15	1247	492.15	1181	454.15	1095
		514.15	1207	511.15	1147	473.15	1072
		531.15	1175	531.35	1122	493.65	1047
						513.55	1025
						533.15	1000

Ethen / E	71.6EA _{28.4}	Ethen / E	E _{65.2} EA _{34.8}	Ethen / E	54.3EA45.7	Ethen / H	Poly(EA)
T / K	p / bar	T / K	<i>p</i> / bar	T / K	<i>p</i> / bar	T / K	<i>p</i> / bar
363.15	1236	366.65	1296	372.75	1324	354.15	1613
373.15	1206	374.65	1272	391.95	1265	364.15	1541
383.15	1183	397.15	1219	412.15	1217	373.15	1485
393.15	1165	412.15	1191	433.15	1173	393.15	1376
413.15	1131	434.15	1151	453.15	1135	414.35	1288
433.15	1100	454.65	1120	472.15	1104	434.65	1217
453.15	1072	474.65	1090	491.15	1076	453.85	1162
473.15	1048	491.15	1066	511.15	1048	473.45	1117
493.15	1022	513.15	1039	529.15	1025	492.35	1077
513.15	100	532.15	1018			513.55	1038
						533.15	1010

Ethen / H	E _{93.1} PA _{6.9}	Ethen / E	E _{85.9} PA _{14.1}	Ethen / E	2 _{81.1} PA _{18.9}	Ethen / E	P73.8PA26.2
T / K	p / bar	T / K	<i>p</i> / bar	T / K	<i>p</i> / bar	T / K	<i>p</i> / bar
366.45	1527	353.15	1380	367.15	1250	354.15	1208
376.15	1476	363.15	1330	373.15	1226	374.15	1182
386.65	1433	373.65	1297	393.15	1183	392.15	1147
393.15	1408	397.85	1234	412.15	1153	413.15	1112
413.15	1338	415.45	1192	431.15	1124	433.15	1083
423.15	1310	434.15	1150	451.15	1097	451.15	1062
442.15	1262	452.15	1127	468.15	1077	471.15	1038
452.15	1244	473.15	1098	491.55	1055	491.15	1017
472.15	1204	492.15	1074	512.15	1031	512.15	995
491.15	1173	509.15	1056	529.85	1018	530.15	978
511.15	1141	532.15	1035				
531.15	1115						

Ethen / E	E _{68.8} PA _{31.2}	Ethen / E	E _{26.6} PA _{37.4}	Ethen / I	Poly(PA)	Ethen / E9	_{0.4} MMA _{9.6}
T / K	<i>p</i> / bar	T / K	<i>p</i> / bar	T / K	<i>p</i> / bar	T / K	<i>p</i> / bar
351.55	1215	351.45	1218	352.95	1093	372.45	1510
362.45	1186	365.15	1193	363.25	1059	393.25	1369
373.15	1163	375.15	1172	373.25	1033	402.55	1312
393.15	1129	391.15	1139	393.15	992	412.05	1290
412.35	1100	412.15	1106	412.15	961	422.45	1255
432.65	1069	434.15	1072	432.15	936	432.05	1227
452.15	1046	453.15	1050	452.15	914	451.65	1185
472.65	1024	471.65	1029	472.15	892	472.35	1145
492.15	1003	492.15	1008	491.15	881	491.85	1109
510.15	985	512.15	987	511.15	877	511.55	1076
530.15	964	528.15	974	531.15	874	527.05	1063

Ethen / E ₈₃	3.1MMA _{16.9}	Ethen / E _{81.5} MMA _{18.5}		Ethen / E ₇₀	Ethen / $E_{70.2}MMA_{29.8}$		4.9MMA35.1
<i>T /</i> K	<i>p</i> / bar	T / K	<i>p</i> / bar	<i>T /</i> K	<i>p</i> / bar	T / K	<i>p</i> / bar
382.15	1465	353.15	1430	370.25	1371	393.15	1500
391.75	1435	373.15	1309	390.35	1301	413.15	1419
412.55	1354	393.15	1252	411.55	1246	433.15	1341
431.45	1292	413.15	1206	430.85	1200	453.15	1286
451.45	1237	433.15	1176	450.75	1161	473.15	1238
471.25	1208	453.15	1137	470.25	1130	488.15	1202
		473.15	1108	490.45	1108	508.15	1152
		488.15	1086	509.45	1076		
		508.15	1057	529.45	1049		
		528.15	1039				

Ethen / E ₅₈	_{8.5} MMA _{41.5}	Ethen / E ₅	_{0.4} MMA _{49.6}	Ethen / Eg	_{93.3} BMA _{6.7}	Ethen / E ₈	_{8.3} BMA _{11.7}
<i>T /</i> K	<i>p</i> / bar	<i>T /</i> K	p / bar	<i>T /</i> K	<i>p</i> / bar	T / K	<i>p</i> / bar
118.9	1673	118.9	1673	374.15	1414	372.15	1315
129.6	1585	129.6	1585	393.15	1330	393.15	1239
139.1	1533	139.1	1533	414.15	1264	411.15	1194
149.7	1478	149.7	1478	434.15	1208	432.15	1161
169.1	1378	169.1	1378	453.15	1169	451.15	1122
190	1306	190	1306	472.15	1134	470.15	1095
200.3	1271	200.3	1271	491.15	1106	489.15	1063
210.3	1242	210.3	1242	513.15	1079	510.15	1039
220.8	1210	220.8	1210	531.15	1052	531.15	1017

Ethen / E ₈	1.5BMA _{18.5}	Ethen / E ₈	7.3BMA22.7	Ethen / E ₆	_{6.2} BMA _{33.8}	Ethen / E ₅	6.0BMA44.0
<i>T /</i> K	<i>p</i> / bar	<i>T /</i> K	<i>p</i> / bar	T / K	<i>p</i> / bar	T/K	<i>p</i> / bar
626.3	1082	353.15	1121	350.15	1002	362.15	1064
646.3	1045	374.15	1085	372.15	974	374.15	1038
666.3	1016	394.15	1054	393.15	954	393.15	1023
686.3	993	413.15	1028	413.15	940	413.15	1005
706.3	973	432.15	1008	433.15	925	432.15	995
726.3	958	452.15	987	453.15	912	452.15	969
746.3	946	472.15	970	471.15	901	471.15	957
761.3	930	491.15	951	491.15	891	490.15	952
781.3	915	511.15	939	510.15	879	511.15	938
801.3	901	529.15	922	530.15	876	531.15	924

Ethen / E ₉₀	_{6.7} BzMA _{3.3}	Ethen / E ₈₇	_{7.3} BzMA _{12.7}	Ethen / E ₈₀	_{0.0} BzMA _{20.0}	Ethen / E ₇₄	.9BzMA _{26.1}
T / K	<i>p</i> / bar	T / K	<i>p</i> / bar	T / K	<i>p</i> / bar	T / K	<i>p</i> / bar
389.15	1697	373.15	1903	458.15	2006	458.15	2380
411.15	1581	393.15	1748	473.15	1830	473.15	2299
430.15	1501	413.15	1656	483.15	1747	483.15	2230
450.15	1426	433.15	1579	488.15	1722	493.15	2123
470.15	1366	453.15	1512			503.15	2055
489.15	1311	468.15	1459			513.15	2014
510.15	1268	488.15	1410			523.15	1949
		508.15	1361			528.15	1881
		528.15	1302				

Ethen / Po	oly(BMA)	Ethen / E _{93.0} B	BMA _{0.6} MAS _{6.4}	Ethen / E93.0MAS7.0		Ethen / E _{92.7} BMA _{1.7} MAS _{5.6}	
<i>T /</i> K	<i>p</i> / bar	<i>T /</i> K	<i>p</i> / bar	T / K	<i>p</i> / bar	T / K	<i>p</i> / bar
373.15	1380	475.85	2647	488.15	2620	479.15	2070
393.15	1320	476.15	2643	493.65	2408	480.15	2076
413.15	1215	477.85	2584	494.65	2393	493.15	1875
433.15	1161	481.65	2469	501.15	2203	500.15	1735
453.15	1147	482.55	2474	502.15	2198	511.15	1680
473.15	1111	489.65	2269	505.15	2109	520.15	1605
488.15	1077	489.95	2258	506.15	2089		
508.15	1031	493.65	2160	512.15	1980		
		493.85	2158	518.15	1872		
		502.15	1991	522.15	1807		
		512.55	1810	527.15	1707		

Ethen / E _{92.7} B	MA _{5.5} MAS _{1.8}	Ethen / E _{92.9} E	MA _{4.1} MAS _{2.9}	Ethen / E _{92.7} B	BMA _{3.5} MAS _{3.8}	Ethen / Eg	_{22.8} MAS _{7.2}
<i>T /</i> K	<i>p</i> / bar	<i>T /</i> K	<i>p</i> / bar	<i>T /</i> K	<i>p</i> / bar	T/K	<i>p</i> / bar
373.15	2130	433.05	2195	435.15	2650	495.55	2380
393.15	1860	445.95	2012	439.15	2499	496.35	2485
413.15	1645	452.25	1904	451.15	2264	497.35	2366
433.15	1460	452.95	1888	461.65	2054	502.25	2252
443.85	1366	465.15	1678	462.15	2047	502.65	2257
445.15	1374	471.15	1590	471.45	1915	503.35	2224
451.95	1315	472.15	1580	480.55	1789	507.15	2160
454.65	1301	481.55	1481	481.15	1780	507.35	2151
465.25	1247	481.85	1472	489.85	1682	507.85	2137
466.15	1246	482.55	1477	490.15	1666	513.95	2032
471.65	1212	492.55	1383	502.15	1540	514.35	2014
487.15	1136	493.15	1387	509.55	1472	515.45	2001
490.75	1127	500.85	1323	509.95	1468	518.45	1951
491.15	1138	501.85	1327	521.15	1377	519.45	1943
506.65	1078	513.85	1258			520.15	1981
511.15	1066	514.15	1258			524.15	1912
527.15	1030	521.85	1225			529.15	1837
		531.15	1223			533.15	1780
		532.15	1180				

Ethen / E ₉₃ B	MA _{0.9} MAS _{6.1}	Ethen / E _{93.0} B	MA _{0.4} MAS _{6.6}	Ethen / E _{92.9} E	BMA _{6.8} MAS _{0.3}	Ethen / E92.9B	MA _{6.2} MAS _{0.9}
<i>T /</i> K	p / bar	<i>Т /</i> К	p / bar	<i>T /</i> K	<i>p</i> / bar	<i>T /</i> K	<i>p</i> / bar
470.85	2608	474.15	2750	354.15	1626	373.15	1717
471.55	2566	483.15	2505	363.65	1546	374.15	1698
477.65	2455	489.75	2328	372.35	1486	381.55	1628
478.55	2372	490.15	2306	382.55	1426	381.85	1625
478.75	2364	491.75	2283	383.05	1420	392.15	1529
482.25	2292	492.45	2260	391.15	1379	392.65	1522
483.05	2268	492.55	2244	391.65	1378	403.95	1448
487.15	2168	493.15	2240	394.45	1361	412.15	1405
488.05	2148	497.65	2147	411.65	1288	429.05	1340
491.65	2076	500.85	2071	412.35	1285	430.05	1335
492.25	2057	501.45	2053	428.75	1229	431.55	1322
497.45	1952	502.45	2035	430.45	1223	432.05	1319
501.95	1888	507.95	1946	443.15	1190	445.15	1272
503.05	1861	508.25	1932	444.45	1188	446.05	1267
506.55	1813	512.25	1869	451.95	1170	453.15	1236
508.05	1786	512.55	1866	464.65	1144	453.55	1240
508.25	1781	517.65	1795	473.15	1126	461.15	1218
512.25	1737	521.05	1742	485.35	1104	471.15	1196
512.55	1728	521.15	1742	492.35	1092	471.95	1192
512.75	1720			511.25	1064	480.45	1171
517.35	1678					481.75	1168
518.15	1668					490.75	1149
518.25	1672					491.85	1147
522.15	1626					500.65	1127
523.15	1613					518.15	1097
527.05	1573					520.15	1096
528.05	1554						
528.25	1556						

Propen / Poly(MA)		Propen / P	oly(MMA)	Ethen / E _{92.9} B	MA _{0.8} MAS _{6.3}	Ethen / E _{92.9} E	BMA _{0.8} MAS _{6.3}
<i>T /</i> K	<i>p</i> / bar	<i>T /</i> K	<i>p</i> / bar	<i>Т /</i> К	<i>p</i> / bar	<i>T /</i> K	<i>p</i> / bar
473.15	2750	427.15	2700	467.15	2707	273.15	2333
480.15	2465	433.15	2379	472.15	2565	273.15	2263
481.15	2418	433.65	2356	478.15	2429	273.15	2160
482.15	2391	443.35	2060	483.15	2327	273.15	2080
483.15	2361	444.15	2027	490.15	2222	273.15	1812
491.15	2109	453.15	1891	492.15	2175	273.15	1738
493.75	2018	461.15	1739	498.15	2062		
501.15	1850	462.15	1728	504.15	1972	Ethen / E _{86.2} E	BMA _{5.5} MAS _{7.3}
510.15	1691	462.65	1712	514.15	1845	<i>T /</i> K	p / bar
512.75	1641	471.15	1577	523.15	1762	486.15	2530
521.95	1513	471.85	1573	530.15	1681	494.15	2324
523.45	1487	472.35	1563			498.15	2231
525.45	1465	481.15	1458			504.15	2123
526.45	1457	490.65	1364			508.15	2041
531.65	1399	502.15	1265			513.15	1944
		511.15	1204			519.15	1873
		523.15	1122			528.15	1779
		532.15	1078			532.15	1750

Trübungsdrücke für ternäre Mischungen aus Ethen / Comonomer / Copolymer bei 200°C

Ethen / BzMA / I	E _{86.9} BzMA _{13.3}	Ethen / BzMA / E _{79.7} BzMA _{20.3}		
w_{BzMA} [Gew.%] p / bar		W _{BzMA} [Gew.%]	p / bar	
3.67	1339	6.32	1401	
5.92	1308	8.44	1368	
8.07	1277	10.5	1330	
10.1	1245	12.4	1299	
12.1	1227	14.3	1275	

Ethen / BzMA /]	E _{74.8} BzMA _{25.2}	Ethen / BzMA / E _{69.6} BzMA _{30.4}		
w_{BzMA} [Gew.%] p / bar		w _{BzMA} [Gew.%]	<i>p</i> / bar	
8.71	1463	11.7	1508	
10.7	1425	13.6	1460	
12.7	1380	15.4	1417	
14.5	1352	17.2	1375	
16.3	1315	18.8	1340	

Ethen / BzMA / 1	E _{76.5} BzMA _{33.5}	Ethen / EEMA / E _{88.6} EMA _{11.4}		
w_{BzMA} [Gew.%] p / bar		w _{EMA} [Gew.%]	<i>p</i> / bar	
13.7	1515	3.48	1034	
15.5	1472	5.48	1004	
17.2	1430	7.40	985	
18.9	1393	9.25	973	
20.5	1352	11.0	955	

Ethen / EEMA /	E _{80.8} EMA _{19.2}	Ethen / EEMA / E _{73.9} EMA _{26.1}		
$w_{\rm EMA}$ [Gew.%] p / bar		w _{EMA} [Gew.%]	<i>p</i> / bar	
5.82	978	7.94	940	
7.72	960	9.76	925	
9.55	935	11.5	906	
11.3	920	13.2	886	
13.0	890	14.8	865	

Ethen / EEMA	/ E ₆₂ EMA ₃₈	Ethen / EEMA / E ₇₁ EMA ₂₉		
w_{BzMA} [Gew.%] p / bar		w _{EMA} [Gew.%]	<i>p</i> / bar	
14.2	885	11.3	915	
15.8	871	13.0	896	
17.3	853	14.6	879	
18.7	823	16.1	853	
20.1	803	17.6	833	

Anhang D

Auflistung der für die PC-SAFT-Modellierungen verwendeten Reinstoff- und binären Parameter

Reinstoffparameter

	m / $M^{ m b}$	σ	ε/k	binäres System	
Polymer	$mol \cdot g^{-1}$	Å	Κ	Lösungsmittel	Referenz
Polyethylen (LDPE) ^a	0.0263	4.02	249.5	Ethen	[A]
Poly(MA)	0.0309	3.50	243	Propen	diese Arbeit
Poly(EA)	0.0271	3.65	229	Ethen	diese Arbeit
Poly(PA) ^c	0.0262	3.80	225	Ethen	diese Arbeit
Poly(BA)	0.0259	3.95	224	Ethen	[B]
Poly(MMA)	0.0262	3.60	245	Propen	diese Arbeit
Poly(BMA)	0.0268	3.75	233.8	Ethen	diese Arbeit

^a J. Gross, G. Sadowski, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 1084

^b Die Segmentzahl m wird durch Multiplikation des Quotienten (m / M) mit der Molmasse M erhalten.

^c Die Reinstoffparameter für Polypropylacrylat wurden durch Interpolation der Reinstoffparameter von Poly(MA), Poly(EA) und Poly(BA) bestimmt (vgl. Abschnitt 6.2)

Ref. [A]: C. Müller, Dissertation Karlsruhe (1998)

Ref. [B]: H. S. Buyn, B, M. Hasch, M. A. McHugh, F. O. Mähling, M. Busch, M. Buback, Macromolecules 29 (1996) 1625

Binäre Parameter

Lösungsmittel / Copolymer	Segment-Kombination	binäre Parameter
	Ethen - LDPE	0.040
Ethen / E-MA	Ethen - Poly(MA)	0.020
	Polyethylen Segment - Poly(MA) Segment	$0.01161 \cdot F_{\mathrm{MA}} + 0.04006$
	Ethen - LDPE	0.040
Ethen / E-EA	Ethen - Poly(EA)	0.0135
	Polyethylen Segment - Poly(EA) Segment	0.020
	Ethen - LDPE	0.040
Ethen / E-PA	Ethen - Poly(PA)	0.0225
	Polyethylen Segment - Poly(PA) Segment	0.010
	Ethen - LDPE	0.040
Ethen / E-BA	Ethen - Poly(BA)	0.030
	Polyethylen Segment - Poly(BA) Segment	0
	Ethen - LDPE	0.040
Ethen / E-MMA	Ethen - Poly(MMA)	0.028
	Polyethylen Segment - Poly(MMA) Segment	$0.06446 \cdot F_{\rm MMA} + 0.03002$
	Ethen - LDPE	0.040
Ethen / E-BMA	Ethen - Poly(BMA)	0.020
	Polyethylen Segment - Poly(BMA) Segment	$0.1085 \cdot F_{\rm BMA} + 0.00424$
Propen / Homopolymer	Propen - Poly(MA)	0.0127
	Propen - Poly(MMA)	0.015

Lebenslauf

Henning Latz	
10.08.1969	geboren in Düren (Eifel)
verheiratet	
Schulausbildung	
1975 – 1981	Grundschule und Orientierungsstufe in Schierbrok und Bookholzberg (Oldenburg)
1981 – 1988	Gymnasium Ganderkesee (Oldenburg)
Mai 1988	Allgemeinen Hochschulreife
Wehrdienst	
Okt. 1988 – Dez. 1989	Grundwehrdienst in Wildeshausen, Delmenhorst und Nienburg
Hochschulstudium	
April 1990 – Juli 1999	Studium der Chemie an der Georg-August-Universität Göttingen
Febr. 1995	Diplomvorprüfung
Juni 1998 – Mai 1999	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie unter Anlei- tung von Herrn Prof. Dr. M. Buback: "Entmischungsverhalten der Systeme Ethen-Poly(Ethen- <i>co</i> -Acrylsäure) und Ethen- Poly(Ethen- <i>co</i> -Methacrylsäure) bis zu hohen Drücken und Temperaturen"
Juli 1999	Diplomprüfung
seit Juli 1999	Anfertigung einer Dissertation am Institut für Physikalische Chemie der Georg-August Universität Göttingen unter Anlei- tung von Hern Prof. Dr. M. Buback
Juli 1998 – Juli 1999	Studentische Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen
Aug. 1998 – Dez. 1999	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie
Seit Jan 2000	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physikalische Chemie
Jan. 2000 – Dez. 2001	Mitarbeit im DFG-Schwerpunkt "Stoffeigenschaften komplexer fluider Gemische"
seit Mai 2000	Mitglied im Europäischen Graduiertenkolleg "Microstructural Control in Free-Radical Polymerization"

DANKSAGUNG

An erster Stelle bedanke ich mich herzlich bei meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. M. Buback für die wohlwollende Förderung und großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Darüber hinaus bin ich Herrn Buback sehr dankbar dafür, dass er es mir ermöglichte, an herausfordernden Industriekooperationen mitzuarbeiten.

Meinen Kollegen Matthias Müller, Florian Becker, Stefan Jauer und Stefan Hinrichs danke ich für die vielfach bewiesene freundschaftliche Hilfsbereitschaft und ihr großes Engagement bei Auftragsmessungen. Matthias Müller bin ich zudem für die Durchführung unzähliger NMR-Experimente und die gemeinsame Arbeit bei Umbau und Instandhaltung von Minitechnikum I sehr zu Dank verpflichtet. An die gute Zusammenarbeit an den Mini-Technika mit all ihren Besonderheiten und den Teamgeist dabei werde ich mich immer gerne erinnern. Allen anderen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für die angenehme und oft humorerfüllte Arbeitsatmosphäre – besonders denke ich dabei an Fabian Günzler, Nuria Garcia und Mark Egorov.

Heike Rohmann und den studentischen Mitarbeitern Olaf Janssen und Jens Diese sei für ihre versierte praktische Hilfe bei Hochdruckmessungen und Umbauten gedankt.

Herrn Ingenieur V. Meyer und den Mitarbeitern der Institutswerkstätten sowie im speziellen Herrn W. Noack möchte ich für die hervorragende technische Unterstützung und die zügige Bearbeitung von Fertigungs- und Reparaturaufträgen danken. Herrn Dr. H.P. Vögele gilt mein Dank für viele praktische Hinweise und prompte Hilfsbereitschaft bei Problemen mit Spektrometern und anderen Geräten

Der Arbeitsgruppe von Frau Professor Dr. G. Sadowski in Dortmund und dabei besonders Feelly Tumakaka danke ich sehr herzlich für die freundliche Aufnahme im Herbst 2002 und die Einweisung in die Modellierungen mit PC-SAFT.

Der BASF AG, insbesondere Herrn Dr. F.-O. Mähling, danke ich für die Unterstützung in Form von Ethenlieferungen sowie das Interesse an den Ergebnissen unserer Arbeiten bei vielen Arbeitstreffen.

Der Deutschen-Forschungs-Gesellschaft bin für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogramms "Stoffeigenschaften komplexer fluider Gemische" zu Dank verpflichtet.

Besondere Dankbarkeit empfinde ich gegenüber meiner Frau Swantje und meinen Eltern für ihren unerschöpflichen Rückhalt.