



**Kinetik radikalischer Polymerisationen ionischer
Monomere in wässriger Lösung:
Spektroskopische Analyse und Modellierung**

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

“Doctor rerum naturalium”

der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm Chemie

der Georg-August University School of Science

(GAUSS)

vorgelegt von

Patrick Drawe

aus Hameln

Göttingen, 2016

Betreuungsausschuss

Prof. Dr. Michael Buback Institut für Physikalische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Philipp Vana, MBA Institut für Physikalische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent

Prof. Dr. Michael Buback Institut für Physikalische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen

Korreferent

Prof. Dr. Philipp Vana, MBA Institut für Physikalische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission

Prof. Dr. Martin Suhm Institut für Physikalische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Ricardo Mata Institut für Physikalische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Burkhard Geil Institut für Physikalische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen

Dr. Florian Ehlers Institut für Physikalische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 15.06.2016

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	1
2. Einleitung	3
3. Theorie	7
3.1 Initiierung	7
3.2 Propagation	8
3.3 Terminierung	13
3.4 Transfer	20
3.5 Quasi-stationäre Bedingungen	22
3.6 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten	22
3.7 Druckabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten	23
3.8 Dissoziationsgrad von Ionenpaaren in Lösung	24
4. Methoden	27
4.1 Dichtemessungen	27
4.2 Viskositätsmessungen	28
4.3 pH-Messungen	28
4.4 Leitfähigkeitsmessungen	29
4.5 Dialyse	29
4.6 FT-NIR-Spektroskopie	29
4.7 NMR-Spektroskopie	30
4.8 ESR-Spektroskopie	31
4.9 Chemisch initiierte Polymerisationen	32
4.10 Photochemisch-initiierte Polymerisationen mit anschließender quantitativer ¹³ C-NMR Analyse	36
4.11 PLP-SEC-Technik	37
4.12 SP-PLP-NIR-Technik	39
4.13 Fehlerabschätzung	44
5. $\langle k_t \rangle$-Werte bis zu hohen Drücken und Umsätzen aus SP-PLP-NIR-Experimenten	47
5.1 Einleitung	47
5.2 Konzentrations- und Umsatzabhängigkeit von $\langle k_t \rangle$ für NVF bei hohem Druck	48
5.3 Temperaturabhängigkeit von $\langle k_t \rangle$ für NVF	52
5.4 Druckabhängigkeit von $\langle k_t \rangle$ für NVF	56
5.5 Multidimensionale Beschreibung der Terminierungskinetik von NVF bei Normaldruck	58
6. k_p-Werte mittels PLP-SEC: Voraussetzungen und Grenzen	65
6.1 Einleitung	65
6.2 Einfluss der Terminierung	68
6.3 Einfluss der Verbreiterungsmechanismen	81
6.4 Einfluss von Transferreaktionen	84
6.5 PLP-SEC von ionischen Monomeren	86
7. Kinetik der TMAEMA-Homopolymerisation	91
7.1 Einleitung	91
7.2 Bestimmung von k_p und $\langle k_t \rangle$ aus der Kombination von chemisch initiierten Polymerisationen (CI) und SP-PLP-NIR	92

7.3 Modellentwicklung	100
7.4 Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von k_p für TMAEMA aus chemisch initiierten Experimenten und Predici [®] -Modellierung	103
7.5 Fazit	106
8. Modellierung von TMAEA-Homopolymerisationen	109
8.1 Einleitung	109
8.2 Modellentwicklung	109
8.3 Modellierung von Umsatz-Zeit-Verläufen und mittleren Molmassen für Polymerisationen von TMAEA	113
8.4 Fazit	119
9. Kinetik und Modellierung der Homopolymerisation von ionisierter Methacrylsäure	121
9.1 Einleitung	121
9.2 Monomerumsatz-Zeit Verläufe	122
9.3 Modellentwicklung	126
9.4 Evaluation der Literaturdaten	129
9.5 Bestimmung von k_p für NaMAA aus chemisch initiierten Experimenten und Predici [®] -Modellierung	133
9.6 Bestimmung von $\langle k_t \rangle$ für NaMAA mittels SP-PLP-NIR	137
9.7 Fazit	140
10. Kinetik und Modellierung der Homopolymerisation von ionisierter Acrylsäure	143
10.1 Einleitung	143
10.2 Umsatz-Zeit-Verläufe	143
10.3 Vergleich von ionisierter Acrylsäure und ionisierter Methacrylsäure	160
10.4 Einfluss der MCR-Kinetik	164
10.5 Kritische Prüfung der Ergebnisse	173
10.6 SP-PLP-NIR von vollständig ionisierter AA	176
10.7 Fazit	180
11. Einfluss von Gegenionen auf Wachstum und Terminierung ionischer Monomere	183
12. Ausblick	189
13. Experimentelles	191
13.1 Monomere	191
13.2 Initiatoren	193
13.3 Inhibitoren	195
13.4 Lösungsmittel	195
13.5 Neutralisationsagenzien	196
13.6 Chloridsalze	197
13.7 Sonstige Chemikalien	198
13.8 Neutralisation von Acrylsäure und Methacrylsäure	199
14. Literaturverzeichnis	201
Anhang	213
Tabellen und Abbildungen	213
Abkürzungsverzeichnis	231
Danksagung	241
Biographie des Autors	243

1. Zusammenfassung

Die Arbeit befasst sich grundlegend mit der radikalischen Polymerisation von ionischen Monomeren in wässriger Lösung. Kinetische Koeffizienten dieser Polymerisationsreaktionen wurden durch Puls-laser-induzierte Polymerisationen in Verbindung mit Größenausschlusschromatographie (PLP-SEC), mit hoch zeitaufgelöster Nahinfrarot-Detektion nach Einzelpuls-(SP)-Anregung (SP-PLP-NIR) und mit hoch zeitaufgelöster Elektronenspinresonanzspektroskopie (SP-PLP-ESR) untersucht. Die Messungen wurden durch Simulationen mit dem Programmpaket Predici[®] unterstützt.

Die Terminierungskinetik der radikalischen Polymerisation des wasserlöslichen nicht-ionischen Monomers *N*-Vinylformamid wurde in Substanz und in wässriger Lösung bei 40 bis 70 °C und bei 500 bis 2500 bar als Funktion des Umsatzes mit der SP-PLP-NIR-Technik bestimmt.

Die Einflüsse von Terminierung, Transferreaktionen und Verbreiterungsmechanismen auf die Bildung von PLP-Strukturen beliebiger Monomere im PLP-SEC-Experiment wurden grundlegend durch Predici[®]-Modellierung untersucht. Die Resultate geben Auskunft, unter welchen PLP-Bedingungen verlässliche auswertbare PLP-Strukturen erhalten wurden. So ist es erforderlich, dass 19 bis 92% der erzeugten Radikale zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen terminieren.

Da aufgrund der langsamen Terminierung (<19%) und intermolekularer oder intramolekularer Transferreaktionen die PLP-SEC-Methode für ionische Monomere oft nicht anwendbar ist, wurde der Geschwindigkeitskoeffizient der Propagation, k_p , etwa von Trimethylaminoethylmethacrylat (TMAEMA) in D₂O im Temperaturintervall 30 bis 60 °C durch Anpassung von Umsatz-Zeit-Verläufen mit

einem Predici[®]-Modell bestimmt. Eine Modell-unabhängige Bestimmung der Propagations- und Terminierungskinetik von TMAEMA unter identischen Bedingungen erfolgte durch Kombination der gekoppelten Parameter $\langle k_t \rangle / k_p$ und $k_p / \langle k_t \rangle^{0,5}$ aus SP-PLP-NIR-Messungen bzw. chemisch initiierten Experimenten.

Trimethylaminoethylacrylat-(TMAEA)-Polymerisationen wurden bei 20 bis 84 °C mit Predici[®] modelliert. Dabei wurde die enorme Bedeutung der *mid-chain* Radikal (MCR)-Kinetik für die Polymerisationsrate ionischer Acrylate deutlich.

Die Predici[®]-Modellierung von ionisierter Methacrylsäure (MAA) zeigte, dass die durch PLP-SEC bestimmten literaturbekannten k_p -Werte systematisch um einen Faktor zwei zu groß sind. Der Einfluss der Gegenionenkonzentration auf k_p wurde für ionisierte MAA bei 30 bis 80 °C durch Anpassung von Umsatz-Zeit-Verläufen bestimmt. Der präexponentielle Faktor von k_p nimmt mit steigender Gegenionenkonzentration zu, also bei Erhöhung der Monomerkonzentration und bei Salzzugabe. Die Terminierungskinetik von ionisierter MAA wurde mittels SP-PLP-NIR als Funktion des Umsatzes bei 1 bis 500 bar zwischen 20 und 80 °C untersucht.

Untersuchungen der Polymerisationskinetik von ionisierter Acrylsäure (AA) durch NIR, SP-PLP-NIR, SP-PLP-ESR und ¹³C-NMR ergaben, dass alle Geschwindigkeitskoeffizienten von der Art und Konzentration der Gegenionen beeinflusst werden, wobei sie mit steigender Gegenionenkonzentration zunehmen, was auf die Bildung von Kontaktionenpaaren zurückgeführt werden kann. Die beteiligten Geschwindigkeitskoeffizienten bewirken einen hohen MCR-Anteil von etwa 98% bei 50 °C. Da trotz der hohen MCR-Konzentration die SPR-Konzentration für das Wachstum entscheidend ist ($k_p^s \approx 10^3 \cdot k_p^t$), führen geringe Verschiebungen des SPR-MCR-Gleichgewichts bei Variation der Reaktionsbedingungen zu großen Effekten in der Polymerisationsrate.

Die in der vorgelegten Arbeit ermittelten kinetischen Koeffizienten erlauben die umfassende Simulation von Monomerumsatz-Zeit-Verläufen sowie von Molmassenverteilungen der polymeren Produkte für ionische Polymerisationen in wässriger Lösung bei weiter Variation der Monomerkonzentration, des Monomerumsatzes, der Art und Konzentration von Gegenionen sowie von Temperatur und Druck.

2. Einleitung

Polymere werden heute umfassend genutzt. Sie ersetzen vielfach konventionelle Materialien, wie Glas, Metalle oder Holz.^{1,2} Aufgrund der geringen Herstellungskosten, des geringen Gewichts, der hohen UV-Beständigkeit und der hohen Resistenz gegenüber Korrosion, finden sie in vielen Bereichen des Lebens, aber auch bei der Herstellung von High-Tech-Produkten wie Windkraftträdern und Flugzeugen Anwendung.^{1,2} Der Großteil der kommerziell produzierten Polymere wird durch konventionelle radikalische Polymerisation hergestellt. In der Industrie ist das Interesse an umweltfreundlichen und nachhaltigen Herstellungsverfahren für Polymere gestiegen, wodurch wasserlösliche und ionische Monomere, deren radikalische Polymerisation in dem „grünen“ Lösungsmittel Wasser durchgeführt werden kann, in den wissenschaftlichen Fokus gerückt sind. Die so hergestellten Polymere werden als Superabsorber, in Hygiene- und Kosmetikartikeln, in der Wasseraufbereitung oder in der Bergbau-, Textil- und Papierindustrie verwendet.²

Die physikalischen Eigenschaften der Polymere resultieren aus den funktionellen Gruppen der Monomereinheiten, aus der Mikrostruktur des Polymers und den Molmassenverteilungen. Aus einem einzigen Monomer-Typ können daher je nach Herstellungsbedingungen und anschließender Verarbeitung, Polymere mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften hergestellt werden. Um eine geeignete Auswahl der Herstellungsbedingungen treffen zu können, ist eine möglichst genaue Kenntnis der Teilschritte der Polymerisation und der dazugehörigen Geschwindigkeitskoeffizienten erforderlich. Aus diesem Grund sind kinetische und mechanistische Untersuchungen radikalischer Polymerisationen von fundamentalem Interesse für Wissenschaft und Industrie. Bei Kenntnis der

Geschwindigkeitskoeffizienten einer Polymerisation können kinetische Modelle entwickelt werden, auf deren Basis industrielle Prozesse geplant oder optimiert werden können, ohne dass eine große Anzahl von kostenintensiven Experimenten zur Analyse der Prozessparameter Temperatur, Druck, Initiatorkonzentration, Monomerkonzentration, Reaktorgröße und Reaktortyp durchgeführt werden müssen. Die zur präzisen Modellierung der radikalischen Polymerisation benötigten, essenziellen Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation, k_p , und der Terminierung, k_t , können mit Puls laser-induzierten Polymerisations-(PLP)-Techniken mit hoher Genauigkeit bestimmt werden.

Die vom IUPAC-Komitee „*Modeling of Polymerization Kinetics and Processes*“ empfohlene Methode zur Bestimmung von k_p ist die pulslaserinduzierte-Polymerisation in Kombination mit Größenausschlusschromatographie (PLP-SEC).³⁻⁶ Sie wurde bereits erfolgreich zur k_p -Bestimmung für viele Monomere in organischer⁵⁻¹⁰ und wässriger¹¹⁻¹⁵ Lösung angewandt. Bei PLP-SEC-Experimenten von ionischen Monomeren traten jedoch Probleme auf, die dazu führten, dass k_p nur ungenau oder gar nicht bestimmt werden konnte.¹⁶⁻¹⁸

Zur Bestimmung von k_t eignen sich Einzelpuls-Puls laser-Polymerisations-(SP-PLP)-Techniken. Die SP-PLP-Methode in Kombination mit der zeitaufgelösten Messung des Monomerumsatzes durch Nahinfrarot-Spektroskopie (NIR) ermöglicht die Bestimmung der Umsatz-, Temperatur- und Druckabhängigkeit eines kettenlängengemittelten $\langle k_t \rangle$ -Werts.¹⁹⁻²¹ Die SP-PLP-NIR-Methode ist sehr robust und eignet sich auch zur Analyse von hoch polaren ionischen Monomeren bei Drücken bis 2500 bar. Bei der Übertragung der mit der SP-PLP-NIR-Methode bestimmten kettenlängengemittelten $\langle k_t \rangle$ -Werte auf chemisch initiierte Polymerisationen muss allerdings die möglicherweise recht unterschiedliche mittlere Kettenlänge der Polymere im Verlauf beider Polymerisationsverfahren berücksichtigt werden.

Durch den Einsatz von hoch aufgelöster Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) in Kombination mit der SP-PLP-Technik kann k_t für verschiedene Kettenlängen des Polymers bestimmt werden.^{22,23} SP-PLP-EPR ist die einzige Technik mit der unterschiedliche Radikalspezies direkt gemessen werden können. Dieser Vorteil eröffnet die Möglichkeit zusätzlich zu k_t auch Transferreaktionen, wie das *backbiting*, eine 1,5-

Wasserstoff-Übertragungsreaktion,^{24,25} die bei Polymerisationen von Monomeren mit einem β -H-Atom auftritt, zu untersuchen.^{9,26–28} Sogar die Bestimmung von k_p gelingt mit der SP-PLP-ESR-Technik für einige Monomere, wobei eine hohe Signalintensität und eine langsame Terminierung der Radikale entscheidend sind.¹⁷

Die Kinetik der radikalischen Polymerisation ionischer Monomere in wässriger Lösung ist von beträchtlichem Interesse, da sich ihr Polymerisationsverhalten stark von dem der nicht-ionischen, wasserlöslichen Monomere unterscheidet. Die Polymerisationsrate^{29–32} und der Geschwindigkeitskoeffizient der Propagation, k_p ,^{14,16} von Acrylsäure (AA) und Methacrylsäure (MAA) sinken etwa um eine Größenordnung im Verlauf der Neutralisation und dem damit verbundenen Wechsel von nicht-ionisiert zu vollständig ionisiert. Eine Erhöhung der Monomerkonzentration führt für vollständig ionisierte AA und vollständig ionisierte MAA zu einem Anstieg der Polymerisationsrate und des Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation.^{29–32} Sie verhalten sich damit genau gegensätzlich zu nicht-ionischen wasserlöslichen Monomeren^{13,16,33–39} und zwitterionischen Monomeren¹⁵, bei denen der Geschwindigkeitskoeffizient der Propagation mit steigendem Monomeranteil in Lösung sinkt. Auch die Ionenstärke bzw. die Gesamtkonzentration aller Ionen in Lösung beeinflusst die Polymerisationskinetik von ionisierten Monomeren. Die Polymerisationsrate und der Geschwindigkeitskoeffizient der Propagation steigen durch Zugabe weiterer Ionen.^{16,29–31} Weiterhin wurde gefunden, dass die Polymerisationsrate von vollständig ionisierter AA sensitiv gegenüber der Art der Gegenionen ist.³⁰ Als mögliche Erklärung für diese Effekte wurde das „ion-pair“-Konzept postuliert, das besagt, dass der Propagationsschritt über einen Anion-Kation-Anion-Komplex verläuft.^{29,30}

Die Frage, ob die Veränderung der Polymerisationsrate und des Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation mit der Monomerkonzentration nur eine Folge der sich simultan ändernden Ionenkonzentration ist, konnte bisher nicht eindeutig beantwortet werden. Weiterhin stellt sich die Frage, warum die Erhöhung der Monomer- oder Ionenkonzentration einen viel stärkeren Einfluss auf vollständig ionisierte AA als auf vollständig ionisierte MAA ausübt.^{29,30} Inwiefern ist dabei das *backbiting* und die daraus resultierende *mid-chain* Radikal (MCR) Kinetik, die nur bei ionisierter AA, nicht aber bei ionisierter MAA, auftritt, entscheidend?

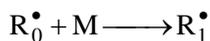
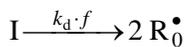
Das Ziel dieser Arbeit ist, das Verständnis der Kinetik radikalischer Polymerisationen von ionischen Monomeren in wässriger Lösung grundlegend zu erweitern. Dazu werden detaillierte Untersuchungen der radikalischen Polymerisationskinetik der Monomere *N*-Vinylformamid, Trimethylaminoethylmethacrylat, Trimethylaminoethylacrylat, vollständig ionisierte Methacrylsäure und teilionisierte und vollständig ionisierte Acrylsäure in wässriger Lösung präsentiert. Die Bestimmung von Umsatz-Zeit-Verläufen und von Geschwindigkeitskoeffizienten der beteiligten Elementarreaktionen erfolgt mit online-NIR-Spektroskopie und Puls laser-Polymerisations-Techniken. Die Messungen werden durch Simulationen mit dem Programmpaket Predici[®] unterstützt.

Diese geschickte Kombination moderner spektroskopischer Analyseverfahren mit Predici[®]-Modellierung ermöglicht die Bestimmung der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation und Terminierung über einen weiten Druck- und Temperaturbereich. Der Einfluss verschiedener Ionisationsgrade, Arten von Gegenionen und Gegenionenkonzentrationen auf die Geschwindigkeitskoeffizienten von ionisierter Methacrylsäure und ionisierter Acrylsäure wurde detailliert bestimmt. Der besondere Einfluss der MCR-Kinetik auf die radikalische Polymerisationskinetik ionischer Monomere wird hervorgehoben. Der Gegenioneneffekt, der zur Veränderung der Geschwindigkeitskoeffizienten führt, wird mit Leitfähigkeitsmessungen untersucht. Zusätzlich werden Predici[®]-Modellierungen genutzt, um geeignete Reaktionsbedingungen für die PLP-SEC-Technik zur Untersuchung von k_p für ionische Monomere zu bestimmen.

3. Theorie

3.1 Initiierung

Die radikalische Polymerisation wird durch die Bildung eines Primärradikals, R_0^\bullet , und die unmittelbar nachfolgende Addition eines Monomermoleküls, M, an R_0^\bullet gestartet. Der Zerfall des Initiators, I, der zur Bildung der Primärradikale führt, erfolgt meist thermisch oder photochemisch.²



Das Geschwindigkeitsgesetz der Initiierung

$$r_1 = \frac{dc_R}{dt} = 2 \cdot k_d \cdot f \cdot c_I \quad (1)$$

setzt sich bei thermischer Initiierung zusammen aus dem Geschwindigkeitskoeffizienten des Initiatorzerfalls, k_d , der Initiatorkonzentration, c_I , und der Initiatoreffizienz f , die das Verhältnis von gestarteten Polymerketten zu gebildeten Primärradikalen darstellt.⁴⁰ Dabei ist f in der Regel kleiner als eins, da die Primärradikale rekombinieren oder mit anderen Spezies in Lösung reagieren können.² Die Konzentration des thermischen Initiators zu einem beliebigen Zeitpunkt der Polymerisation kann mit Hilfe des integrierten Geschwindigkeitsgesetzes für den Initiatorzerfall bei bekannter Anfangsradikalkonzentration, c_R^0 , berechnet werden.

$$c_I = c_I^0 \cdot \exp(-k_d \cdot t) \quad (2)$$

Im Fall von photochemisch initiierten Pulslaser-Polymerisationen ergibt sich die Radikalkonzentration nach dem Laserpuls aus der Quantenausbeute, ϕ , der Initiatoreffizienz, dem Probenvolumen, V , und der Anzahl der absorbierten Photonen, n_{Abs} .

$$c_R(t=0) = 2 \cdot \phi \cdot f \cdot \frac{n_{\text{Abs}}}{V} \quad (3)$$

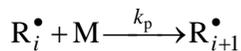
Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz kann die Anzahl der absorbierten Photonen mit Gleichung (4) berechnet werden.⁴¹⁻⁴³

$$n_{\text{Abs}} = n_{\text{Tot}} \cdot \left(1 - \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} \right) = \frac{E_p}{E_\lambda \cdot N_A} \cdot \left(1 - 10^{-\varepsilon(\tilde{\nu}) \cdot c_I \cdot l} \right) \quad (4)$$

n_{Tot} ist die Anzahl der in die Zelle eindringenden Photonen, $I(\tilde{\nu})$ die Intensität des Lichts einer definierten Wellenzahl nach Passieren der Zelle, $I_0(\tilde{\nu})$ die Intensität des Lichts einer definierten Wellenzahl vor der Zelle, E_p die Energie des Laserpulses, E_λ die Energie eines Photons der Wellenzahl $\tilde{\nu}$, N_A die Avogadro-Zahl, $\varepsilon(\tilde{\nu})$ der molare dekadische Extinktionskoeffizient bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und l die optische Weglänge in der Zelle.

3.2 Propagation

Propagation oder Kettenwachstum beschreibt die Reaktion eines Monomermoleküls, M , mit einem Radikal mit Kettenlänge i , R_i^\bullet , wobei ein neues Radikal mit Kettenlänge $i + 1$ entsteht.



Das Geschwindigkeitsgesetz der Propagation lautet

$$r_p = -\frac{dc_M}{dt} = k_p \cdot c_M \cdot c_R, \quad (5)$$

mit der Polymerisationsrate, r_p , dem Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation, k_p , der Monomerkonzentration, c_M , und der Radikalkonzentration, c_R .

Abhängigkeit von k_p vom Monomerumsatz. Die Propagation ist eine bimolekulare Reaktion und kann daher in zwei konsekutive Schritte aufgeteilt werden: Die Annäherung der Reaktanten durch Diffusion mit dem Geschwindigkeitskoeffizient, $k_{p,D}$, und die chemische Reaktion mit dem Geschwindigkeitskoeffizient, $k_{p,C}$.

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{p,D}} + \frac{1}{k_{p,C}} \quad (6)$$

Der Geschwindigkeitskoeffizient des Diffusionsschritts, k_D , kann durch die Smoluchowski-Gleichung beschrieben werden:⁴⁴

$$k_D = 4 \cdot \pi \cdot N_A \cdot (D_S^A + D_S^B) \cdot r_c \quad (7)$$

wobei D_S^A und D_S^B die Diffusionskoeffizienten der Spezies A und B darstellen und r_c den Einfangradius. Der Geschwindigkeitskoeffizient des Diffusionsschritts der Propagation, $k_{p,D}$, ist somit proportional zu der Summe der Diffusionskoeffizienten von Monomer und Makroradikal.

Für nicht-ionische Monomere können die individuellen Diffusionskoeffizienten, D_S , näherungsweise durch die Stokes–Einstein-Beziehung beschrieben werden:⁴⁵

$$D_S = \mu \cdot k_B \cdot T = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r_{h,i} \cdot \eta} \quad (8)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B , der thermodynamischen Temperatur T , der Molekülbeweglichkeit, μ , dem hydrodynamischen Radius des Monomers oder des Makroradikals mit Kettenlänge i , $r_{h,i}$ und der dynamischen Viskosität der Lösung, η .

Zur der Beschreibung der Diffusion ionischer Monomere in Lösung muss im Vergleich zu nicht ionischen Monomeren die Ionenbeweglichkeit, μ_q , berücksichtigt werden. Diese hängt vom elektrischen Feld, E , und der Driftgeschwindigkeit der Ionen, v_d , ab, die wiederum eine Funktion der

Ladung, q , der Viskosität, η , und des hydrodynamischen Radius des Ions mit Hydrathülle, $r_{h,i}$, ist.¹⁰⁴

$$\mu_q = \frac{v_d}{E} = \frac{q \cdot e}{6 \cdot \pi \cdot r_{h,i} \cdot \eta} \quad (9)$$

e ist die Elementarladung.

Die Stokes–Einstein-Beziehung (Gleichung (8)) zur Bestimmung der Diffusions-konstante D_S wird für Ionen zur Nernst–Einstein-Beziehung:¹⁷¹

$$D_S = \frac{\mu_q \cdot k_B \cdot T}{q} \quad (10)$$

Aufgrund des kleinen hydrodynamischen Radius des Monomers, wird $k_{p,D}$ hauptsächlich durch den Diffusionskoeffizienten des Monomers bestimmt:

$$k_{p,D} = \frac{k_{p,D}^0}{\eta_r(X)}, \quad (11)$$

mit $k_{p,D}^0$ als Geschwindigkeitskoeffizient des Diffusionsschritts der Propagation bei Umsatz $X = 0$ und mit $\eta_r(X)$ als der relativen dynamischen Viskosität beim Monomerumsatz X , der definiert ist als:

$$X = \frac{n_M^0 - n_M(t)}{n_M^0}, \quad (12)$$

mit den Stoffmengenanteilen des Monomers zu Beginn der Polymerisation, n_M^0 , und zum Zeitpunkt t , $n_M(t)$. Die relative Viskosität wird beschrieben durch:

$$\eta_r(X) = \frac{\eta(X)}{\eta^0}, \quad (13)$$

mit den absoluten Viskositäten zu Beginn der Polymerisation, η^0 , und bei Umsatz X , $\eta(X)$.

Eine signifikante Beeinflussung von k_p durch Diffusionskontrolle ($k_{p,D}$) ist nur bei sehr hohen Viskositäten zu erwarten. Bei Polymerisationen in Substanz ist k_p daher mindestens bis etwa zu einem Umsatz von 0,8 konstant. Ab diesem als Glaseffekt bezeichneten Punkt (Abbildung 1) wird

die Beweglichkeit der Moleküle sehr stark eingeschränkt, wodurch die Diffusionskontrolle einsetzt und k_p sinkt.⁴⁶ Die Abnahme von k_p konnte durch ESR-Spektroskopie für Styrol und MMA Polymerisationen in unpolaren Lösungsmitteln gezeigt werden.⁴⁷⁻⁵⁰ Bei Lösungspolymerisationen muss zusätzlich zu einem möglichen Glaseffekt berücksichtigt werden, dass sich im Verlauf der Polymerisation die Zusammensetzung der Polymerisationslösung ändert, da Monomer, welches als Co-Solvens fungiert, in Polymer umgewandelt wird. In Polymerisationssystemen, die einen Lösungsmittelleffekt auf k_p zeigen, kann sich k_p auch bei niedrigen Umsätzen ändern. Dies wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

Abhängigkeit von k_p von der Monomerkonzentration. Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, kann davon ausgegangen werden, dass k_p bis zu hohen Umsätzen durch den Geschwindigkeitskoeffizienten der chemischen Reaktion, $k_{p,c}$, kontrolliert wird. Dieser hängt von den Zustandssummen und der Gibbs-Energie der Reaktanten im Übergangszustand ab. PLP-SEC-Studien von polaren Monomeren in polaren Lösungsmitteln, vor allem in Wasser, offenbarten eine starke Abhängigkeit von k_p von der Monomerkonzentration.^{11,13,14,33,35,36,38,51-53} Es wird dabei angenommen, dass die globale Monomerkonzentration der „lokalen“ Monomerkonzentration beim reaktiven Zentrum entspricht. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, bedeutet dies, dass im PLP-SEC-Experiment c_M und k_p nicht zwangsläufig proportional zueinander sind. Folglich können unterschiedliche globale und „lokale“ Monomerkonzentrationen einen Effekt der Monomerkonzentration auf k_p suggerieren. Aufgrund des sehr starken Effekts in wässriger Lösung erfordert dies einen enorm großen Konzentrationsunterschied. Bei kleinen Monomerkonzentrationen bedeutet dies, dass sich alle Monomermoleküle in direkter Umgebung eines Makroradikals befinden müssen.³⁴ Dies ist sehr unwahrscheinlich für die untersuchten Systeme: Folglich ist die Annahme der lokalen Monomerkonzentration keine gute Erklärung für das Verhalten in wässriger Lösung.

Die Variation der Aktivierungsenergie mit der Monomerkonzentration wurde ebenfalls als Erklärungsmöglichkeit geprüft. Jedoch ergaben Untersuchungen der Propagationskinetik von MAA, dass die Aktivierungsenergie in Lösung über einen weiten Konzentrationsbereich nahezu unabhängig vom Monomeranteil ist.³⁴

Die Änderung von k_p mit der Monomerkonzentration resultiert vielmehr aus einer Änderung des präexponentiellen Faktors von k_p .^{53,54} Dieser hängt nach der Eyring-Gleichung (Gleichung (14)) von den Zustandssummen der Reaktanten, q_M und q_R , und dem des aktiven Komplexes im Übergangszustand, q^\ddagger , ab.⁵⁴⁻⁵⁷

$$k_p = \kappa \cdot \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{q^\ddagger}{q_M \cdot q_R} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{k_B \cdot T}\right) \quad (14)$$

κ ist der Transmissionskoeffizient, h die Planck-Konstante und E_0 die Energiedifferenz der Nullpunktsenergien der Reaktanten und des Übergangszustands.

Da der Transmissionskoeffizient und die Aktivierungsenergie unabhängig von der Konzentration der Komponenten in der Reaktionslösung sind, müssen die Zustandssummen durch die Lösemittelumgebung beeinflusst werden. Durch Rechnungen wurde gefunden, dass der Lösungsmittelleffekt auf die Rotationsfreiheitsgrade entlang charakteristischer Bindungen im aktiven Komplex des Übergangszustands des Propagationsschritts wirkt.⁵⁸ Die Lösemittelmoleküle in direkter Umgebung des aktiven Komplexes können dabei zu einer Hinderung der internen Rotation führen. Dabei gilt, je stärker die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen dem aktiven Komplex und der Lösemittelumgebung, die auch in Lösungsmittelpolymerisationen zu einem erheblichen Teil aus Monomermolekülen besteht, desto geringer ist die Beweglichkeit der inneren Rotationen im aktivierten Zustand und umso stärker wird der präexponentielle Faktor reduziert.^{12,34,54}

Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich auch die Aktivierungsenergie geringfügig mit der Monomerkonzentration ändert.^{36,38} Allerdings deuten die bisherigen Ergebnisse darauf hin, dass in wässriger Lösung auch bei erheblicher Variation der Monomerkonzentration in der Regel keine Änderung der Aktivierungsenergie zu beobachten ist. Ein solcher Effekt kann aber beim Übergang von der Polymerisation in wässriger Lösung zur Substanzpolymerisation auftreten.

Kettenlängenabhängigkeit von k_p . Ein experimenteller Beweis für die Kettenlängenabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation wurde indirekt durch PLP-SEC-Experimente⁵⁹ und PLP in

Kombination mit *Matrix-Assisted-Laser-Desorption-Ionization–Time-of-Flight*-Massenspektrometrie (PLP–MALDI–ToF–MS) gefunden.⁶⁰ Da sich das reaktive Zentrum des Propagationsschritts am Ende der Kette befindet, kann es den Rest der Kette nicht „sehen“. Folglich kann es keine Kettenlängenabhängigkeit für die Propagation geben außer für sehr kurze Ketten mit höchstens bis zu 10 Monomereinheiten. Dies wird mathematisch durch Gleichung (15) ausgedrückt.⁶¹

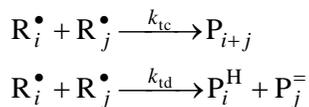
$$k_p^i = k_p^\infty \left(1 + \frac{k_p^1 - k_p^\infty}{k_p^\infty} \cdot \exp\left(\frac{\ln(0,5)}{i_{1/2}} \cdot (i-1)\right) \right) \quad (15)$$

Der Geschwindigkeitskoeffizient der Propagation bei Kettenlänge i , k_p^i , sinkt mit einer Halbwertszeit-Kettenlänge, $i_{1/2}$, auf den kettenlängenunabhängigen k_p -Wert, k_p^∞ .

Es muss jedoch beachtet werden, dass nicht alle Berechnungen dieses Verhalten unterstützen. Für Butylacrylat und Vinylacetat wurde ein leichter Anstieg von k_p im Verlauf der ersten vier Additionsschritte berechnet.^{62,63}

3.3 Terminierung

Die Terminierung beschreibt die Reaktion zweier Radikale, wobei beide Radikalfunktionen verbraucht werden. Sie verläuft entweder über Kombination, wobei eine kovalente Bindung zwischen den zwei Radikalzentren gebildet wird, zu P_i-P_j , oder über Disproportionierung, bei der ein β -Wasserstoffatom von einem zum anderen Radikal übertragen wird. Dabei entstehen ein gesättigtes, P_i^H , und ein ungesättigtes Polymerprodukt, P_j^- . Bei der Disproportionierung sind die Kettenlängen der Makroradikale und des entstehenden Polymers unverändert, wohingegen bei der Kombination die resultierende Kettenlänge des Polymers der Summe der Kettenlängen der Makroradikale entspricht.



Der Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung, k_t , ist die Summe der Geschwindigkeitskoeffizienten von Kombination, k_{tc} , und Disproportionierung, k_{td} . Das Verhältnis beider Reaktionen hängt von der

Struktur des Monomers ab, wobei sterisch wenig anspruchsvolle Monomere, meist monosubstituierte Ethylenderivate wie z.B. Styrol, die Kombination bevorzugen.⁶⁴ Stärker substituierte Ethylenderivate, wie z.B. MMA, bevorzugen hingegen die Disproportionierung.⁶⁴ Das Verhältnis beider Schritte kann über die Analyse des erzeugten Polymers bestimmt werden. Weiterhin kann die PLP–SEC-Methode unter *high-termination-rate-limit*-Bedingungen dazu genutzt werden, das Verhältnis beider Terminierungsmechanismen zu ermitteln.⁶⁵ Da das Verhältnis von $k_{t,c}$ und $k_{t,d}$, aufgrund der dominanten Diffusionskontrolle, nur die Molmassenverteilungen des Polymers beeinflusst, wird bei der Analyse von Umsatz-Zeit-Verläufen und SP–PLP–NIR-Experimenten ein globales k_t ($= k_{t,c} + k_{t,d}$) verwendet.

Das Geschwindigkeitsgesetz der Terminierung ist eine Reaktion zweiter Ordnung. Dabei wird die Gleichung, wie von IUPAC empfohlen,⁶⁶ mit dem Faktor zwei verwendet, obwohl diese Vorgehensweise Gegenstand aktueller Diskussion ist.⁶⁷

$$r_t = -\frac{dc_R}{dt} = 2 \cdot k_t \cdot (c_R)^2 \quad (16)$$

Abhängigkeit von k_t von der Monomerkonzentration. Genau wie bei der Propagation kann die Terminierung in die zwei konsekutiven Schritte Diffusion und Reaktion aufgeteilt werden. Weil die Reaktion zweier Radikale sehr schnell verläuft, wird angenommen, dass die Terminierung diffusionskontrolliert abläuft.^{68,69} Da die Beweglichkeit der Radikale von der Temperatur, dem Druck, der Viskosität der Lösung, dem Monomerumsatz, der Kettenflexibilität, der Dynamik der Verschlaufung der Ketten und der Molmassenverteilung der Polymermatrix abhängt, müssen die Reaktionsbedingungen unter denen k_t bestimmt wurde, detailliert dokumentiert werden.^{66,69–71} Die Diffusionskontrolle von k_t kann durch zwei konsekutive Teilprozesse beschrieben werden: Translationsdiffusion (TD), also die massenzentrierte Diffusion der Makroradikale, und Segmentdiffusion (SD), die Geschwindigkeit, mit der sich die Radikalfunktionen zweier ineinander verschlaufter Makroradikale finden.^{72,73} Bei sehr hohen Umsätzen, wenn die Makroradikale nahezu unbeweglich in der Polymermatrix verharren, kann sich die Radikalfunktion

nur durch Kettenwachstum fortbewegen. Dieser Prozess wird als Reaktionsdiffusion bezeichnet (RD).⁷⁴⁻⁷⁷

Der Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung kann unter Berücksichtigung der zuvor vorgestellten Prozesse TD, SD, und RD aus den jeweiligen Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{t,TD}$, $k_{t,SD}$ und $k_{t,RD}$ berechnet werden:

$$k_t = \left(\frac{1}{k_{t,TD}} + \frac{1}{k_{t,SD}} \right)^{-1} + k_{t,RD} \quad (17)$$

Der Geschwindigkeitskoeffizient der massenzentrierten Diffusion, $k_{t,TD}$, kann analog zu Gleichung (11) als Funktion der relativen dynamischen Viskosität bei Monomerumsatz X , $\eta_r(X)$, dargestellt werden

$$k_{t,TD} = \frac{k_{t,TD}^0}{\eta_r(X)} \quad (18)$$

mit $k_{t,TD}^0$ als Geschwindigkeitskoeffizient der Translationsdiffusion beim Umsatz $X = 0$. Informationen über die reduzierte Viskosität sind häufig nicht vorhanden. Aus diesem Grund wurde die empirische Gleichung (19) entwickelt, die die reduzierte Viskosität näherungsweise als Funktion des Umsatzes mit dem Proportionalitätsfaktor C_η darstellt.⁷⁴

$$\ln(\eta_r(X)) = C_\eta \cdot X \quad (19)$$

Zur Beschreibung von $k_{t,TD}$ können auch Gleichung (8) für nicht-ionische Monomere bzw. Gleichung (10) für ionische Monomere verwendet werden. Jedoch muss dabei berücksichtigt werden, dass ausschließlich Radikalpaare mit einer Singulett-Spinmultiplizität terminieren können. Aus diesem Grund muss die rechte Seite von Gleichung (8) bzw. Gleichung (10) mit einem statistischen Spin-Faktor von 0,25 multipliziert werden.⁷⁸⁻⁸² Dieser resultiert aus der Tatsache, dass im Produkt der Reaktion zweier Radikale drei Triplet-Zustände und nur ein Singulett-Zustand vorhanden sind. In Lösung kann der statistische Spin-Faktor bis auf den Wert eins steigen, wenn die Verweilzeit der Radikale im Lösungsmittelkäfig, der sich vor der Reaktion bildet, groß genug ist, sodass eine Spin-Invertierung stattfinden kann.⁸²

Der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktionsdiffusion, $k_{t,RD}$, ist proportional zu k_p und zu c_M bzw. zu X .

$$k_{t,RD} = C_{RD} \cdot \frac{c_M}{c_M^0} \cdot k_p = C_{RD} \cdot (1 - X) \cdot k_p \quad (20)$$

Die Reaktionsdiffusion-Konstante, C_{RD} , kann unter Verwendung des *volume-swept-out*-Modells abgeschätzt werden.^{75,83–85}

$$C_{RD} = \pi \cdot d^2 \cdot s \cdot N_A \cdot c_M^0 \quad (21)$$

Es berücksichtigt den Durchmesser des Makroradikals, d , und die Sprungweite, s , die sich aus der Größe des Monomers abschätzen lässt. Der Durchmesser ist ein effektiver Durchmesser, da die Form des Makroradikalknäuls, aufgrund von dessen Flexibilität, normalerweise von einer perfekten Kugel abweicht.^{74,86}

Die Kombination der Gleichungen (6), (11), (17), (18) und (20) führt zu Gleichung (22), die k_t über den gesamten Umsatzbereich beschreibt.

$$k_t = \left(\frac{1}{k_{t,SD}} + \frac{\exp(C_\eta \cdot X)}{k_{t,TD}^0} \right)^{-1} + \frac{C_{RD} \cdot (1 - X)}{\frac{\exp(C_\eta \cdot X)}{k_{p,D}^0} + \frac{1}{k_{p,C}}} \quad (22)$$

Die einzelnen Teilprozess der Diffusionskontrolle beeinflussen k_t unterschiedlich stark und bei unterschiedlichen Umsätzen im Verlauf der Polymerisation. Dies ist beispielhaft in Abbildung 1 für ein Modellmonomer gezeigt. Die zur Berechnung verwendeten Parameter wurden der Literatur entnommen: $k_{p,D}^0 = 5,0 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{t,TD}^0 = 2,0 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $C_{RD} = 500$, $C_\eta = 27$, $k_{p,C} = 100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{t,SD} = 2,0 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.⁷⁴ Bei niedrigen Umsätzen ($X < 0,1$) dominiert die SD, wodurch k_t nahezu unabhängig vom Umsatz ist. Mit steigendem Polymeranteil nimmt die Viskosität der Polymerisationslösung zu, wodurch die Bewegungsfreiheit der Makroradikale eingeschränkt wird und $k_{t,TD}$ sinkt. Diese Abnahme führt zu einem fließenden Übergang zwischen dem SD-kontrollierten und dem TD-kontrollierten Bereich ($0,1 < X < 0,2$). Im TD-Bereich sinkt k_t mit steigendem Umsatz ($0,2 < X < 0,4$) deutlich, wodurch die Radikalkonzentration ansteigt. Dies hat zur Folge, dass auch die

Polymerisationsrate steigt. Dieser Anstieg wird häufig als Gel-Effekt oder Trommsdorff-Norrish-Smith-Effekt bezeichnet.^{87,88}

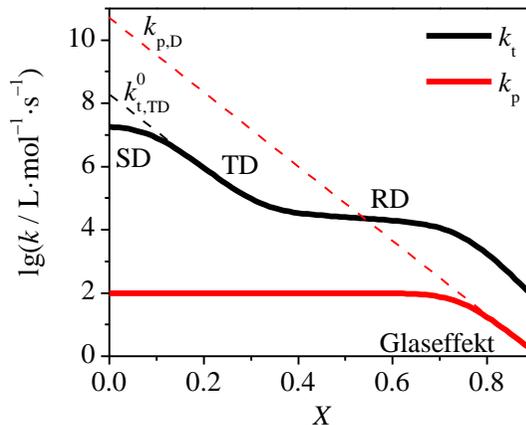


Abbildung 1. Beispielhafte Umsatzabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation und der Terminierung berechnet durch die Kombination der Gleichungen (6), (11) und (19) für k_p und durch Gleichung (22) für k_t . Die zur Berechnung beider Verläufe verwendeten Parameter lauten: $k_{p,D}^0 = 5,0 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{t,TD}^0 = 2,0 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $C_{RD} = 500$, $C_\eta = 27$, $k_{p,C} = 100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{t,SD} = 2,0 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.⁷⁴

Bei noch höheren Umsätzen ($0,4 < X < 0,7$) wird erneut ein nahezu umsatzunabhängiges k_t erhalten. Hier ist die RD geschwindigkeitsbestimmend. Die Abnahme von k_t ist nur auf die geringfügig sinkende Monomerkonzentration zurückzuführen. Die sehr starke Abnahme von k_t bei sehr hohen Umsätzen ($X > 0,7$) resultiert aus der sinkenden Monomerkonzentration und einer zusätzlichen Abnahme von k_p .

Die Ausdehnung der von SD, TD und RD kontrollierten Bereiche und damit auch der Gel-Effekt und der Glaseffekt hängen sehr stark von der Monomerkonzentration vor Beginn der Polymerisation, c_M^0 , und von der Molmassenverteilung der erzeugten Polymere ab.^{20,89-91}

Kettenlängenabhängigkeit von k_t . Der Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung wird durch die Diffusion von Monomer und Makroradikal kontrolliert. Aus diesem Grund sollte auch die Kettenlänge des Polymers einen Einfluss auf k_t haben, da sich mit steigender Kettenlänge das Diffusionsverhalten der gesamten Makroradikalkette und somit das der

Radikalfunktion am Kettenende verändert. Um den Einfluss der Kettenlänge zu beschreiben, wird ein individueller Geschwindigkeitskoeffizient für die Terminierung zweier Makroradikale mit den Kettenlängen i und j eingeführt, $k_t(i,j)$. Um das Initiatorfragment zu berücksichtigen, werden die Kettenlängen i und j um den Faktor eins erweitert. Dabei wird angenommen, dass sich das Initiatorfragment mit Bezug auf k_t wie eine Monomereinheit verhält, obwohl sich beide sowohl in ihrer Dimension als auch in ihrer elektronischen Struktur deutlich unterscheiden können.

Zur Beschreibung von $k_t(i,j)$ wurden drei Modelle vorgeschlagen: Das *diffusion mean* Modell (Gleichung (23)), das *geometric mean* Modell (Gleichung (24)) und das *harmonic mean* Modell (Gleichung (25)), wobei die unterschiedlichen Modelle den Einfluss von Makroradikalen mit kurzen und langen Kettenlängen unterschiedlich stark gewichten.

$$k_t(i, j) = \frac{1}{2} \cdot k_t(1,1) \cdot \left(i^{-\alpha_{\text{CLD}}} + j^{-\alpha_{\text{CLD}}} \right) \quad (23)$$

$$k_t(i, j) = k_t(1,1) \cdot \left(\sqrt{i \cdot j} \right)^{-\alpha_{\text{CLD}}} \quad (24)$$

$$k_t(i, j) = k_t(1,1) \cdot \left(\frac{2 \cdot i \cdot j}{i + j} \right)^{-\alpha_{\text{CLD}}} \quad (25)$$

Die Modellparameter sind der Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung zweier Radikale mit Kettenlänge eins, $k_t(1,1)$ und der Exponent α_{CLD} .

Das *diffusion mean* Modell oder auch Smoluchowski-Modell eignet sich besonders gut zur Beschreibung der translationsdiffusionskontrollierten Terminierung zweier Makroradikale mit kurzer Kettenlänge.^{68,92} Das *geometric mean* Modell kann zur Beschreibung der Segmentdiffusion verwendet werden.^{68,92} Das *harmonic mean* Modell eignet sich für den Fall, bei dem die Annäherung zweier Radikalfunktionen an den Kettenenden zweier verschlaufte Makroradikale geschwindigkeitsbestimmend ist.^{68,92} Bei Puls-laser-induzierten Polymerisationen wie PLP-SEC und SP-PLP-ESR, bei denen das Wachstum aller Ketten nahezu zeitgleich startet, ist die Kettenlänge aller Makroradikale in etwa identisch: $i \approx j$. Diese Annahme reduziert die Gleichungen (23), (24) und (25) zu Gleichung (26).

$$k_t(i,i) = k_t(1,1) \cdot i^{-\alpha_{\text{CLD}}} \quad (26)$$

Die Verwendung dieses einfachen Modells berücksichtigt jedoch nicht einen möglichen Wechsel des Terminierungsmechanismus mit steigender Kettenlänge und eine damit verbundene Änderung des Parameters α_{CLD} . Um diesem Problem zu begegnen, wurde das sogenannte *composite model* eingeführt.⁹³ Es teilt die Kettenlängenabhängigkeit von k_t in zwei Bereiche auf: Den Kurzkettenbereich mit dem Exponent α_s , in dem k_t stark mit der Kettenlänge abnimmt, und den Langkettenbereich mit dem Exponent α_l , der eine moderate Abnahme von k_t beschreibt. Die Kettenlänge, bei der der Übergang vom Kurz- in den Langkettenbereich erfolgt, wird als *crossover chain length*, i_c , bezeichnet. Im Kurzkettenbereich wird zur Berechnung von $k_t(i,i)$ Gleichung (26) verwendet, wobei α_{CLD} durch α_s substituiert ist. Im Langkettenbereich erfolgt die Berechnung von $k_t(i,i)$ durch Gleichung (27)

$$k_t(i,i) = k_t(1,1) \cdot i^{-\alpha_s} \quad i < i_c \quad (26)$$

$$k_t(i,i) = k_t(1,1) \cdot i_c^{-\alpha_s + \alpha_l} \cdot i^{-\alpha_l} = k_t^0 \cdot i^{-\alpha_l} \quad i > i_c \quad (27)$$

Der Parameter k_t^0 stellt den hypothetischen Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung zweier ineinander verschlaufener Makroradikale mit der Kettenlänge eins dar.

Der globale Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung ergibt sich aus der Mittelung der individuellen $k_t(i,j)$ -Werte im untersuchten Zeitintervall. Dieser kettenlängengemittelte Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung, $\langle k_t \rangle$, wird im Folgenden durch Winkelklammern gekennzeichnet.

Um die Kettenlängenabhängigkeiten von k_p und k_t zu vergleichen, sind diese beispielhaft für die Polymerisation von MMA in Substanz bei 25 °C in Abbildung 2 dargestellt. Die Berechnung erfolgte mit literaturbekannten Parametern.^{59,61,94,95}

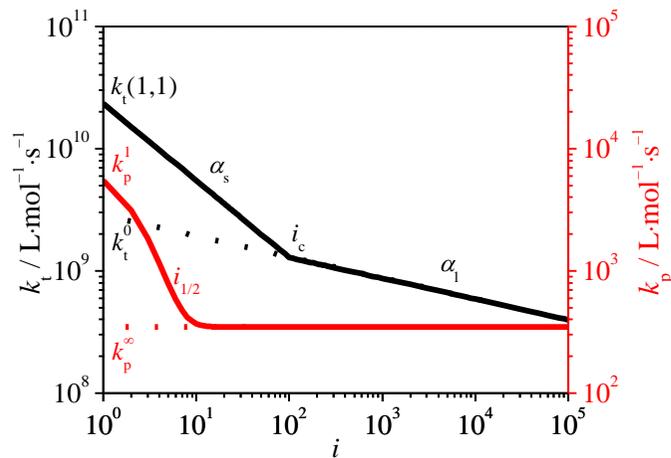
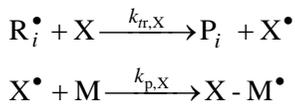


Abbildung 2. Kettenlängenabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung (schwarz) und der Propagation (rot) für die Polymerisation von MMA in Substanz bei 25 °C. k_t wurde mit Gleichung (26) und (27) und den literaturbekannten Parametern^{94,95} $k_t(1,1) = 2,34 \times 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, $\alpha_s = 0,63$, $\alpha_1 = 0,17$ und $i_c = 100$ berechnet. k_p ergibt sich aus Gleichung (15) und den literaturbekannten Werten^{59,61} $k_p^\infty = 3,49 \times 10^2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, $k_p^1 = 5,51 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ und $i_{1/2} = 1,12$.

Die Kettenlängenabhängigkeit von k_p wirkt sich nur bei sehr kurzen Ketten aus, wohingegen die Kettenlängenabhängigkeit von k_t dazu führt, dass dieser Koeffizient stetig mit der Kettenlänge abnimmt. Beim Vergleich von kettenlängengemittelten $\langle k_t \rangle$ -Werten aus verschiedenen Experimenten muss deshalb die jeweilige mittlere Kettenlänge des Polymers berücksichtigt werden.

3.4 Transfer

Zusätzlich zum Polymerwachstum müssen bei Polymerisationen Transferreaktionen berücksichtigt werden. Dabei wird die Radikalfunktion auf ein anderes Molekül, z.B. auf Monomer, Polymer, Transferagens, Lösungsmittel, oder auf eine andere Position im selben Makroradikal übertragen. Das entstehende Radikal, X, ist wiederum in der Lage zu propagieren, wodurch weiteres Kettenwachstum erfolgt.



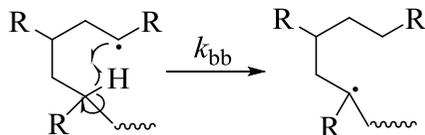
Der Transfer erfolgt mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{\text{tr},\text{X}}$ und das anschließende Wachstum mit $k_{\text{p},\text{X}}$. Das Geschwindigkeitsgesetz des Transfers ist eine Reaktion zweiter Ordnung und wird durch Gleichung (28) beschrieben.

$$r_{\text{tr}} = -\frac{dc_{\text{X}}}{dt} = k_{\text{tr},\text{X}} \cdot c_{\text{R}} \cdot c_{\text{X}} \quad (28)$$

Häufig wird $k_{\text{tr},\text{X}}$ an den Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation gekoppelt. Der Proportionalitätsfaktor wird als Transferkonstante, C_{tr} , bezeichnet.

$$C_{\text{tr},\text{X}} = \frac{k_{\text{tr},\text{X}}}{k_{\text{p}}} \quad (29)$$

Falls es sich bei X um ein kleines Molekül, z.B. ein Monomer, handelt, wird durch den Transfer ein weiterer schneller Terminierungsschritt ermöglicht. Dies hat zur Folge, dass der mittlere Polymerisationsgrad des erzeugten Polymers sinkt.



■ **Abbildung 3. Schematische Darstellung des *backbitings*. R ist eine Seitengruppe.**

Der Transfer zum Polymer kann inter- oder intramolekular erfolgen, wobei ersterer zu Langkettenverzweigungen und letzterer zu Kurzkettenverzweigungen führt. Der intramolekulare Transfer, in der Literatur häufig als *backbiting* bezeichnet,^{24,25} verläuft über einen sechsgliedrigen Übergangszustand, der in Abbildung 3 dargestellt ist. Die thermodynamische Triebkraft der Reaktion ist die Umwandlung eines sekundären Kettenendradikals (SPR, englisch: *secondary propagating*

radical) in ein stabileres tertiäres Radikal inmitten der Kette, im Folgenden als MCR (englisch: *mid-chain radical*) bezeichnet.

Das Geschwindigkeitsgesetz des *backbitings* ist eine Reaktion erster Ordnung mit dem Geschwindigkeitskoeffizient k_{bb} und der Konzentration der sekundären Kettenendradikale (SPRs), c_{SPR} .

$$r_{bb} = -\frac{dc_R}{dt} = k_{bb} \cdot c_{SPR} \quad (30)$$

3.5 Quasi-stationäre Bedingungen

Unter quasi-stationären Bedingungen entsprechen sich die Raten der Radikalbildung (Gleichung (1)) und des Radikalabbaus (Gleichung (16)).

$$2 \cdot k_d \cdot f \cdot c_I = 2 \cdot k_t \cdot (c_R)^2 \quad (31)$$

Die Kombination von Gleichung (31) mit dem Geschwindigkeitsgesetz der Propagation (Gleichung (5)) ermöglicht unter quasi-stationären Bedingungen die Bestimmung des gekoppelten Parameters $k_p / \langle k_t \rangle^{0.5}$.

$$\frac{k_p}{\sqrt{\langle k_t \rangle}} = \frac{r_p}{c_M \cdot \sqrt{k_d \cdot f \cdot c_I}} \quad (32)$$

Dies ist jedoch nur möglich, solange die Radikalkonzentration nur durch Initiierung und Terminierung und nicht durch weitere Elementarreaktionen, wie z.B. *backbiting*, beeinflusst wird.

3.6 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten

Die am häufigsten zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten genutzte Beziehung ist die Arrhenius-Gleichung.^{96,97}

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (33)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten, k , hängt von dem präexponentiellen Faktor, A , und der Aktivierungsenergie, E_A , ab. R ist die universelle Gaskonstante.

Für diffusionskontrollierte Reaktionen entsprechen sich die Aktivierungsenergien von k_t und von η^{-1} , der inversen Viskosität (Fluidität). Für letztere wird angenommen, dass sie im Fall von sphärischen Molekülen etwa einem Drittel der Verdampfungsenthalpie und für nicht-sphärische Molekülen etwa einem Viertel der Verdampfungsenthalpie entspricht.⁹⁸ Für Moleküle, die in der Lage sind Wasserstoffbrücken auszubilden, sinkt die Aktivierungsenergie mit steigender Temperatur, da die Wasserstoffbrücken geschwächt werden.⁹⁹

3.7 Druckabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten

Die Druckabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten wird durch das Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger nach Gleichung (34) über die Unterschiede der molaren Volumina der Reaktanten und des Übergangszustands beschrieben.¹⁰⁰⁻¹⁰² Gleichung (34) gilt für Reaktionen, die chemisch kontrolliert ablaufen. Es ist jedoch zu beachten, dass bei diffusionskontrollierten Reaktionen die Druckabhängigkeit der Viskosität den Einfluss des Drucks auf den kinetischen Koeffizienten beschreibt.¹⁰³

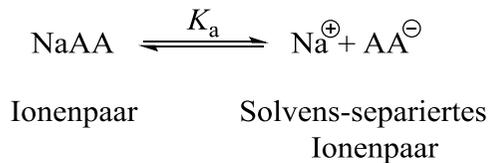
$$\left[\frac{\partial \ln(k)}{\partial p} \right]_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{R \cdot T} \quad (34)$$

$$k = A^* \cdot \exp\left(-\frac{E_A + \Delta V^\ddagger \cdot p}{R \cdot T}\right) \quad (35)$$

Bei niedriger isothermer Kompressibilität oder bei Reaktionen erster Ordnung können die Druck- und Temperaturabhängigkeit durch die vereinfachte Gleichung (35) beschrieben werden. Bei Umgebungsdruck kann $\Delta V^\ddagger \cdot p$ gegenüber E_A vernachlässigt werden.

3.8 Dissoziationsgrad von Ionenpaaren in Lösung

Schwache Elektrolyte dissoziieren in wässriger Lösung nicht vollständig.¹⁰⁴ Sie können sowohl als formal ungeladenes Kontaktionenpaar oder als Solvens-separiertes Ionenpaar vorliegen.¹⁰⁵ Die molare Leitfähigkeit der Lösung ergibt sich aus der Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Solvens-separierten Ionenpaare, da diese für den Ladungstransport verantwortlich sind.



Die Leitfähigkeit hängt somit direkt von der Anzahl der Ionen in Lösung, und damit vom Dissoziationsgrad der Ionenpaare, α_{Ion} ab.

$$\alpha_{\text{Ion}} = \frac{c_{\text{Solvens-separiert}}}{(c_{\text{Solvens-separiert}} + c_{\text{Kontaktionenpaar}})} \quad (36)$$

Dieser ergibt sich aus der Gleichgewichtskonstante der Ionenseparation K_a und der Gesamtkonzentration der Ionen in Lösung c_{Ion} .

$$K_a = \frac{\alpha_{\text{Ion}}^2 \cdot c_{\text{Ion}}}{1 - \alpha_{\text{Ion}}} \quad (37)$$

$$\alpha_{\text{Ion}} = \frac{K_a}{2 \cdot c_{\text{Ion}}} \left\{ \left(1 + \frac{4 \cdot c_{\text{Ion}}}{K_a} \right)^{1/2} - 1 \right\} \quad (38)$$

Gleichung (38) zeigt, dass ein Salz bei unendlicher Verdünnung vollständig dissoziiert vorliegt. Die molare Leitfähigkeit, Λ_m , der Lösung ist hier maximal und wird daher als molare Grenzleitfähigkeit, Λ_m^0 , bezeichnet. Da jedoch immer nur ein Teil der Ionen Solvens-separiert vorliegt, gilt für die molare Leitfähigkeit:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 \cdot \alpha_{\text{Ion}} \quad (39)$$

Die Kombination der Gleichungen (37) und (39) ergibt das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz für schwache Elektrolyte:¹⁰⁴

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^0} + \frac{\Lambda_m \cdot c_{\text{Ion}}}{K_a (\Lambda_m^0)^2} \quad (40)$$

Das Messen der molaren Leitfähigkeiten von Salzlösungen mit bekannter Ionenkonzentration ermöglicht die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Ionenseparation und damit die Bestimmung des Dissoziationsgrades.

4. Methoden

4.1 Dichtemessungen

Die Dichte der wässrigen Monomerlösungen wurde nach dem Prinzip des oszillierenden U-Rohrs bestimmt.¹⁰⁶ Dazu wurde die Lösung in das U-Rohr des Dichtemessgeräts überführt, das aus der Messeinheit (Anton Paar, DMA 60 und Anton Paar, DMA 602TP) und der Hochtemperaturzelle (Anton Paar, DMA 602 H, DURAN® 50, $-10 \leq T / ^\circ\text{C} \leq 150$) besteht. Die Probe wurde durch ein externes Wärmebad (Haake, D2-L) und einen Wasserumlaufkühler (Lauda Dr. R. Wobser, WK500) bei der gewünschten Messtemperatur gehalten. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem digitalen Thermometer (Voltcraft 302 K/J Thermometer). Zur Bestimmung der natürlichen Frequenz der Lösung wurden 10000 Oszillationen verwendet.

Die natürliche Frequenz, f_n , hängt von der Masse und somit von der Dichte der Probe, ρ_{Osz} , ab. Die natürlichen Frequenzen und Dichten zweier Substanzen 1 und 2 sind über die literaturbekannte Gleichung (41) miteinander verknüpft.¹⁰⁶

$$\rho_{\text{Osz},1} - \rho_{\text{Osz},2} = k_{\text{Osz}} \cdot \left(f_{n,1}^{-2} - f_{n,2}^{-2} \right) \quad (41)$$

Die Instrumentenkonstante, k_{Osz} , wurde für jede Temperatur durch Kalibration mit den bekannten Dichten von demineralisiertem Wasser und Luft bestimmt.^{107,108} Gleichung (41) ermöglicht die Bestimmung der Dichte der Polymerisationslösungen unter Berücksichtigung der literaturbekannten Dichte von demineralisiertem Wasser.

4.2 Viskositätsmessungen

Die dynamische Viskosität, η , wurde mit einem Kugelfallrohr-Viskosimeter (Anton-Paar, AMVTM, 1,8 mm Kapillardurchmesser, 20° Neigungswinkel) mit der Software RheoplusTM (Anton Paar) bestimmt. Dazu wurde zunächst das Monomer in Wasser gelöst und in die Kapillare des Viskosimeters, die eine Stahlkugel mit 1,8 mm Durchmesser enthielt, gegeben. Dabei wurde darauf geachtet, dass keine Luftblase in der Kapillare verbleibt, da diese die Messergebnisse verfälschen könnte. Die gefüllte Kapillare wurde in das Viskosimeter überführt, auf die Messtemperatur erhitzt bzw. gekühlt und die Messung gestartet. Zur Bestimmung der dynamischen Viskosität wurden jeweils 20 Einzelmessungen bei jeder Temperatur gemittelt.

Dem Messverfahren liegt das Gesetz von Stokes zugrunde, das die dynamische Viskosität der zu untersuchenden Flüssigkeit über Gleichung (42) mit der Geschwindigkeit, v , einer Kugel, die durch die Flüssigkeit fällt, korreliert.¹⁰⁹

$$\eta = \frac{2 \cdot g \cdot r_K^2}{9 \cdot v} (\rho_K - \rho_F) \quad (42)$$

Die Dichte der Kugel, ρ_K , deren Radius, r_K , und die Erdbeschleunigung, g , sind bekannt. Zur Bestimmung der dynamischen Viskosität muss neben dem Messparameter, v , auch die Dichte der zu untersuchenden Flüssigkeit, ρ_F , bekannt sein. Diese wurde separat für jede Temperatur, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, ermittelt.

4.3 pH-Messungen

Die pH-Messungen wurden mit einem pH-Meter (Mettler-Toledo, S47 SevenMultiTM dual meter, pH / Leitfähigkeit, $-2,000 \leq \text{pH} \leq 20,000$, $0,001 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \leq \kappa_c \leq 1000 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) und einer Glaskörperelektrode (Mettler-Toledo, InLab[®] Routine Pro, $0 \leq \text{pH} \leq 14,0$, $0 \leq T / ^\circ\text{C} \leq 100$) mit integriertem Thermoelement (NTC Thermistor, 30 k Ω) durchgeführt.

4.4 Leitfähigkeitsmessungen

Die elektrische Leitfähigkeit der Salzlösung, bestehend aus Wasser und dem ionischen Monomer, wurde mit einem Metrohm E527 Konduktometer (1 μS bis 100mS, Genauigkeit $\pm 2\%$) und einer Metrohm (AG 9101 Herisau) Leitfähigkeitsmesszelle (Platinelektrode) bestimmt.

4.5 Dialyse

Die wässrige Monomer/Polymer-Mischung wurde in Dialyseschläuche (Spectra/Por 6, Spectrum Laboratories, Inc., Standardgüte, regenerierte Zellulose, 11,5 mm Durchmesser, 2kDa Ausschlussgrenze) überführt, die mit zwei Klammern (Spectrum Laboratories, Inc., Polypropylen, Verschlusslänge von 12 oder 23 mm) verschlossen wurden. Die präparierten Dialyseschläuche wurden in ein mit demineralisiertem Wasser gefülltes 5 L Becherglas gegeben. Das Wasser wurde ein bis zwei Wochen lang täglich zweimal gewechselt. Der Fortschritt der Reinigung wurde mittels Leitfähigkeitsmessungen überprüft.

4.6 FT–NIR-Spektroskopie

Die Fourier-Transformation–Nah-Infrarot-(FT–NIR)-Spektroskopie ist eine weit verbreitete, gängige Methode zur Bestimmung von Infrarot-Spektren von chemischen Substanzen. Das am weitesten verbreitete Spektrometer ist das Michelson-Interferometer.¹¹⁰ In diesem wird ein Lichtstrahl zunächst in mindestens zwei Komponenten geteilt. Diese werden anschließend mit einer variablen Phasenverschiebung wieder zusammengeführt.¹¹¹ Nach der Aufzeichnung der zeitlichen Kohärenz des resultierenden Lichtstrahls werden die Rohdaten aus der Zeitdomäne mittels Fourier-Transformation (FT) in die Frequenzdomäne überführt. Das Signal der Zeitdomäne wird als Interferogramm bezeichnet und das der Frequenzdomäne als NIR-Spektrum. Aufgrund des experimentellen Aufbaus des Spektrometers kann keine unendliche Phasendifferenz generiert werden, was dazu führt dass das Interferogramm abrupt endet. Die daraus resultierenden Nebenkeulen des Interferogramms werden durch Multiplikation mit einer Fensterfunktion unterdrückt, bevor die FT durchgeführt wird. Dieser Prozess wird als Apodisation bezeichnet.^{111,112}

Die Erweiterung des Interferogramms mit Nullen durch das sogenannte Zero-Filling erhöht die Anzahl der Datenpunkte des Interferogramms. Dadurch steigt auch die Anzahl der Datenpunkte im resultierenden Spektrum, was zu einer besseren digitalen Auflösung führt. Aufgrund von experimentellen Fehlern ist das Interferogramm nicht symmetrisch bezüglich dem Punkt, an dem die Phasendifferenz Null beträgt. Dies hat zur Folge, dass die FT ein komplexes Spektrum erzeugt, das durch eine Phasenkorrektur mittels der Mertz-Methode wieder vereinfacht werden kann.^{111,113}

Die FT-NIR-Spektren in dieser Arbeit wurden mit dem *single-sided fast-return* Modus (Datenaufzeichnung nur bei Vorwärtsbewegung des Spiegels) bei einer Spiegelgeschwindigkeit von 80 kHz gemessen. Um das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu verbessern, wurden 32 Interferogramme gemittelt. Die 3-Term Blackman-Harris-Fenster-Funktion wurde zur Apodisation verwendet.¹¹² Eine spektrale Auflösung von 2 cm^{-1} und ein Zero-Filling-Faktor von zwei führten zu einer digitalen Auflösung von 1 cm^{-1} . Die Mertz-Methode wurde zur Phasenkorrektur verwendet.^{111,113} Die optische Weglänge wurde so gewählt, dass die Absorbanz im untersuchten Wellenzahlbereich nicht den Wert zwei überschritt. Dadurch wurde gewährleistet, dass das Labert-Beersche Gesetz gilt (Detektorlinearität). Der Aufbau des FT-NIR-Experiments und die Analyse der NIR-Spektren sind in Kapitel 4.9 beschrieben.

4.7 NMR-Spektroskopie

Eine häufig zur Charakterisierung von chemischen Substanzen verwendete Methode ist die Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR, englisch: *nuclear magnetic resonance*). Dabei werden Atomkerne mit einem Kernspin ungleich Null in einem starken konstanten Magnetfeld mit definierter Ausrichtung mittels eines Radiopulses angeregt. Die Resonanzfrequenz, bei der die Anregung des Kernspins erfolgt, hängt vom untersuchten Isotop und dessen chemischer Umgebung ab. Die Amplitude und die Resonanzfrequenz sind im NMR-Experiment exakt messbar, was detaillierte Rückschlüsse sowohl auf den Aufbau der Moleküle als auch auf Wechselwirkungen mit der chemischen Umgebung der einzelnen Kerne zulässt. Die resultierende Messgröße des NMRs, der FID (*free induction decay*), wird, ähnlich wie bei der FT-NIR-Spektroskopie in Kapitel 4.5,

mittels FT von der Zeit- in die Frequenzdomäne überführt. Auch hier ermöglicht die Datenverarbeitung mittels Apodisation, Zero-Filling und Phasenkorrektur (Kapitel 4.5) eine Verbesserung der Qualität der NMR-Spektren. Die Abszisse eines NMR-Spektrums zeigt in der Regel die chemische Verschiebung, δ , die mittels Gleichung (43) aus der Resonanzfrequenz, ν_n , berechnet wird,

$$\delta = \frac{\nu_n - \nu_{\text{Ref}}}{\nu_{\text{Ref}}} \quad (43)$$

mit ν_{Ref} als Resonanzfrequenz eines Standards. Für ^1H -NMR ist dies häufig Tetramethylsilan.¹¹⁴

Zur Bestimmung von quantitativen ^1H -NMR-Spektren wurden etwa 6 wt% der zu untersuchenden Substanz in D_2O gelöst und die Lösung in ein NMR-Röhrchen (Schott S, NorellTM 508-up) überführt. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur mit einem UnityTM 300 oder MercuryTM 300 (300 MHz, Varian)-Spektrometer. Zur Verbesserung des Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses wurden 32 FIDs addiert. Die optimalen Mess- und Datenverarbeitungsparameter für die Bestimmung von quantitativen ^1H -NMR-Spektren in D_2O sind literaturbekannt.³⁹

Die experimentellen Parameter und die Analyse der quantitativen ^{13}C -NMR-Spektren sind in Kapitel 4.10 beschrieben.

4.8 ESR-Spektroskopie

Die Elektronenspinresonanz-(ESR)-Spektroskopie ist mit der NMR-Spektroskopie verwandt, jedoch werden bei der ESR-Spektroskopie keine Kernspins, sondern Elektronenspins, angeregt. Dies erfordert Resonanzfrequenzen im Mikrowellenbereich. Ein weiterer Unterschied zwischen beiden Methoden ist, dass bei der ESR-Spektroskopie das elektrische Feld konstant gehalten und das Magnetfeld variiert wird. Die ESR-Messungen in dieser Arbeit wurden in Zusammenarbeit mit Hendrik Kattner durchgeführt, in dessen Doktorarbeit der exakte Aufbau, die Datenaufnahme und die Datenverarbeitung des ESR-Experiments detailliert beschrieben sind.¹¹⁵

Zur Probenvorbereitung wurden die in D_2O gelösten Monomere mittels mehrerer *Freeze-Pump-Thaw* Zyklen entgast und anschließend, zusammen mit dem Photoinitiator, in eine mit Argon gefüllte Glovebox überführt und dort vermischt.

4.9 Chemisch initiierte Polymerisationen

Die Monomere wurden in D_2O gelöst und in einen Messkolben überführt, der den Initiator und bei ionisierter Acryl- und Methacrylsäure teils auch noch Alkalimetallchlorid enthielt. Die Polymerisationslösung wurde in eine quaderförmige NIR-Küvette (Starna, 21/MS/Q/10, Spectrosil[®] Quarzglas, Transmission von mindestens 0,8 für 190 – 2700 nm, optische Weglänge von 10 mm) gegeben und 10 min mit Argon durchströmt, um Sauerstoff aus der Lösung zu entfernen. Anschließend wurde die Küvette mit einem PTFE-Stopfen verschlossen, in einem im Strahlengang des FT-NIR-Spektrometers (Bruker Optik IFS 88) positionierten Heizblock platziert (Abbildung 4) und das Experiment gestartet. Der detaillierte Aufbau des Spektrometers ist in der Literatur beschrieben.³⁹

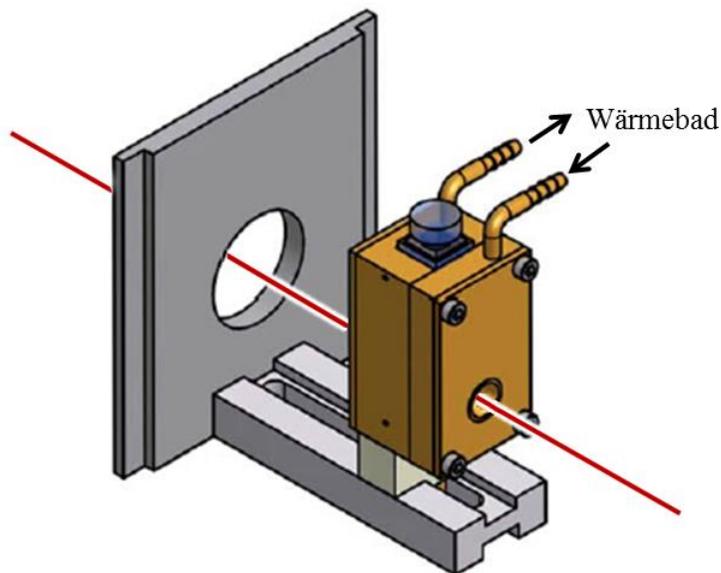


Abbildung 4. Darstellung des Küvettenhalters mit Küvette.³⁹ Die rote Linie stellt schematisch den Strahlengang des FT-NIR-Spektrometers dar.

Die Aufnahme der NIR-Spektren, alle 1 bis 300 s bis zum Erreichen des vollständigen Monomerumsatzes, erfolgte mit dem Programm OPUS® (Bruker Optic, Version 6.0). Die Temperierung der Probe wurde über ein externes Wärmebad (Haake, F3-K) mit einer wässrigen Ethan-1,2-diol-Lösung als Wärmetransportflüssigkeit gesteuert. Die Temperatur im inneren der Küvette wurde für einige Experimente mit einem Thermoelement aufgezeichnet, das durch ein Loch im PTFE-Stopfen in die Küvette eingelassen wurde. Die Temperaturmessung erfolgte mit dem VEE-Programm „Phase Behavior“ (entwickelt von Dr. H.-P. Vögele, Agilent Technologies, Version 9.2).

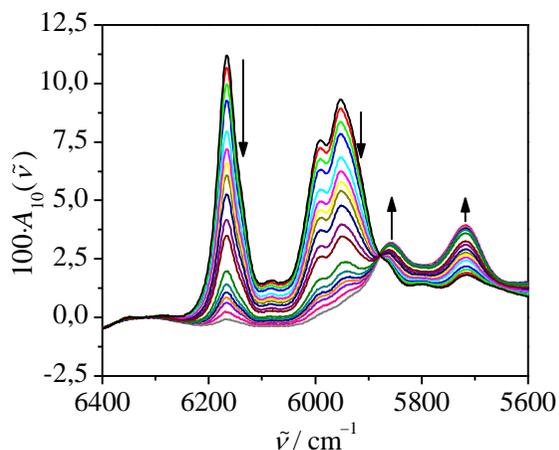


Abbildung 5. Beispielhafte FT-NIR-Spektren im Verlauf der Polymerisation von $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Natriumacrylat in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ und Normaldruck mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator. Die Natrium-Kationenkonzentration wurde durch Zugabe von $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl erhöht.

Die Abnahme der Monomerkonzentration wurde mittels NIR-Spektroskopie anhand der charakteristischen NIR-Bande des ersten Obertons der antisymmetrischen C–H-Streckschwingung der Methylidengruppe bei etwa 6050 bis 6300 cm^{-1} bestimmt, die nicht durch Banden mit ähnlicher Halbwertszeit überlappt wird. Mögliche Einflüsse von breiten Hintergrundbanden konnten durch eine Basislinienkorrektur verringert, bzw. eliminiert werden. Die Verwendung der integrierten Form

des Lambert-Beerschen Gesetzes⁴¹⁻⁴³ (Gleichung (44)) ermöglicht die Bestimmung des Monomer-zu-Polymer-Umsatzes nach Gleichung (45)

$$A_{\text{int}} = \int A_{10}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (44)$$

$$X(t) = 1 - \frac{A_{\text{int}}(t)}{A_{\text{int}}(t=0)} \quad (45)$$

mit $A_{10}(\tilde{\nu})$ als der dekadischen Absorbanz bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und $A_{\text{int}}(t)$ als der über einen gewählten Wellenzahlbereich integrierten dekadischen Absorbanz zum Zeitpunkt t .

Abbildung 5 zeigt beispielhaft die Änderung der FT-NIR-Spektren im Verlauf einer chemisch initiierten radikalischen Polymerisation von $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Natriumacrylat in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ und Normaldruck mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator. Die Natrium-Ionenkonzentration in der Polymerisationslösung wurde durch Zugabe von NaCl um $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ erhöht.

Die Banden zwischen 5900 und 6300 cm^{-1} können dem ersten Oberton der C-H-Streckschwingung der Methylidengruppe an der C=C-Doppelbindung des Monomers sicher zugeordnet werden. Im Verlauf der Polymerisation nimmt die Intensität dieser Banden ab, da Monomer verbraucht wird. Gleichzeitig steigt die Intensität der Banden zwischen 5600 und 5900 cm^{-1} , die aus dem ersten Oberton der C-H-Streckschwingung der Methylengruppe des Polymers resultieren. Um den Einfluss der breiten Hintergrundbande des Lösungsmittels D_2O mit seinem Maximum bei etwa 5750 cm^{-1} zu reduzieren, wurde das NIR-Spektrum von reinem D_2O bei der Versuchstemperatur separat aufgenommen und von allen Spektren dividiert. Die Absorbanz des Monomers im Verlauf der Polymerisation wurde durch Integration der Bande zwischen 6110 und 6240 cm^{-1} mit der Integrationsmethode B von OPUS[®] bestimmt, die für jedes Spektrum eine lineare Basislinie zwischen 6110 und 6240 cm^{-1} erzeugt.

Abbildung 6 zeigt den Monomerumsatz-Zeit-Verlauf für die Polymerisation von $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Natriumacrylat in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ und Normaldruck mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator. Die Natrium-Kationenkonzentration wurde durch Zugabe von $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl erhöht. Die Datenpunkte des Umsatzes, die aus den Spektren vor Beginn der

Polymerisation bei $t < 0$ resultieren, wurden aufgrund von Inhibition nicht berücksichtigt. Die Zunahme des Umsatzes zu Beginn der Datenaufzeichnung, ab $t = -10$ min, ist ein Artefakt der Auswertung, da sich mit zunehmender Temperatur die Form der NIR-Spektren leicht verändert. Ein horizontaler Umsatzverlauf vor Beginn der Polymerisation bedeutet, dass die Polymerisationstemperatur konstant ist.

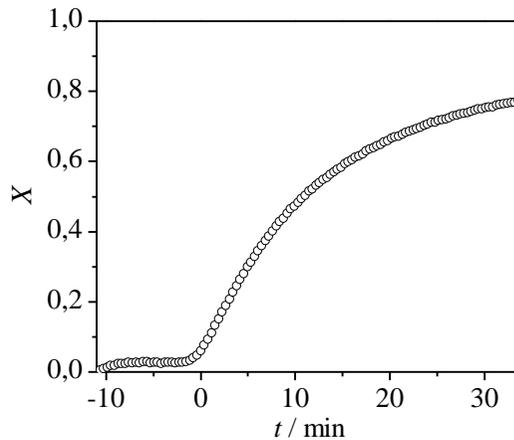


Abbildung 6. Monomerumsatz-Zeit-Verlauf für die Polymerisation von $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Natriumacrylat in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ und Normaldruck mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator. Die Natrium-Kationenkonzentration wurde durch Zugabe von $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl erhöht.

Die Polymerisationsrate, r_p , in Gleichung (59) ergibt sich aus der ersten Ableitung der Monomerkonzentration-Zeit-Verläufe, die sich aus den Umsatz-Zeit-Verläufen nach Gleichung (46) berechnen,

$$c_M(t) = (1 - X(t)) \cdot c_M(t=0), \quad (46)$$

wobei $c_M(t)$ die Monomerkonzentration zum Zeitpunkt t und $c_M(t=0)$ die Anfangsmonomerkonzentration darstellen.

Unter der Annahme einer quasi-stationären Radikalkonzentration (Kapitel 3.5) kann der gekoppelte Parameter der Geschwindigkeitskoeffizienten von Propagation und Terminierung, $k_p/\langle k_t \rangle^{0,5}$, wie in Gleichung (32) gezeigt, aus den Polymerisationsraten berechnet werden.

4.10 Photochemisch-initiierte Polymerisationen mit anschließender quantitativer ^{13}C -NMR Analyse

Nicht-ionisierte Acrylsäure (10 g, 0,14 mol, 1,0 Äq.) und Wasser (60 g) wurden in einen doppelwandigen Rundkolben gegeben und unter Verwendung eines Thermostaten (Haake CH, Haake F3) mit Ethanol als Kühlflüssigkeit, das die äußere Wand des Kolbens durchströmt, auf 0 °C temperiert. Natriumhydroxid (6,0 g, 0,15 mol, 1,1 Äq.) wurde in Wasser (50 g) gelöst, auf 0 °C temperiert und langsam zu der Acrylsäure-Lösung gegeben, wobei der pH-Wert und die Temperatur online mit einem pH-Meter (Kapitel 4.3) kontrolliert wurden. Es wurde darauf geachtet, dass die Temperatur im Verlauf der Neutralisation 15 °C nicht überstieg. Bei $\text{pH} \approx 9$ wurde die Zugabe von $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ gestoppt. Die Polymerisationslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und der Photoinitiator Darocur1173 (32 mg, 0,20 mmol, 0,002 Äq.), gelöst in Wasser (76 g), hinzugegeben. Anschließend wurde die Polymerisationslösung auf 50 °C erwärmt und die Polymerisation mit einer Hochdruck-Quecksilberdampf-UV-Lampe (100 W) in einem Abstand von 30 cm gestartet. Während der gesamten Polymerisationsdauer wurde die Lösung mit Argon durchströmt, um zu verhindern, dass Sauerstoff eindringt. Nach Bestrahlungszeiten von 30 s, 1 min, 5 min, 15 min und 1 h wurden Proben entnommen und die Polymerisation dieser mit dem Inhibitor TEMPOL gestoppt. Alle Proben wurden durch Dialyse (Kapitel 4.5) gereinigt und anschließend gefriergetrocknet. Das erhaltene Polymer wurde in D_2O gelöst und mit einem NMR-Spektrometer (Varian INNOVA-500) bei 50 °C mit einer Modulationsfrequenz von 125,707 MHz, einer Spektralweite von 30165,9 Hz, einem Pulswinkel von 36,0°, einer Akquisitionszeit von 0,530 s und einer Relaxationszeit von 2,500 s gemessen. 16000 Einzelmessungen wurden gemittelt, was zu einer Gesamtexperimentdauer von 13,5 h führte. Der FID wurde mit einer Linienverbreiterung von 5 Hz behandelt. Ein beispielhaftes ^{13}C -NMR-Spektrum von ionischer Polyacrylsäure ist in Abbildung 7 gezeigt.

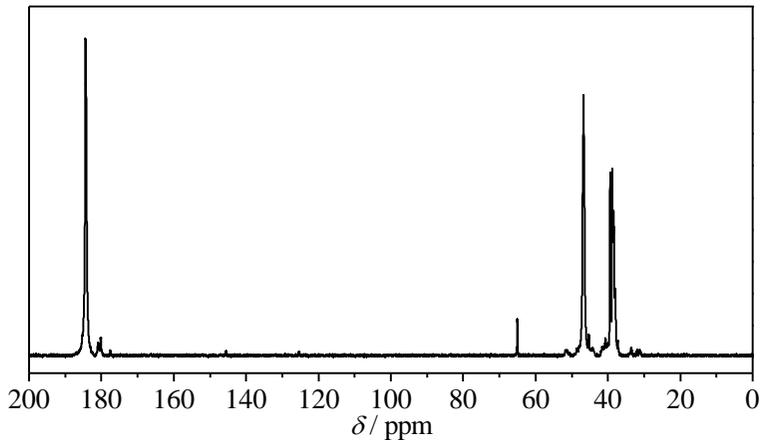


Abbildung 7. ^{13}C -NMR von ionischer Polyacrylsäure in D_2O , die durch radikalische Polymerisation von $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAA in D_2O bei 50°C generiert wurde. Der Initiator war Darocur1173 und die Radikalbildung erfolgte photochemisch mit einer 100 W-UV-Lampe, im Abstand von 30 cm zur Probe. Der Umsatz, bei dem die Polymerprobe entnommen wurde betrug 20% und die Aufreinigung der Polymerproben erfolgte mittels Dialyse. Die Akquisitionszeit des FID betrug 0,53 s, die Relaxationszeit 2,5 s und der Pulswinkel 36° . Das NMR-Spektrum wurde aus 16000 Einzelmessungen gemittelt.

4.11 PLP-SEC-Technik

Die der PLP-SEC zugrundeliegende Theorie ist detailliert in Kapitel 6 beschrieben.

Monomer, evtl. Lösungsmittel und der Photoinitiator wurden vermischt und in eine doppelwandige zylindrische Küvette (Starna, 65.14/Q/10, Spectrosil[®] Quarzglas, Transmission von mindestens 0,8 für 192 – 2700 nm, optische Weglänge von 10 mm) gegeben und 5 bis 10 min mit Argon durchströmt, um Sauerstoff aus der Lösung zu entfernen. Die Probe wurde über einen Thermostaten (Haake K, Haake F) mit Ethylenglycol/Wasser (4:1) als Kühlmittel temperiert. Nach einer Vorheizzeit von 15 min wurde die PLP mit einem ATLEX-I Laser (ATL Lasertechnik GmbH, 20 ns Pulsbreite, 7 mJ maximale Pulsenergie, 1000 Hz maximale Pulsfrequenz, bei der Wellenlänge 351 nm (XeF-Linie)) mit Pulsfrequenzen von 10 bis 1000 Hz bestrahlt. Der Laserstrahl mit den Dimensionen 3 bis 4×6 mm wurde durch ein Linsensystem, bestehend aus zwei zylindrisch plan-

konkaven Linsen (Thorlabs, UV-geschütztes Quarzglas, Antireflexbeschichtung für 290 – 370 nm, Reflexionsgrad < 0,5% pro Oberfläche, Linse 1: LK4326-UV, $f_L = -25,0$ mm; Linse 2: LK4385-UV, $f_L = -75,0$ mm) gefolgt von zwei plan-konvexen Linsen (Linse 3: Thorlabs, UV-geschütztes Quarzglas, Antireflexbeschichtung für 290 – 370 nm, Reflexionsgrad < 0,5% pro Oberfläche, LJ4395-UV, $f_L = 100,0$ mm; Linse 4: Melles Griot, UV-geschütztes Quarzglas, V-Typ Antireflexbeschichtung für die Wellenlänge 351 nm, Reflexionsgrad < 0,5% pro Oberfläche, SCX-25.4-101.7-UV-248-355, $f_L = 25,4$ mm), auf 16×16 mm geweitet. Nach der Laserbestrahlung wurde die Polymerisation mit dem Inhibitor 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy (TEMPOL) gestoppt. Überschüssiges Monomer wurde im Fall von MMA unter reduziertem Druck und im Fall von wasserlöslichen Monomeren mittels Dialyse entfernt. Der Monomerumsatz wurde gravimetrisch ermittelt.

Die SEC-Analyse von polyMMA wurde bei 35 °C mit Tetrahydrofuran als Eluent (bei $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ Strömungsgeschwindigkeit) und mit Toluol als Strömungsgeschwindigkeitsmarker durchgeführt. Das SEC-System besteht aus einer Waters HPLC-Pumpe (Model 515), einem JASCO AS-2055-plus Autosampler, drei PSS SDV Säulen ($5 \mu\text{m}$ Partikelgröße; 10^5 , 10^3 und 10^2 \AA Porengröße) und einem Waters Brechungsindex-Detektor (Modell 2410). Die Molmassenverteilungen von polyMMA wurden durch direkte Kalibrierung gegen engverteilte polyMMA-Standards ($M = 800$ bis $2 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, PSS) analysiert. Die wasserlöslichen Polymere wurde in der Gruppe von Igor Lacík am *Polymer Institute of the Slovak Academy of Science* in Bratislava untersucht.³⁴

4.12 SP-PLP-NIR-Technik

Theoretischer Hintergrund. Bei der SP-PLP-NIR-Technik wird die Polymerisation durch einen Laser-Einzelpuls gestartet und der induzierte Monomerumsatz durch NIR-Spektroskopie bei fester Wellenzahl mit einer Auflösung teils unter $1 \mu\text{s}$ detektiert. Die Radikalkonzentration zum Zeitpunkt t nach dem Laserpuls, $c_R(t)$, kann über die integrierte Form des Geschwindigkeitsgesetzes der Terminierung (Gleichung (16)) bestimmt werden:

$$c_R(t) = \left(2 \cdot \langle k_t \rangle \cdot t + \frac{1}{c_R(t=0)} \right)^{-1} \quad (47)$$

$c_R(t=0)$ ist die Radikalkonzentration, die durch den Laserpuls erzeugt wird. Die Winkelklammern deuten an, dass es sich um den kettenlängengemittelten Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung handelt.

Die Kombination von Gleichung (47) und dem Geschwindigkeitsgesetz der Propagation (Gleichung (5)) führt zu Gleichung (48), die die Abnahme der Monomerkonzentration, $c_M(t)$, nach dem Laserpuls beschreibt.

$$\frac{c_M(t)}{c_M(t=0)} = \left(2 \cdot \langle k_t \rangle \cdot c_R(t=0) \cdot t + 1 \right)^{-k_p / \langle k_t \rangle} \quad (48)$$

$c_M(t=0)$ ist die Monomerkonzentration zu Beginn des Experiments.

Die Anpassung der experimentellen Daten mittels Gleichung (48) ermöglicht die Bestimmung des Produkts aus $\langle k_t \rangle$ und $c_R(t=0)$ sowie des gekoppelten Parameters $k_p / \langle k_t \rangle$. Da durch den experimentellen Aufbau des SP-PLP-NIR-Experiments die Radikalkonzentration nach dem Laserpuls nicht leicht zugänglich ist, wird $\langle k_t \rangle$ aus dem gekoppelten Fitparameter $k_p / \langle k_t \rangle$ erhalten, da k_p meist aus unabhängigen PLP-SEC-Messungen bekannt ist. Mehrere aufeinander folgende SP-PLP-NIR-Experimente ermöglichen die Bestimmung der Umsatzabhängigkeit von $\langle k_t \rangle$.

Experimenteller Aufbau. Abbildung 8 zeigt eine schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus des SP-PLP-NIR-Experiments. Es besteht aus einem Exciplex-Laser, UV-Spiegeln (S), Blenden (B), Linsen

(L), Filtern (F), einem ellipsoiden Spiegel (E), einer Lampe, einem Strahlfänger, der Hochdruckzelle, einem Monochromator und einem Indiumarsenid-(InAs)-Detektor.

Die technischen Details der einzelnen Komponenten, deren Anordnung, die Datenaufnahme und die Datenverarbeitung sind in Referenz 39 detailliert beschrieben.

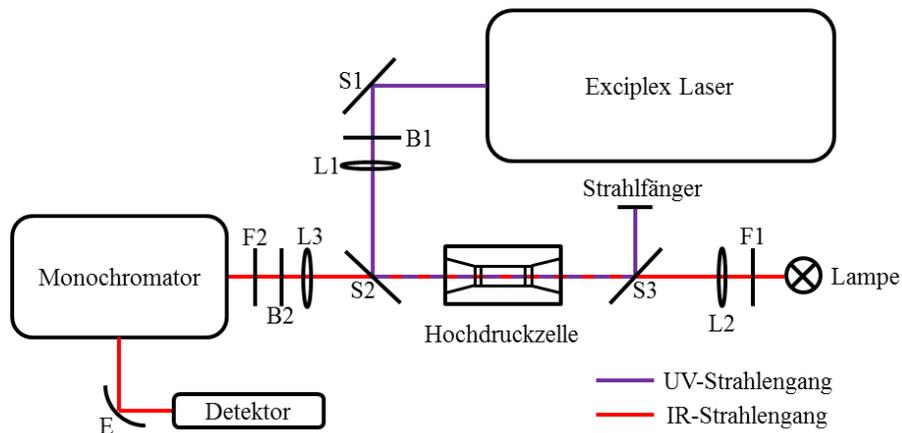


Abbildung 8. Optischer Aufbau des SP-PLP-NIR-Experiments, bestehend aus einem Exciplex Laser, UV-Spiegeln (S), Blenden (B), Linsen (L), Filtern (F), einem ellipsoiden Spiegel (E), einer Lampe, einem Strahlfänger, der Hochdruckzelle, einem Monochromator und einem InAs-Detektor.

Die Hochdruckzelle, dargestellt in Abbildung 9 und Abbildung 10, ist entworfen für Drücke bis 3000 bar und Temperaturen bis 300 °C.^{39,116,117} Der Aufbau mit zwei Saphir-Fenstern auf jeder Seite ermöglicht es, den Laserstrahl und den NIR-Strahl durch die Hochdruckzelle zu führen (rote Linie in Abbildung 9). Die Temperierung der Zelle erfolgt durch zwei Heizschalen, deren Heizleistung über einen Thermostaten gesteuert wird. An den seitlichen Bohrungen können Thermofühler zur Überwachung und Regelung der Messtemperatur im Inneren der Hochdruckzelle eingeführt sowie das Verbindungsrohr des Druckstands befestigt werden.

Aufgrund der Dimension der Hochdruckzelle kann diese sowohl im Strahlengang des SP-PLP-NIR-Aufbaus als auch im Strahlengang eines NIR-Spektrometers (Bruker IFS 88) platziert werden.¹¹⁷

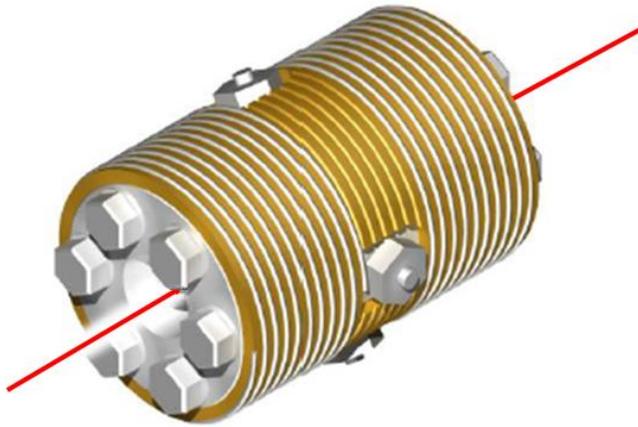


Abbildung 9. Gesamtansicht der Hochdruckzelle.¹¹⁸ Die rote Linie zeigt den Weg des Laser- und des NIR-Strahls an.

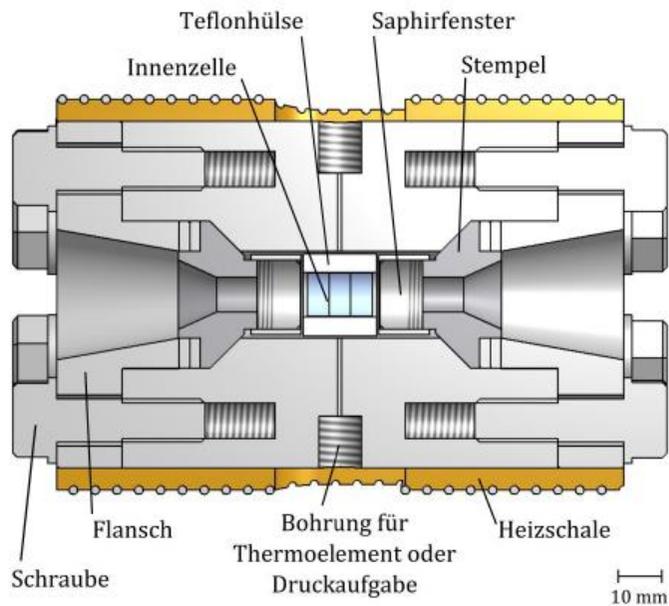


Abbildung 10. Querschnitt der Hochdruckzelle.¹¹⁸

Die zu untersuchende Polymerisationslösung befindet sich in einer Innenzelle in der Hochdruckzelle. Die Innenzelle besteht aus einem Teflonschlauch, der auf beiden Seiten durch ein Quarzfenster verschlossen wurde. Die Schichtdicke der Probe zwischen den zwei Quarzfenstern betrug im Mittel 1,5 mm, was in etwa einem Probenvolumen von 1,5 mL entspricht.

Der Druckaufbau im Inneren der Hochdruckzelle erfolgt mit einem Druckstand, der schematisch in Abbildung 11 dargestellt ist. Dieser besteht aus einem *n*-Heptan-Vorratsgefäß, einer Spindelpresse, einem Manometer, der Hochdruckzelle und vier Ventilen (V). Als Medium zur Druckerhöhung wurde das Lösungsmittel *n*-Heptan verwendet, das einen effizienten Wärmetransport ermöglicht. Die Druckerhöhung erfolgte manuell über eine Spindelpresse.

Die technischen Daten der Hochdruckzelle und des Druckstands können Referenz³⁹ entnommen werden.

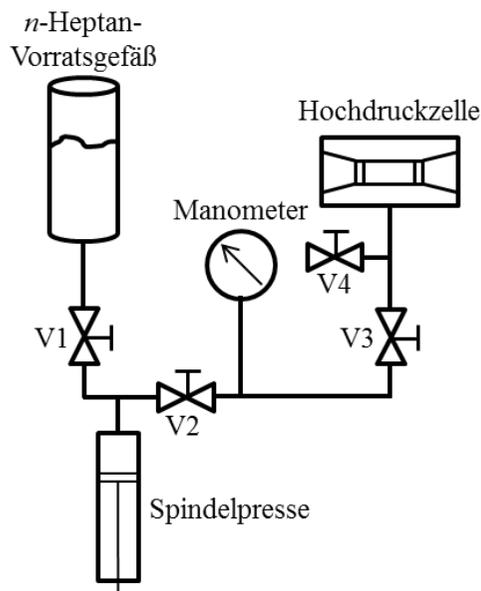


Abbildung 11. Schematische Darstellung des Druckstands zur Erzeugung von Drücken bis zu 3000 bar.

Versuchsdurchführung. Zu Beginn des Experiments wurde die Hochdruckzelle mit einer leeren Innenzelle bestückt, der Druck auf 50 bar erhöht und die gewünschte Messtemperatur am Thermostaten eingestellt. Nach Erreichen der Zieltemperatur wurde die Hochdruckzelle in den Strahlengang des SP-PLP-NIR-Experiments platziert und die Hochspannung des Exciplex-Lasers gegen einen Energie-Detektor (Coherent, LabMaxTM-TOP mit Detektor Coherent, EnergyMaxTM J-50MT-10KHZ, 0,3 – 2,1 μm , 500 μJ – 1 J, Pulsrate ≤ 10 kHz, Pulsbreite $\leq 1,7$ μs und Wärmeableiter Coherent, large heat sink) mit dem Programm „calibration.cpp“ (Microsoft[®] Visual C++, Version 6.0) kalibriert.³⁹ Der Energie-Detektor wurde zwischen Hochdruckzelle und Spiegel S3 platziert. Die Hochspannung im Experiment wurde so gewählt, dass eine Laserenergie zwischen 3,5 bis 5,5 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ erhalten wurde. Anschließend wurde die Hochdruckzelle in das FT-NIR-Spektrometer überführt und ein Hintergrundspektrum aufgenommen.

Monomer und Lösungsmittel wurden gemischt und in einen Kolben gegeben, der den Initiator enthielt. Die Initiatorkonzentration betrug 1 bis 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Die Polymerisationslösung wurde 5 bis 10 min mit Argon durchströmt, um Sauerstoff zu entfernen. Der Teflonschlauch der Innenzelle wurde auf einer Seite mit einem Quarzfenster bestückt, die Probe hineingegeben und anschließend die Innenzelle durch das zweite Quarzfenster verschlossen. Die Länge des Teflonschlauchs wurde dabei so gewählt, dass die Schichtdicke der Probe im Inneren der Zelle in etwa 1,5 mm betrug. Die Innenzelle wurde in die Hochdruckzelle eingeführt, die danach auf Messdruck gebracht wurde. Nach Erreichen der Messtemperatur, wurde ein FT-NIR-Spektrum aufgenommen und die Hochdruckzelle anschließend im Strahlengang des SP-PLP-NIR-Aufbaus platziert.

Der Monochromator wurde mit einem VEE-Programm (entwickelt von Dr. H.-P. Vögele, Agilent Technologies, Version 9.2) gesteuert und auf die Wellenzahl des Maximums der NIR-Bande des ersten Obertons der antisymmetrischen C–H-Streckschwingung der Methyliden-Gruppe an der Doppelbindung des Monomers bei etwa 6100 – 6250 cm^{-1} eingestellt. Die Aufnahme der Monomerkonzentration-Zeit-Verläufe erfolgte mit dem Programm SBench (Spectrum Systementwicklung Microelectronic, Version 5.3).³⁹ Die Anzahl der Datenpunkte der Messung wurde auf 2^{14} für das Zeitintervall vor dem Laserpuls und $3\cdot 2^{14}$ für das Zeitintervall nach dem Laserpuls eingestellt. Die Abtastrate wurde zwischen 1 MHz und 50 kHz

variiert, was zu einer Zeitauflösung von 1 bis 50 μs führte. Die Messdauer ergab sich aus der Anzahl der Datenpunkte und der Abtastrate. Da der Detektor das Messsignal als Spannung überträgt, wurde $\pm 500\text{ mV}$ als Eingangsbereich bei SBench gewählt. Die Umrechnung der Messgröße Spannung in die relative Abnahme der Monomerkonzentration wurde mit dem Programm MATLAB[®] (MathWorks, R2012b, Version 8.0.0.783) durchgeführt. Die dazu verwendeten MATLAB[®]-Skripte *I002.m* und *analyze.m* sind in Referenz 39 detailliert beschrieben. Alle elektronischen Komponenten des SP–PLP–NIR-Aufbaus sowie die exakte zeitliche Abpassung von Laserpuls und Datenaufnahme wurde mit dem Programm „measurement.cpp“ (Microsoft[®] Visual C++, Version 6.0) gesteuert.³⁹ Um das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu verbessern, wurden mehrere nacheinander durchgeführte Einzelpulseexperimente gemittelt, wobei darauf geachtet wurde, dass der überstrichene mittlere Umsatzbereich etwa 4% betrug. Dies wurde durch die Aufnahme von NIR-Spektren zwischen den einzelnen Pulssequenzen überwacht. Die Auswertung der NIR-Spektren ist in Kapitel 4.9 beschrieben.

4.13 Fehlerabschätzung

Masse. Die Genauigkeit der Analysewaage beträgt $\Delta m = \pm 0,1\text{ mg}$.

Temperatur. Die Genauigkeit der Temperaturmessung im FT–NIR, SP–PLP–NIR sowie bei Viskositätsmessungen beträgt $\Delta T = \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$. Die Temperaturbestimmung der pH-Messung erfolgt mit einer Genauigkeit von $\Delta T = \pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$. Die Genauigkeit der Temperaturbestimmung im Dichte-, NMR- und ESR-Experiment beträgt ebenfalls $\Delta T = \pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$.

Dichte. Die gerätespezifische Genauigkeit des Dichte-Messgeräts beträgt $\Delta \rho = \pm 1,5 \times 10^{-6}\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Viskosität. Die Genauigkeit der Viskositätsmessung wird vom Hersteller AMVn zu $\Delta \eta = < 0,35\%$ angegeben.

pH. Die Genauigkeit des pH-Messgeräts beträgt $\Delta \text{pH} = \pm 0,002$.

Leitfähigkeit. Die Genauigkeit der Leitfähigkeitsmessung beträgt $\Delta \kappa = \pm 2\%$

NMR. Die Genauigkeit der integrierten NMR-Signale wird auf 1% geschätzt.

Monomer-Konzentration (FT-NIR). Wiederholexperimente an der gleichen Probe führten zu geringfügig unterschiedlichen Ergebnissen. Als Hauptfehlerquelle erwies sich die Festlegung der Basislinie für die Integration der FT-NIR-Spektren. Der Fehler in der Bestimmung der Monomerkonzentration durch Integration wird zu $\Delta c_M = \pm 2\%$ abgeschätzt. Dieser Wert erhöht sich bei kleineren Monomer-konzentrationen ($c_M < 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) oder hohen Umsätzen ($X > 90\%$) auf $\Delta c_M = \pm 10\%$.

Statistischer Fehler. Die Fehler, die durch die statistische Anpassung von experimentellen Messdaten erhalten wurden, sind beim jeweiligen Messwert im Text angegeben.

5. $\langle k_t \rangle$ -Werte bis zu hohen Drücken und Umsätzen aus SP–PLP–NIR-Experimenten

5.1 Einleitung

N-Vinylformamid (NVF) findet industrielle Anwendung bei der Herstellung von Poly-*N*-Vinylamin, da NVF durch Hydrolyse in saurer oder basischer wässriger Phase in *N*-Vinylamin überführt werden kann.^{119–121} Die Herstellung von Poly-*N*-Vinylformamid (pNVF) ist mittels anionischer¹²² oder kationischer^{123,124} Polymerisation möglich. Die gängigste Methode ist jedoch die radikalische Polymerisation.^{121,125,126} Um experimentelle Umsatz-Zeit-Verläufe und Molmassenverteilungen modellieren zu können, sind detaillierte Kenntnisse der radikalischen Polymerisationskinetik nötig. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Propagation, k_p , wurde mit der PLP–SEC-Technik in wässriger Phase und in Substanz bestimmt.³⁶

Im Folgenden wird die SP–PLP–NIR-Methode für das nicht-ionische wasserlösliche Monomer NVF vorgestellt und ihr Potential bei der Untersuchung der Terminierungskinetik von Monomeren gezeigt. In den Kapiteln 7 bis 10 wird die SP–PLP–NIR-Methode dann auf schwierig zu messende ionische Monomere angewendet.

Bei NVF sind sowohl das Monomer wie auch das Polymer sehr gut wasserlöslich, sodass ein weiter Konzentrations- und Umsatzbereich untersucht werden kann. Der hohe Geschwindigkeitskoeffizient der Propagation von NVF sorgt für ein gutes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis.³⁶ Da inter- oder intramolekulare Transferreaktionen vernachlässigbar sind,¹²⁷

kann das kinetische Schema von NVF sehr stark vereinfacht werden, was die exakte Untersuchung der Terminierungskinetik erleichtert.

Wie in Gleichung (48) in Kapitel 4.12 vorgestellt, ist der gekoppelte Parameter $\langle k_t \rangle / k_p$ eine primäre Messgröße des SP-PLP-NIR-Experiments.^{19,20,128,129} Zur Bestimmung von $\langle k_t \rangle$ wird daher k_p von NVF benötigt. Dessen Berechnung erfolgt als Funktion des initialen Gewichtsanteils des Monomers, w_{NVF}^0 , der Temperatur, T , des Drucks, p , und des Umsatzes, X , mittels Gleichung (49), die auf Basis von literaturbekannten Daten aus PLP-SEC-Experimenten entwickelt wurde.^{36,118}

$$k_p(w_{\text{NVF}}^0, T, p, X) = 11,9 \times 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{19500 - 1290 \cdot ((p-1)/1000)}{R \cdot T}\right) \left\{ 0,47 + 0,53 \cdot \exp\left(-5,7 \cdot \left(\frac{w_{\text{NVF}}^0(1-X)}{1 - w_{\text{NVF}}^0 \cdot X}\right)\right) - 0,30 \cdot \left(\frac{w_{\text{NVF}}^0(1-X)}{1 - w_{\text{NVF}}^0 \cdot X}\right) \right\} \quad (49)$$

Die Aktivierungsenergie $E_A = 19,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und der präexponentielle Faktor $A = 11,9 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, das Aktivierungsvolumen $\Delta V^\ddagger = -12,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, sowie die Abhängigkeiten vom Monomer-Gewichtanteil und vom Umsatz wurden der Literatur entnommen.^{36,118}

Im folgenden Kapitel wird erstmals der kettenlängengemittelte Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung, $\langle k_t \rangle$ als Funktion der Temperatur, T , des Drucks, p , des Monomer-Gewichtanteils zu Beginn der Polymerisation, w_{NVF}^0 , und des Umsatzes, X , der radikalischen Polymerisation von NVF in Substanz und in wässriger Phase über einen weiten Temperatur-, Druck- und Umsatzbereich untersucht.

5.2 Konzentrations- und Umsatzabhängigkeit von $\langle k_t \rangle$ für NVF bei hohem Druck

Abbildung 12 zeigt beispielhaft den Verlauf der normierten Monomerkonzentration, $c_M(t)/c_M^0$, mit der Zeit, t , nach Einstrahlung des Laserpulses bei $t = 0$ für ein SP-PLP-NIR-Experiment von NVF in Substanz bei 40 °C und 2000 bar. Der horizontale Bereich vor dem Puls

zeigt, dass die Messung nicht durch Umsatz vom vorherigen Puls beeinflusst wurde und keine merkliche Hintergrundpolymerisation auftritt. Mehrere aufeinander folgende Einzelpulseexperimente wurden gemittelt, wobei ein Gesamtumsatz von etwa 4% pro Pulssequenz erreicht wurde. Die Bestimmung von $\langle k_t \rangle / k_p$ erfolgte durch Anpassung der experimentellen Daten mit Gleichung (48). Diese ist in Abbildung 12 als schwarze Linie gekennzeichnet. $\langle k_t \rangle$ wird bei Kenntnis von k_p durch Gleichung (49) aus dem gekoppelten Parameter berechnet.

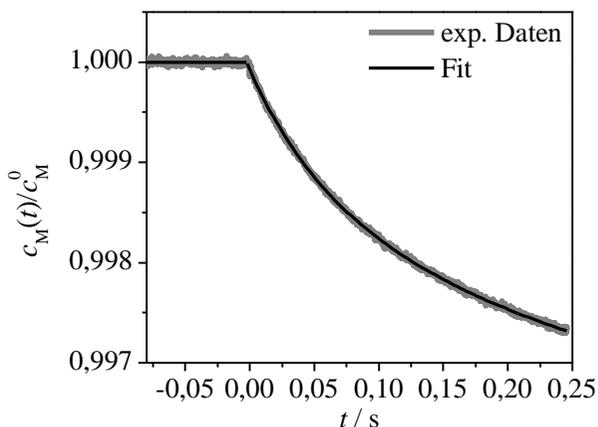


Abbildung 12. Relative Monomerkonzentration, $c_M(t) / c_M^0$ als Funktion der Zeit, t , eines SP–PLP–NIR Experiments von NVF in Substanz bei 40 °C und 2000 bar mit DMPA als Photoinitiator. Der Laserpuls erfolgt zum Zeitpunkt $t = 0$. Der gekoppelte Parameter $\langle k_t \rangle / k_p$ wurde durch Anpassung der experimentellen Daten mit Gleichung (48) bestimmt (schwarze Linie).

Abbildung 13 zeigt kettenlängengemittelte $\langle k_t \rangle$ -Werte von NVF als Funktion des Monomer-Gewichtanteils in Lösung und des Umsatzes aus SP–PLP–NIR-Experimenten bei 40 °C und 2000 bar. Die Werte stammen aus mehreren unabhängigen Messungen und zeigen eine geringe Streuung.

Die Daten von NVF in Abbildung 13 zeigen die typische Abhängigkeit von $\langle k_t \rangle$ vom Monomer-Gewichtanteil und vom Umsatz.^{20,89,91,128,130,131} Bei kleinen NVF-Konzentrationen ist $\langle k_t \rangle$ in Lösung über einen breiten Umsatzbereich konstant, angedeutet durch die Länge der horizontalen Linien, deren Ausdehnung mit steigendem Monomergehalt abnimmt, wobei

auch der Absolutwert von $\langle k_t \rangle$ sinkt. Die Effekte resultieren aus der steigenden Viskosität der Lösung zu höheren Monomerkonzentrationen bzw. dem steigenden Polymergehalt (Abbildung 93 im Anhang).

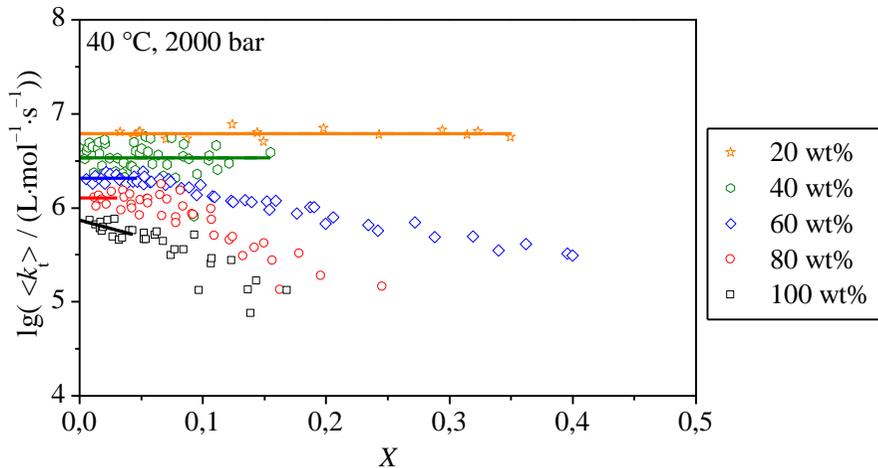


Abbildung 13. Kettenlängengemittelter Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung, $\langle k_t \rangle$, als Funktion des anfänglichen Monomer-Gewichtsanteils, w_{NVF}^0 , und des Umsatzes, X , erhalten durch SP-PLP-NIR-Experimente von NVF bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ und 2000 bar . Die horizontalen Linien stellen für 20 bis 80 wt% NVF den gemittelten $\langle k_{t,SD} \rangle$ -Wert zu Beginn der Polymerisation dar. Das zur Berechnung von $\langle k_t \rangle$ benötigte k_p wurde mittels Gleichung (49) bestimmt.

Da die Terminierung diffusionskontrolliert ist, kann der $\langle k_t \rangle$ -Verlauf im untersuchten Umsatzbereich in Abbildung 13 durch zwei Teilprozesse beschrieben werden: Translationsdiffusion (TD) und Segmentdiffusion (SD).⁷³ Zu Beginn der Polymerisation ist die Viskosität der Lösung gering. Dadurch ist die Geschwindigkeit der massenzentrierten Diffusion der Makroradikale, die TD, größer als die Geschwindigkeit, mit der sich die Radikalfunktionen zweier ineinander verschlaufte Makroradikale finden, die SD, wodurch letztere geschwindigkeitsbestimmend ist. Der Geschwindigkeitskoeffizient der SD, $\langle k_{t,SD} \rangle$, wird als umsatzunabhängig angenommen und führt zu einem konstanten $\langle k_t \rangle$ im anfänglichen Umsatzbereich. Die Absolutwerte von $\langle k_{t,SD} \rangle$ sind in Abbildung 14 als Funktion des anfänglichen Monomer-Gewichtanteils in Lösung zu Beginn der Polymerisation, w_{NVF}^0 , gezeigt.

Wie in Abbildung 14 zu erkennen, steigt $\langle k_{t,SD} \rangle$ mit sinkendem w_{NVF}^0 exponentiell an. Die lineare Regression der experimentellen Daten ergibt Gleichung (50), die als durchgezogene Linie in Abbildung 14 dargestellt ist, wobei auch die Druck- und Temperaturabhängigkeit einbezogen sind.

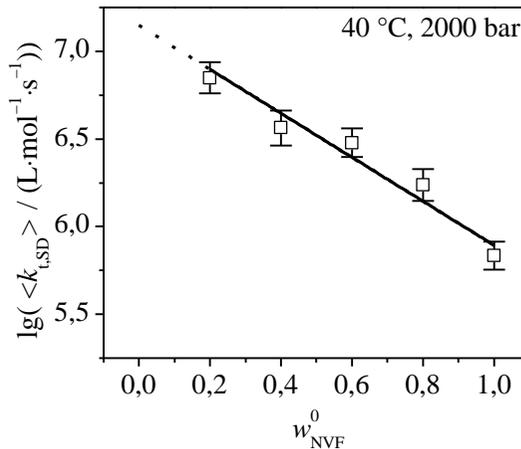


Abbildung 14: Gemittelter Geschwindigkeitskoeffizient der Segmentdiffusion, $\langle k_{t,SD} \rangle$, als Funktion des Monomer-Gewichtanteils in wässriger Lösung zu Beginn der Polymerisation, w_{NVF}^0 , bestimmt durch SP-PLP-NIR-Experimente von NVF bei 40 °C und 2000 bar. Die durchgezogene Linie repräsentiert Gleichung (50).

Gleichung (50) sollte die Abschätzung von $\langle k_{t,SD} \rangle$ für Polymerisationen mit anfänglichen Monomer-Gewichtanteilen von unter 0,2 ermöglichen, was durch die gestrichelte Linie in Abbildung 14 angedeutet ist. Die Druck- und Temperaturabhängigkeit von $\langle k_{t,SD} \rangle$ werden in Kapitel 5.3 und 5.4 untersucht.

$$\langle k_{t,SD} \rangle / L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} = (1,4 \pm 0,6) \times 10^{10} \cdot \exp\left(- (1,25 \pm 0,05) \cdot w_{NVF}^0\right) \cdot \exp\left(- 5,25 \times 10^{-4} \cdot (p/\text{bar} - 2000)\right) \cdot \exp\left(- \frac{18000J \cdot mol^{-1}}{R \cdot T}\right) \quad (50)$$

Wie aus den Umsatzverläufen von $\langle k_t \rangle$ bei 60 wt% und 80 wt% NVF in Abbildung 13 zu erkennen, wird die TD mit steigendem Umsatz, ab 2,5% bei 80 wt% NVF bzw. ab 5% bei 60 wt% NVF, geschwindigkeitsbestimmend. Dies hat zur Folge, dass $\langle k_t \rangle$ mit steigendem Umsatz sinkt, da

die Beweglichkeit der Makromoleküle durch Diffusion, aufgrund des sich bildenden Polymers und der dadurch ansteigenden Viskosität der Lösung, eingeschränkt wird.

Bei dem SP–PLP–NIR-Experiment von NVF in Substanz (100 wt%) ist die TD bereits bei sehr kleinen Umsätzen geschwindigkeitsbestimmend, sodass kein horizontaler SD-Bereich beobachtet wird.

Die Extrapolation der erhaltenen $\langle k_t \rangle$ -Daten auf Umgebungsdruck wird in Kapitel 5.5 detailliert beschrieben.

5.3 Temperaturabhängigkeit von $\langle k_t \rangle$ für NVF

Abbildung 15 zeigt $\langle k_t \rangle$ als Funktion des Monomerumsatzes für eine Polymerisation von 60 wt% NVF in wässriger Lösung bei 2000 bar und bei 40, 55 und 70 °C, mit Darocur1173 als Photoinitiator. Die Verläufe repräsentieren mehrere Experimente bei der jeweiligen Temperatur, die jeweils eine sehr gute Übereinstimmung zeigen. Die horizontalen Linien stellen den gemittelten $\langle k_t \rangle$ -Wert des SD-Bereichs zu Beginn der Polymerisation dar. Abbildung 16 zeigt $\langle k_t \rangle$ als Funktion von X für NVF in Substanz unter ansonsten identischen Bedingungen wie in Abbildung 15.

Die Absolutwerte von $\langle k_t \rangle$ steigen mit der Temperatur. Da die Terminierung, wie in Kapitel 5.2 beschrieben, diffusionskontrolliert verläuft, sollten die Temperaturabhängigkeiten von $\langle k_{t,SD} \rangle$ und $\langle k_{t,TD} \rangle$ der Temperaturabhängigkeit der Fluidität (die inverse Viskosität) entsprechen.

Um dies zu prüfen, wurde der Geschwindigkeitskoeffizient der Segmentdiffusion, $\langle k_{t,SD} \rangle$, im anfänglichen Umsatzbereich in Abbildung 15 für alle Temperaturen durch Mittelung der Plateau- $\langle k_t \rangle$ -Werte bestimmt und der Geschwindigkeitskoeffizient der Translationsdiffusion bei 5% Umsatz, $\langle k_{t,TD} \rangle$, mit Hilfe der durch die Messwerte gelegten Geraden ermittelt (Pfeile in Abbildung 16). Die Wahl des Umsatzes von 5% ist willkürlich, da aufgrund der identischen Steigungen der Regressionsgeraden auch jeder andere Umsatz im untersuchten Bereich hätte gewählt werden können, um die Aktivierungsenergie zu bestimmen.

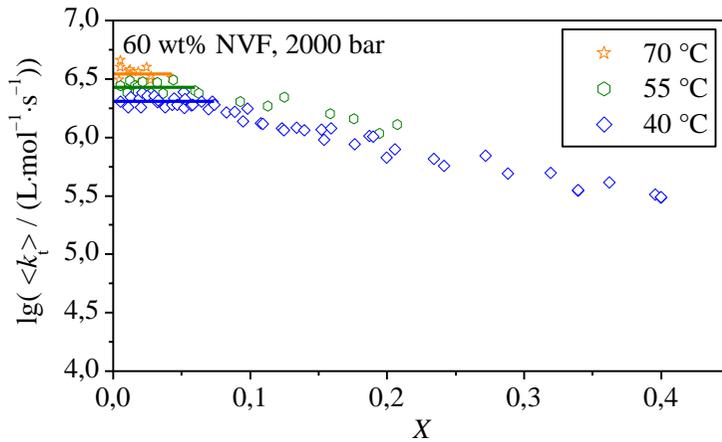


Abbildung 15. Kettenlängengemittelte Terminierung, $\langle k_t \rangle$, als Funktion des Umsatzes, X , erhalten aus SP–PLP–NIR-Experimenten für 60 wt% NVF in wässriger Lösung bei 2000 bar zwischen 40 und 70 °C mit Darocur1173 als Photoinitiator. Die horizontalen Linien stellen den gemittelten $\langle k_{t,SD} \rangle$ -Wert zu Beginn der Polymerisation dar. Das zur Berechnung von $\langle k_t \rangle$ benötigte k_p wurde mit Gleichung (49) bestimmt.

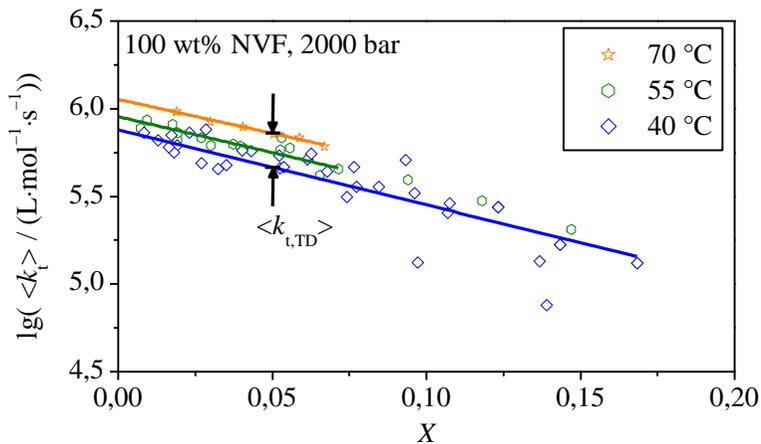


Abbildung 16. Kettenlängengemittelte Terminierung, $\langle k_t \rangle$, als Funktion des Umsatzes, X , erhalten aus SP–PLP–NIR-Experimenten für NVF in Substanz bei 2000 bar zwischen 40 und 70 °C mit Darocur1173 als Photoinitiator. Die Pfeile zeigen die Position bei 5% Umsatz an, bei der $\langle k_{t,TD} \rangle$ bestimmt wurde. Das zur Berechnung von $\langle k_t \rangle$ benötigte k_p wurde mit Gleichung (49) bestimmt.

Die Temperaturabhängigkeit ist in Abbildung 17 gezeigt, in der in einer Arrhenius-Auftragung $\langle k_{t,SD} \rangle$ und $\langle k_{t,TD} \rangle$ (5% Umsatz) als Funktion der Temperatur für die radikalische Polymerisationen von 60 wt% NVF in wässriger Lösung bzw. von NVF in Substanz bei 2000 bar zwischen 40 und 70 °C gezeigt sind.

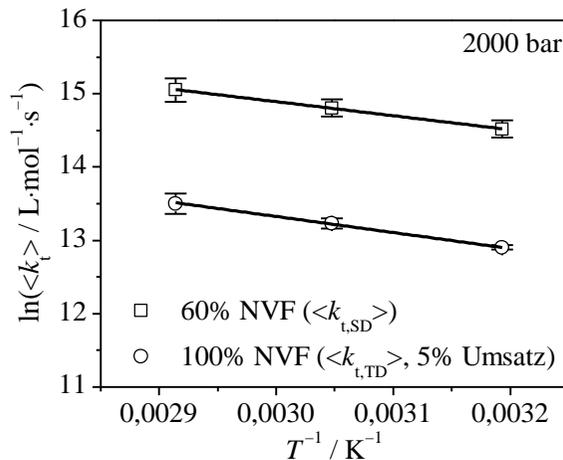


Abbildung 17. Arrhenius-Auftragung des gemittelten Geschwindigkeitskoeffizienten der Segmentdiffusion, $\langle k_{t,SD} \rangle$, und der Translationsdiffusion bei 5% Umsatz, $\langle k_{t,TD} \rangle$ (5%), als Funktion der Temperatur, T , der radikalischen Polymerisation von 60 wt% NVF in wässriger Lösung bzw. von NVF in Substanz bei 2000 bar im Temperaturintervall von 40 bis 70 °C mit Darocur1173 als Photoinitiator. Die Aktivierungsenergie wurde durch lineare Regression zu $E_A(\langle k_t \rangle) = 18 \pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt.

Obwohl zur Bestimmung der Aktivierungsenergien (Abbildung 17) bei 60 wt% NVF in wässriger Lösung (Quadrate) und NVF in Substanz (Sterne) nur jeweils drei Datenpunkte für die lineare Regression zur Verfügung stehen, ergibt die Auswertung identische Aktivierungsenergien von $18 \pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für $\langle k_{t,SD} \rangle$ und $\langle k_{t,TD} \rangle$. Da die Aktivierungsenergie von $\langle k_{t,TD} \rangle$ bei einem kleinen Umsatz von nur 5% bestimmt wurde, könnte sie, wie aus Gleichung (17) ersichtlich, durch die Aktivierungsenergie von $\langle k_{t,SD} \rangle$ beeinflusst sein, woraus der ähnliche Wert resultiert. Ein Unterschied von E_A bei höheren Umsätzen kann nicht ausgeschlossen werden, da $\langle k_{t,SD} \rangle$ durch die Viskosität der Lösung vor Beginn der Polymerisation und $\langle k_{t,TD} \rangle$ durch die durch das Polymere beeinflusste

Viskosität kontrolliert wird.

Die Unabhängigkeit von E_A von $\langle k_{t,SD} \rangle$ von der Anfangsmonomerkonzentration wurde bereits für viele Monomere in wässriger Lösung gefunden.^{34,36,38}

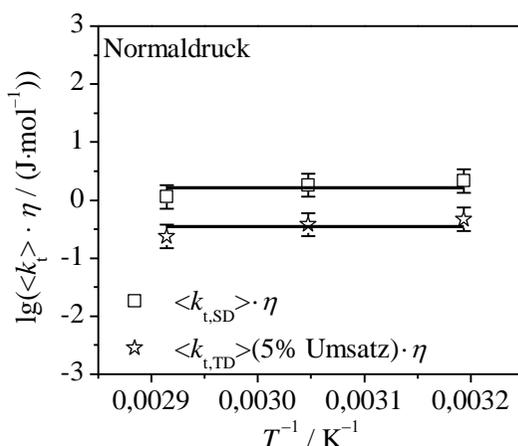


Abbildung 18. Produkt der Viskosität und des gemittelten Geschwindigkeitskoeffizienten der Segmentdiffusion, $\langle k_{t,SD} \rangle$, bzw. der Translationsdiffusion bei 5% Umsatz, $\langle k_{t,TD} \rangle (5\%)$, als Funktion der Temperatur, T , für die radikalische Polymerisation von 60 wt% NVF in wässriger Lösung bzw. von NVF in Substanz bei 2000 bar jeweils im Temperaturintervall 40 bis 70 °C.

Ein Vergleich der Aktivierungsenergien von $\langle k_{t,SD} \rangle$ und $\langle k_{t,TD} \rangle$ mit der der Fluidität, $E_A(\eta^{-1}) = 19 \pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Abbildung 93 im Anhang), bestätigt, dass die Terminierung diffusionskontrolliert verläuft. Der Anstieg von $\langle k_t \rangle$ mit T resultiert somit aus der abnehmenden Viskosität der Polymerisationslösung. Um dies zu belegen, zeigt Abbildung 18 das Produkt aus $\langle k_t \rangle$ und Viskosität, η , der Lösung (vor Beginn der Polymerisation) als Funktion der Temperatur bei Normaldruck. Die Extrapolation der $\langle k_t \rangle$ -Werte auf Normaldruck erfolgte mit dem Aktivierungsvolumen von $\Delta V^\ddagger = 12 \pm 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ für 60 wt% NVF in wässriger Lösung und von $\Delta V^\ddagger = 11 \pm 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ für NVF in Substanz, die in Kapitel 5.4 bestimmt werden. Die Aktivierungsenergie ist unabhängig vom Druck, was in Kapitel 7.2 demonstriert wird.

Die nahezu temperaturunabhängige Korrelation der Messdaten in Abbildung 18 verdeutlicht, dass sich die Aktivierungsenergien von Viskosität und $\langle k_t \rangle$ fast kompensieren. Der leichte Anstieg der Daten resultiert aus den geringfügig unterschiedlichen Aktivierungsenergien $E_A(\langle k_t \rangle) = 18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $E_A(\eta^{-1}) = 19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dieser geringe Unterschied kann vermutlich auf die Fähigkeit von NVF, Wasserstoffbrücken auszubilden, zurückgeführt werden, da diese, wie in Kapitel 3.6 beschrieben, die Aktivierungsenergie beeinflussen.⁹⁹

5.4 Druckabhängigkeit von $\langle k_t \rangle$ für NVF

Die SP-PLP-NIR-Methode wird im Folgenden angewendet, um $\langle k_t \rangle$ bis zu Drücken von 2500 bar zu bestimmen. Abbildung 19 zeigt $\langle k_t \rangle$ als Funktion des Umsatzes für 60 wt% NVF in wässriger Lösung zwischen 1500 und 2500 bar und für NVF in Substanz bei 40 °C zwischen 500 und 2000 bar.

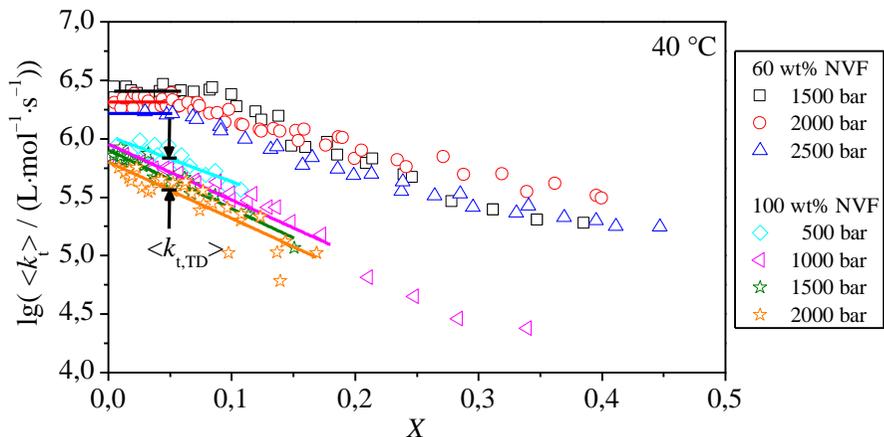


Abbildung 19. Kettenlängengemittelte Terminierung, $\langle k_t \rangle$, als Funktion des Umsatzes, X , für 60 wt% NVF in wässriger Lösung zwischen 1500 und 2500 bar und für NVF in Substanz bei 40 °C im Druckintervall 500 bis 2000 bar. Als Photoinitiator wurde Darocur1173 verwendet. Die horizontalen Linien zu Beginn der Polymerisation von 60 wt% NVF stellen den gemittelten $\langle k_{t,SD} \rangle$ -Wert dar. Die $\langle k_{t,TD} \rangle$ -Werte werden bei 5% Umsatz aus den Regressionsgeraden der Polymerisationen von NVF in Substanz bestimmt. Das zur Berechnung von $\langle k_t \rangle$ benötigte k_p wurde mit Gleichung (49) bestimmt.

Die Daten in Abbildung 19 zeigen, dass $\langle k_t \rangle$ mit steigendem Druck abnimmt, was sich auf die geringere Beweglichkeit der Makroradikale bei höherer Dichte und der daraus resultierenden größeren Viskosität zurückführen lässt. Dieser Effekt wird ebenfalls deutlich bei der Betrachtung des SD-Bereichs bei 60 wt% NVF, dessen Ausdehnung mit steigendem Druck abnimmt, sodass die TD bereits bei geringen Umsätzen geschwindigkeitsbestimmend wird.

Um den Effekt des Drucks zu quantifizieren, wird $\langle k_{t,SD} \rangle$, angedeutet als horizontale Linien für die Polymerisation im Anfangs-Umsatzbereich für 60 wt% NVF durch Mittelung der experimentellen Daten in Abbildung 19 bestimmt. Die $\langle k_{t,TD} \rangle$ -Werte ergeben sich, genauso wie in Kapitel 4.3, aus den Regressionsgeraden der Umsatzabhängigkeit von $\langle k_t \rangle$ für die Polymerisation von NVF in Substanz bei 5% Umsatz. Dieser Wert wurde gewählt, da er in etwa dem mittleren Umsatz des Datensatzes für NVF in Substanz bei 500 bar entspricht.

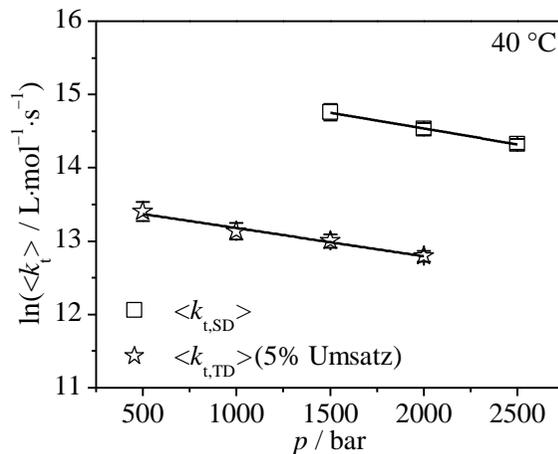


Abbildung 20. Gemittelter Geschwindigkeitskoeffizient der Segmentdiffusion, $\langle k_{t,SD} \rangle$, als Funktion des Drucks p der radikalischen Polymerisation von 60 wt% NVF in wässriger Lösung bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Das Aktivierungsvolumen von $\langle k_{t,SD} \rangle$ in wässriger Lösung beträgt $\Delta V^\ddagger = 12 \pm 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ und das von $\langle k_{t,TD} \rangle$ ist $\Delta V^\ddagger = 11 \pm 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die Ergebnisse beider Auswertungen sind in Abbildung 20 als Funktion des Drucks dargestellt. Der Fehler der Messwerte steigt mit Abnahme des Drucks, da die Propagation bei niedrigem Druck langsamer verläuft und somit ein schlechteres Signal-zu-Rauschen Verhältnis vorliegt. Die lineare Regression der Daten ergibt als Aktivierungsvolumina $\Delta V^\ddagger(\langle k_{t,SD} \rangle) = 12 \pm 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta V^\ddagger(\langle k_{t,TD} \rangle) = 11 \pm 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Druckabhängigkeit von $\langle k_{t,SD} \rangle$ und von $\langle k_{t,TD} \rangle$ ist, ebenso wie die Temperaturabhängigkeit, somit im Rahmen der Messgenauigkeit gleich, was zu erwarten war, da beide Mechanismen diffusionskontrolliert ablaufen.

Die Kenntnis der Druckabhängigkeit von $\langle k_t \rangle$ ermöglicht die Extrapolation der unter Hochdruck gemessenen Daten auf Normaldruck. Somit lässt sich die bekannte Umsatzabhängigkeit von $\langle k_t \rangle$ auf chemisch initiierte Polymerisationen übertragen, die in aller Regel unter Normaldruck durchgeführt werden.

5.5 Multidimensionale Beschreibung der Terminierungskinetik von NVF bei Normaldruck

Im Folgenden wird $\langle k_t \rangle$ mit einem ganzheitlichen Ansatz als Funktion der Temperatur, der Anfangsmonomerkonzentration und des Umsatzes für die radikalische Polymerisation von 20 bis 80 wt% NVF in wässriger Lösung bzw. für NVF in Substanz bei 40 °C und Normaldruck untersucht. Die Änderung von $\langle k_t \rangle$ wird dabei auf Basis der Diffusionskontrolle (Gleichung (17) in Kapitel 3.3) unter Berücksichtigung der SD und TD mittels Gleichung (51) beschrieben. Diese gilt nur bis zum Eintreten der Reaktionsdiffusion, die jedoch im untersuchten Umsatzbereich bis 40% Umsatz nicht dominiert.

$$\langle k_t \rangle = \frac{1}{\frac{1}{\langle k_{t,SD} \rangle} + \frac{\exp(C_\eta \cdot X)}{k_{t,TD}^0}} \quad (51)$$

Abbildung 21 zeigt $\langle k_t \rangle$ -Werte für die radikalische Polymerisation von 20 bis 80 wt% NVF in wässriger Lösung bzw. für NVF in Substanz bei 40 °C

und Normaldruck, die aus den experimentellen $\langle k_t \rangle / k_p$ -Werten des SP–PLP–NIR-Experiments bei 2000 bar mit k_p aus Gleichung (49) berechnet wurden. Die Korrektur der Daten auf Normaldruck erfolgte mit dem Aktivierungsvolumen $\Delta V^\ddagger(\langle k_t \rangle) = 12 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ aus Kapitel 5.4.

Die durchgezogenen Linien in Abbildung 21 stellen die Anpassung der experimentellen Daten mit Gleichung (51) dar. Die zur Anpassung verwendeten Parameter, $\langle k_{t,SD} \rangle$, $\langle k_{t,TD}^0 \rangle$ und C_η sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

$\langle k_{t,SD} \rangle$ wurde, wie in Kapitel 5.2 beschrieben, aus dem anfänglichen Umsatzbereich der SP–PLP–NIR-Daten bestimmt.

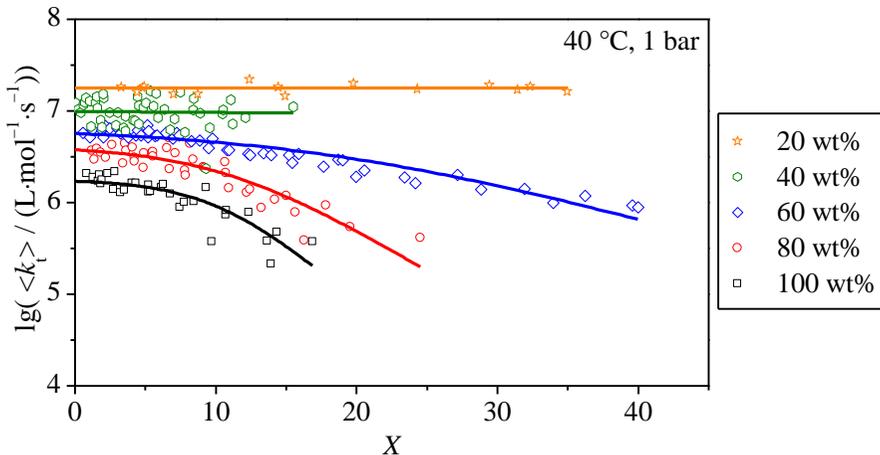


Abbildung 21. Kettenlängengemittelte Terminierung, $\langle k_t \rangle$, als Funktion des prozentualen Monomer-Gewichtanteils vor Beginn der Polymerisation, x_{NVF}^0 , und des Umsatzes, X , für radikalische Polymerisationen von NVF bei 40 °C und 1 bar. Die durchgezogenen Linien beschreiben die Anpassungen der experimentellen Daten mit Gleichung (51) unter Verwendung der Parameter in Tabelle 1.

Der Geschwindigkeitskoeffizient der Translationsdiffusion bei unendlich kleinem Umsatz, $\langle k_{t,TD}^0 \rangle = 4,0 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ wurde durch lineare Rückextrapolation der $\langle k_t \rangle$ -Daten im TD-Bereich auf $X = 0$ erhalten. Die Anpassung der Daten in Abbildung 21 mit Gleichung (51) ergibt ähnliche Werte für $\langle k_{t,TD}^0 \rangle$. Der Viskositätsparameter, C_η , der die

Umsatzabhängigkeit von $\langle k_t \rangle$ im TD-Bereich wesentlich beeinflusst, wird durch Anpassung der experimentellen $\langle k_t \rangle$ -X-Verläufe bestimmt und ist als Funktion von x_{NVF}^0 in Abbildung 22 dargestellt.

Tabelle 1. Fit-Parameter, die die Umsatzabhängigkeit von $\langle k_t \rangle$ für 20 bis 80 wt% NVF in wässriger Lösung und für NVF in Substanz bei 40 °C und 2000 bar mittels Gleichung (53) beschreiben. Die zugehörigen $\langle k_t \rangle$ -Verläufe sind als durchgezogene Linien in Abbildung 21 gezeigt.

$w_{\text{NVF}}^0 / \text{wt}\%$	$\langle k_{t,\text{SD}} \rangle / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_{t,\text{TD}}^0 / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$C_\eta \cdot 100$
20	$(3,2 \pm 0,7) \times 10^7$	- ^a	- ^a
40	$(1,3 \pm 0,5) \times 10^7$	$4,0 \times 10^7$	$1,0 \pm 0,5$
60	$(6,6 \pm 0,2) \times 10^6$	$4,0 \times 10^7$	10 ± 1
80	$(4,1 \pm 0,2) \times 10^6$	$4,0 \times 10^7$	21 ± 1
100	$(1,8 \pm 0,1) \times 10^6$	$4,0 \times 10^7$	31 ± 1

^a TD-Kontrolle trat im untersuchten Umsatzbereich nicht auf.

Der Viskositätsparameter in Abbildung 22 sinkt linear mit abnehmendem Anteil von NVF in der Lösung bei 40 °C, was durch Gleichung (52) für 40 °C beschrieben wird.

$$C_\eta = 0,50 \cdot (w_{\text{NVF}}^0 - 0,38) \quad 1 \geq w_{\text{NVF}}^0 \geq 0,38 \quad (52)$$

Der Schnittpunkt mit der Ordinate bei $w_{\text{NVF}}^0 = 0,38$ deutet an, dass unterhalb dieser Zusammensetzung keine TD-Kontrolle zu erwarten ist, wodurch $\langle k_t \rangle$ über den gesamten Umsatzbereich konstant sein sollte.

Zusätzlich wurden chemisch initiierte Polymerisationen von 5 bis 20 wt% NVF in wässriger Lösung bei 40 °C und Normaldruck untersucht, wobei der gekoppelte Parameter $k_p / \langle k_t \rangle^{0,5}$ unter Annahme einer quasistationären Radikalkonzentration aus den Polymerisationsraten der Umsatz-Zeit-Verläufe aus Abbildung 94 im Anhang bestimmt wurde (siehe Kapitel 3.5). Da bei $x_{\text{NVF}}^0 < 20$ wt%, wie aus Abbildung 21 ersichtlich, über einen weiten Umsatzbereich keine TD-Kontrolle auftritt, wurde $\langle k_{t,\text{SD}} \rangle$ aus dem gekoppelten Parameter $k_p / \langle k_t \rangle^{0,5}$ mit k_p aus Gleichung (49) berechnet.

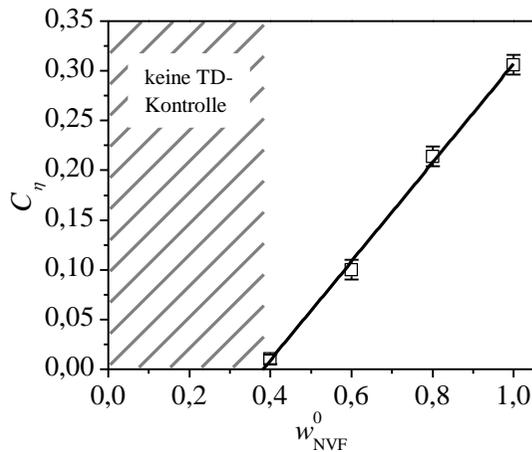


Abbildung 22. Der Viskositätsparameter C_η als Funktion des anfänglichen Monomergewichtanteils, w_{NVF}^0 , für die radikalische Polymerisation von 20 bis 80% NVF in wässriger Lösung und für NVF in Substanz bei 40 °C und Normaldruck. Der grauschraffierte Bereich deutet an, dass für $w_{NVF}^0 < 0,38$ im untersuchten Umsatzbereich keine TD-Kontrolle auftritt.

Ein Vergleich der $\langle k_{t,SD} \rangle$ -Werte aus SP–PLP–NIR-Experimenten mit denen aus chemisch initiierten Messungen in Abbildung 23 zeigt bei hohen Initiatorkonzentrationen von 25 bzw. 50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ des thermischen Initiators V-50 eine gute Übereinstimmung. Bei niedrigen Initiatorkonzentrationen von 12 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ist $\langle k_{t,SD} \rangle$ aus den CI-Messungen im Vergleich zu $\langle k_{t,SD} \rangle$ aus SP–PLP–NIR-Messungen etwa um den Faktor zwei geringer. Diese Diskrepanz resultiert vermutlich aus der Kettenlängenabhängigkeit von k_t , die im Detail in Kapitel 7.2 diskutiert wird. Durch diese terminiert ein längeres Makroradikal langsamer als ein kurzes. Da durch eine geringere Initiatorkonzentration die Terminierungsrate sinkt und dadurch die Kettenlänge steigt, weichen die $\langle k_t \rangle$ -Werte aus CI-Experimenten (blaue Dreiecke) mit einer kleinen Initiatorkonzentration von denen aus SP–PLP–NIR-Experimenten ab.

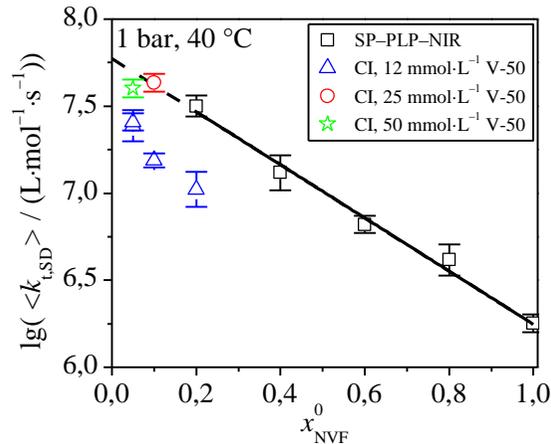


Abbildung 23. Gemittelter Geschwindigkeitskoeffizient der Segmentdiffusion, $\langle k_{t,SD} \rangle$, als Funktion des Monomer-Gewichtanteils in wässriger Lösung zu Beginn der Polymerisation, x_{NVF}^0 , für radikalische Polymerisationen von NVF bei 40 °C und 1 bar, erhalten durch SP-PLP-NIR-Experimente (schwarze Quadrate) oder CI-Experimente mit 12 (blaue Dreiecke), 25 (roter Kreis) bzw. 50 mmol·L⁻¹ (grüne Raute) V-50 als thermischen Initiator. Die durchgezogene Linie repräsentiert Gleichung (50).

Wie anhand von Abbildung 21 zu erkennen, erlaubt Gleichung (53) in Verbindung mit den in Tabelle 1 dargestellten Fit-Parametern eine sehr gute Beschreibung der experimentellen $\langle k_t \rangle$ -X-Verläufe von radikalischen Polymerisationen mit 20 bis 80 wt% NVF in wässriger Lösung bzw. in Substanz bei 40 °C und Normaldruck.

$$\langle k_t \rangle / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} =$$

$$\left[\left(\frac{\left(1,4 \times 10^{10} \cdot \exp(-1,25 \cdot w_{\text{NVF}}^0) \cdot \exp(-18000 \cdot (R \cdot T / \text{K})^{-1}) \right)^{-1} + \left(\exp\left(X \cdot \begin{cases} (0,50 \cdot (w_{\text{NVF}}^0 - 0,38)) & 1 \geq w_{\text{NVF}}^0 \geq 0,38 \\ 0 & 0,38 < w_{\text{NVF}}^0 \end{cases} \right)}{\left(1,4 \times 10^{10} \cdot \exp(-18000 \cdot (R \cdot T / \text{K})^{-1}) \right)} \right)}{\left(\exp(-5,25 \times 10^{-4} \cdot (p / \text{bar} - 2000)) \right)} \right)^{-1} \right] \quad (53)$$

Der kettenlängengemittelte Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung, $\langle k_t \rangle$ kann somit als Funktion der Temperatur, T , des Drucks, p , des Monomer-Gewichtanteils zu Beginn der Polymerisation, w_{NVF}^0 , und des Umsatzes, X , der radikalischen Polymerisation von NVF in Substanz und in wässriger Lösung über einen weiten Temperatur-, Druck- und Umsatzbereich mit Gleichung (53) beschrieben werden.

Die SP-PLP-NIR-Methode ist eine robuste und leistungsstarke Technik zur Bestimmung der Terminierungskinetik von Monomeren über einen breiten Temperatur-, Druck, Konzentration- und Umsatzbereich. Sie sollte sich somit exzellent zur Untersuchung von ionischen Monomeren eignen, deren Kinetik durch ansonsten gängige und anerkannte Messmethoden, wie z.B. die PLP-SEC- und SP-PLP-EPR-Technik, nur schwer zugänglich ist. Aus diesem Grund wird die SP-PLP-NIR-Methode im weiteren Verlauf dieser Arbeit dazu genutzt, die Terminierungskinetik der ionischen Monomere TMAEMA, TMAEA, ionisierte Methacrylsäure und ionisierte Acrylsäure zu untersuchen.

6. k_p -Werte mittels PLP–SEC: Voraussetzungen und Grenzen

Teile dieses Kapitels wurden mit Erlaubnis von Drawe, P.; Buback, M. *Macromol. Theory Simulations* **2016**, 25,74–84, Copyright 2016 Wiley VCH nachgedruckt.

6.1 Einleitung

Die Methode der Puls laser-induzierten Polymerisation (PLP) mit anschließender Größenausschlusschromatographie (SEC) stellt die vom IUPAC Komitee für *Modeling of Polymerization Kinetics and Processes* empfohlene Methode zur Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation, k_p , dar.⁶⁶ Sie wurde von Olaj *et al.* 1987 eingeführt und basiert auf der periodischen Bestrahlung einer Polymerisationslösung, bestehend aus Monomer, Photoinitiator und evtl. Lösungsmittel, mittels eines gepulsten Lasers mit sehr kurzen Pulsbreiten (< 10 ns).^{3,4} Wie in Abbildung 24 (rechts) gezeigt, wird durch den intensiven Laserstrahl augenblicklich eine hohe Konzentration an Primärradikalen gebildet, wodurch das Kettenwachstum gestartet wird. Während der Dunkelzeit, t_0 , der Zeit zwischen zwei Laserpulsen, propagieren und terminieren die gebildeten Makroradikale. Durch die hohe Konzentration der beim Folgepuls generierten Primärradikale ist die Wahrscheinlichkeit eines Terminierungsschritts kurz nach dem Folgepuls stark erhöht. Dadurch wird eine signifikante Anzahl von toten Polymerketten gebildet, die t_0 lang gewachsen sind. Die mittlere Molmasse dieser Ketten korreliert dabei mit

der Konzentration des Monomers, c_M , und dem Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation, k_p :

$$M_i = i \cdot k_p \cdot c_M \cdot t_0 \cdot M_M \quad (54)$$

M_M ist die Molmasse des Monomers und i ein Laufindex.

Makroradikale werden jedoch nicht zwangsläufig durch den Folgepuls terminiert, sondern können im Zeitintervall $i \cdot t_0$, mit $i = 1, 2, 3 \dots$ wachsen. Dadurch entstehen zusätzlich zu M_1 weitere charakteristische Maxima in der Molmassenverteilung an den Positionen $M_2 = 2 \cdot M_1$, $M_3 = 3 \cdot M_1$, usw. durch Terminierung direkt nach dem i -ten Folgepuls. Dies führt zu einer charakteristischen Molmassenverteilung, im Folgenden als PLP-Struktur bezeichnet, die exemplarisch in Abbildung 24 (links) für ein mittels Predici[®] simuliertes PLP-SEC- Experiment von Methylmethacrylat (MMA) in Substanz bei 40 °C gezeigt ist. Das Auftreten von mindestens M_2 stellt ein Konsistenzkriterium zur Bestimmung von genauen und verlässlichen k_p -Werten dar.^{3,4} Weitere Konsistenzkriterien sind die Unabhängigkeit von k_p von der Initiatorkonzentration, c_{ini} , der Pulsfrequenz, $\nu_{rep} (= t_0^{-1})$, der Laserenergie und der Monomerkonzentration,⁵ welche bis auf letzteres strikt erfüllt sein müssen.

Die vielfältige und einfach Anwendbarkeit der PLP-SEC-Methode ermöglichte bereits die Bestimmung genauer k_p -Werte für eine Vielzahl von Monomeren in Substanz und organischen Lösungsmitteln,⁵⁻¹⁰ sowie in wässriger Phase.¹¹⁻¹⁴ Ebenso konnte durch die hohe Genauigkeit der PLP-SEC-Methode gezeigt werden, dass k_p in organischen Lösungsmitteln eine schwache Abhängigkeit von c_M besitzt.¹³³ Dieser Effekt ist jedoch signifikant stärker in wässrigen Systemen, wo k_p von stark verdünnten zu konzentrierten Lösungen um eine Größenordnung sinken kann.^{11,16,133}

Die Qualität der mit der PLP-SEC-Methode erhaltenen k_p -Werte hängt stark von der Qualität der MMDs ab. Fehlen die charakteristischen Maxima oder lässt sich ihre Position nicht exakt bestimmen, können keine verlässlichen k_p -Werte erhalten werden. Dieses Problem tritt bei einigen speziellen Arten von Monomeren, wie z.B. bei vollständig ionisierten, auf.¹⁸ Diese Monomere besitzen im Vergleich zu nicht ionisierten Monomeren, wie z.B. MMA oder Methacrylsäure (MAA), einen um ca. zwei Größenordnungen kleineren Geschwindigkeitskoeffizienten der

Terminierung, $\langle k_t \rangle$ (die Winkelklammern stehen für kettenlängengemittelte Terminierung).¹⁷

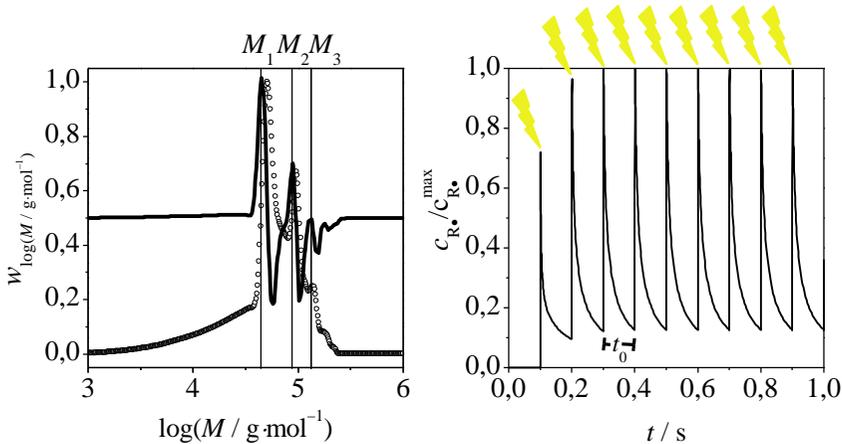


Abbildung 24. Normierte Molmassenverteilung (offene Kreise, links) und deren erste Ableitung (durchgezogene Linie, links), sowie das dazugehörige normierte Radikalkonzentrations-Zeit-Profil (rechts) eines mittels Predici[®] simulierten PLP-Experiments von Methylmethacrylat (MMA) in Substanz bei 40 °C. Die Pulsfrequenz beträgt 10 Hz und die Radikalkonzentration pro Puls $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, die bei jedem Folgepuls um 0,2 % reduziert wird, um den Verbrauch des Photoinitiators zu berücksichtigen. Eine SEC-Verbreiterung wurde nicht berücksichtigt. Das der Simulation zugrundeliegende kinetische Schema und alle relevanten kinetischen Koeffizienten sind in Tabelle 19 und Tabelle 20 im Anhang dargestellt. Die senkrechten Linien in der linken Abbildung markieren die Positionen bei denen die ersten drei theoretischen Maxima, M_1 bis M_3 , auftreten. Die gelben Blitze in der rechten Abbildung stellen jeweils einen Laserpuls dar.

Der Einfluss der Einzelaspekte Terminierung, Verbreiterungsmechanismen und Transferreaktionen auf die Ausbildung von PLP-Strukturen wurde in der Literatur in verschiedenen Arbeiten separat untersucht: Sarnecki und Schweer untersuchten den Einfluss der Terminierung auf das PLP-SEC-Experiment und definierten dabei Grenzen, das sogenannte *high-termination rate limit* (HTRL) und *low-termination rate limit* (LTRL), zwischen denen PLP-SEC möglich ist.¹³⁴ Beuermann untersuchte separat für Styrol¹³⁵ und zusammen mit Hutchinson *et al.* für Alkylmethacrylate den Einfluss der Pulsfrequenz und des Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung auf die PLP-Struktur.¹³⁶ O'Driscoll *et al.* nutzen eine Monte-Carlo-Methode zur Simulation von PLP-Strukturen und fanden, dass sich diese aus einem

breiten Signal für das Hintergrundpolymer und mehreren schmalen Signalen an den Positionen der charakteristischen Maxima zusammensetzt.¹³⁷ Buback, Busch und Lämmel studierten den Einfluss der Initiatorkonzentration und von Verbreiterungsmechanismen auf die PLP-Struktur mit Hilfe eines Predici®-Modells.¹³⁸ Weiterhin untersuchten Nikitin *et al.* theoretisch die Genauigkeit der aus PLP-Strukturen bestimmten k_p -Werte in Abhängigkeit von der Radikalkonzentration pro Puls.¹³⁹ Deady *et al.* zeigten den Einfluss des Verhältnis‘ von Kombination zu Disproportionierung auf die PLP-Struktur.¹⁴⁰ Der Einfluss von Transferreaktionen auf die Bildung von PLP-Strukturen von MMA, Ethylmethacrylat (EMA), Butylmethacrylat (BMA), und Styrol wurde von Hutchinson *et al.* mit Hilfe des Transferagens *n*-Dodecylmercaptan (DDM) untersucht.¹⁴¹ Auch Transfer zum Monomer beeinflusst die PLP-Struktur, was am Beispiel von Vinylacetat (VAc) in der Literatur demonstriert wurde.¹⁴² Weiterhin wurde von Kornherr *et al.* gefunden, dass die Poisson-Verbreiterung der MMDs die Bestimmung der k_p -Werte kaum beeinflusst.¹⁴³ Im Gegensatz dazu hat die durch den Aufbau der SEC bedingte Gauss-Verbreiterung der MMDs einen großen Einfluss auf die PLP-Struktur, was in der Literatur von Beuermann¹³⁵ und Buback *et al.*¹³⁸ untersucht wurde.

Da in der Literatur bisher nur alle für die Bildung von PLP-Strukturen relevanten Parameter einzeln untersucht wurden, wird im folgenden Kapitel erstmals ein ganzheitliches Bild aller Einflüsse gezeigt, um damit eine Grundlage zu schaffen, auf der die Auswahl der idealen Reaktionsparameter, c_{ini} und v_{rep} , für das jeweilige Monomer bei der jeweiligen Bedingung erfolgen kann. Dadurch soll der experimentelle Aufwand stark reduziert werden, da nicht mehr ein breites Spektrum an Reaktionsbedingungen gescreent werden muss. Weiterhin ist diese ganzheitliche Betrachtungsweise nötig, um die Bildung von PLP-Strukturen von ionischen Monomeren, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit untersucht werden, zu verstehen.

6.2 Einfluss der Terminierung

Einer der größten Vorteile der PLP-SEC-Methode besteht darin, dass k_p unabhängig von anderen Geschwindigkeitskoeffizienten, z.B. k_t , bestimmt werden kann. Andere Messmethoden, wie CI und SP-PLP-NIR ermöglichen nur die Bestimmung von gekoppelten Parametern $k_p^2/\langle k_t \rangle$,

bzw. $k_p/\langle k_t \rangle$. Dennoch wirkt sich der Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung indirekt auf die Qualität der mittels PLP–SEC bestimmten k_p -Werte aus, da k_t die Form der PLP-Struktur beeinflusst. Um den Effekt der Terminierung quantitativ zu beschreiben, wurde von Olaj *et al.* der charakteristische Parameter β eingeführt, der den relativen Anteil der Radikale angibt, der im Zeitintervall zwischen zwei Pulsen terminiert.³ Die Bedeutung von β wurde in späteren Arbeiten von Beuermann *et al.*, sowie von Drawe und Buback hervorgehoben.^{18,136}

$$\beta = \frac{\Delta c_{R\bullet}^{\text{Puls}}}{c_{R\bullet}^{\text{max}}} = \frac{\langle k_t \rangle \cdot c_{R\bullet}^{\text{max}} \cdot t_0}{1 + \langle k_t \rangle \cdot c_{R\bullet}^{\text{max}} \cdot t_0} \quad (55)$$

$\Delta c_{R\bullet}^{\text{Puls}}$ ist die Radikalkonzentration, die bei jedem Puls generiert wird, und $c_{R\bullet}^{\text{max}}$ die maximale Makroradikalkonzentration während des Experiments, die durch den sehr schnellen Additionsschritt der Initiatorfragmente an die Monomereinheiten entsteht.

$\beta = 0$ bedeutet hierbei, dass zwischen zwei Pulsen kein Radikal terminiert und $\beta = 1$, dass alle Radikale im Zeitintervall zwischen zwei Pulsen terminieren. Im Folgenden wird zur Berechnung von β der arithmetische Mittelwert von $\Delta c_{R\bullet}^{\text{Puls}}$, $\Delta c_{R\bullet}$, über die Dauer der gesamten PLP–SEC-Sequenz verwendet, da durch die Abnahme der generierten Radikalkonzentration um 0,2 % pro Puls (um den Verbrauch des Photoinitiators zu simulieren), $\Delta c_{R\bullet}^{\text{Puls}}$ nicht konstant ist. Abbildung 25 zeigt eine im Vergleich zu Figure 11 aus Literaturquelle¹³⁶ ähnlich gewählte Darstellung der Abhängigkeit von β vom Produkt $\langle k_t \rangle \cdot c_{R\bullet}^{\text{max}} \cdot t_0$. Die offenen Symbole stellen dabei mittels Predici[®] simulierte PLP–SEC-Experimente von MMA, BMA und Dodecylmethacrylat (DMA) in Substanz bei 40 °C mit verschiedenen Kombinationen von $c_{R\bullet}^{\text{max}}$ und t_0 dar. Der kettenlängengemittelte Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung, $\langle k_t \rangle$, wurden aus den *composite model* Parametern der jeweiligen Monomere (Tabelle 20 im Anhang) berechnet.⁹³ Die den Experimenten **A** bis **I** zugeordneten MMDs in Abbildung 27 und die ihnen zugehörigen Makroradikalkonzentration-Zeit-Kurven in Abbildung 28 werden im späteren Verlauf des Kapitels diskutiert. Das der Simulation zugrundeliegende kinetische Schema und die relevanten Geschwindigkeitskoeffizienten sind in Tabelle 19 und Tabelle 20 im

Anhang dargestellt. Abbildung 25 zeigt, dass Gleichung (55) allgemein gültig ist und nicht auf ein spezielles Monomer beschränkt werden muss.

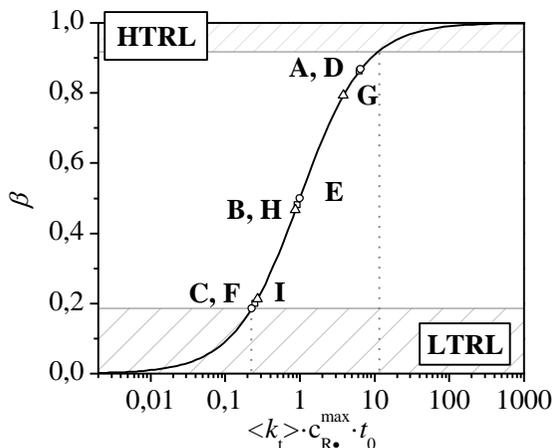


Abbildung 25. Die Abbildung zeigt den relativen Anteil der Radikale, der im Zeitintervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Laserpulsen terminiert, β , als eine Funktion des Produkts aus kettenlängengemitteltem Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung, $\langle k_t \rangle$, der maximalen Radikalkonzentration, erzeugt durch einen Laserpuls, $c_{R\bullet}^{\max}$, und der Dunkelzeit zwischen zwei Pulsen, t_0 . Die offenen Symbole stehen für simulierte PLP-Experimente von MMA (Vierecke), BMA (Kreise) und DMA (Dreiecke) in Substanz bei 40 °C mit verschiedenen Kombinationen von $c_{R\bullet}^{\max}$ und t_0 . Die Notation A bis I ist den in Abbildung 27 dargestellten MMDs zugeordnet. $\langle k_t \rangle$ wurde für die jeweilige Pulsfrequenz aus den *composite model* Parametern gelistet in Tabelle 20 im Anhang berechnet.⁹³ Die grau-schraffierten Flächen heben die Bereiche des low-termination rate limit (LTRL) und high-termination rate limit (HTRL) hervor, die hier unter Berücksichtigung einer SEC-Verbreiterung von $\sigma \cdot b = 0,01$ gelten. Die MMDs von PLP-Experimenten unter HTRL und LTRL Bedingungen sind in Abbildung 26 gezeigt. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus Drawe, P.; Buback, M. *Macromol. Theory Simulations* **2016**, 25,74–84, Copyright 2016 Wiley VCH.

Die Bestimmung von k_p -Werten aus PLP-SEC-Experimenten erfolgt, basierend auf Olaj *et al.*, nicht aus den Maxima der MMDs (POM, englisch: *position of the maximum*), sondern aus den Maxima ihrer ersten Ableitungen (POI, englisch: *position of the point of inflection*) unter Zuhilfenahme von Gleichung (54).³ Abbildung 24 zeigt die sehr gute Übereinstimmung zwischen den aus k_p berechneten theoretischen Positionen der charakteristischen Maxima M_i und den POIs. Diese Zuweisung gilt jedoch nicht für alle experimentellen Bedingungen. Bei hohen Werten für β liefern die POMs deutlich genauere k_p -Werte als die POIs. Zur Eingrenzung

der Bedingungen unter denen PLP–SEC möglich ist, wurden das HTRL und LTRL eingeführt (grau schraffierte Bereiche in Abbildung 25).¹³⁴ Abbildung 26 zeigt zwei Beispiele für simulierte Molmassenverteilungen von MMA in Substanz bei 40 °C, die unter HTRL (oben links) und LTRL (oben rechts) Bedingungen generiert wurden, sowie die dazugehörigen Makroradikal-Zeit-Kurven (unten). Die hellgrau unterlegte Fläche zeigt schematisch das während des PLP-Experiments erzeugte Hintergrundpolymer. Die dunkelgrau unterlegte Fläche in der linken und die rot unterlegte Fläche (zur besseren Sichtbarkeit zusätzlich mit einem Pfeil markiert) in der rechten MMD stellt die eigentliche PLP-Struktur dar. Im LTRL ist die Halbwertszeit der Radikale, $t_{1/2} = (\langle k_t \rangle \cdot c_{R\bullet}^{\max})^{-1}$, größer als die Dunkelzeit, t_0 , wodurch die Zeit des Kettenwachstums der Makroradikale mehrere Dunkelzeitperioden $i \cdot t_0$ betragen kann. Hierdurch akkumuliert sich die Makroradikalkonzentration während des PLP–SEC-Experiments, da die Terminierung nicht mehr bevorzugt direkt nach einem Laserpuls stattfindet (Abbildung 26, rechts). Dadurch entsteht eine intensive, breite Molmassenverteilung des Hintergrundpolymers, die keine charakteristischen Maxima aufweist und die die eigentlich wichtige PLP-Struktur überlagert. Das Bestimmen von k_p unter LTRL-Bedingungen ist stark fehlerbehaftet bis unmöglich. Das HTRL stellt das genaue Gegenteil des LTRLs dar. In diesem Fall ist $t_{1/2}$ sehr viel kleiner als t_0 . Dadurch terminieren die meisten Makroradikale im Zeitintervall zwischen dem Laserpuls, der sie erzeugt, und dem darauf folgenden Laserpuls, wodurch fast ausschließlich totes Polymer mit einer maximalen Molmasse von M_1 entsteht (Abbildung 26, links). Unter diesen Bedingungen ist das Konsistenzkriterium (das Vorhandensein von mindestens M_2) nicht erfüllt. Das Auswerten der PLP-Strukturen liefert nichtsdestotrotz korrekte k_p -Werte, wenn in diesem Fall die POMs und nicht die POIs zur Berechnung verwendet werden. Zusätzlich dazu ist es möglich aus diesen PLP-Strukturen Informationen über die Art des Terminierungsmechanismus‘ (Disproportionierung oder Kombination) zu erhalten.⁶⁵

Zur Bestimmung genauer und verlässlicher k_p -Werte müssen die PLP-Bedingungen so gewählt werden, dass die Terminierung weder zu schnell noch zu langsam erfolgt. Der Parameter β , eingeführt von Olaj *et al.*,³ ist dabei ein nützliches Hilfsmittel, um die Auswahl der experimentellen Parameter Pulsfrequenz, ν_{rep} , Laserenergie und Photoinitiatorkonzentration, c_{Ini} , (daraus resultierend $\Delta c_{R\bullet}$) zu erleichtern.¹³⁶ Das Produkt $\langle k_t \rangle \cdot c_{R\bullet}^{\max} \cdot t_0$

kann dabei zwischen den Grenzen HTRL und LTRL um ca. zwei Größenordnungen variiert werden (siehe Abbildung 25).

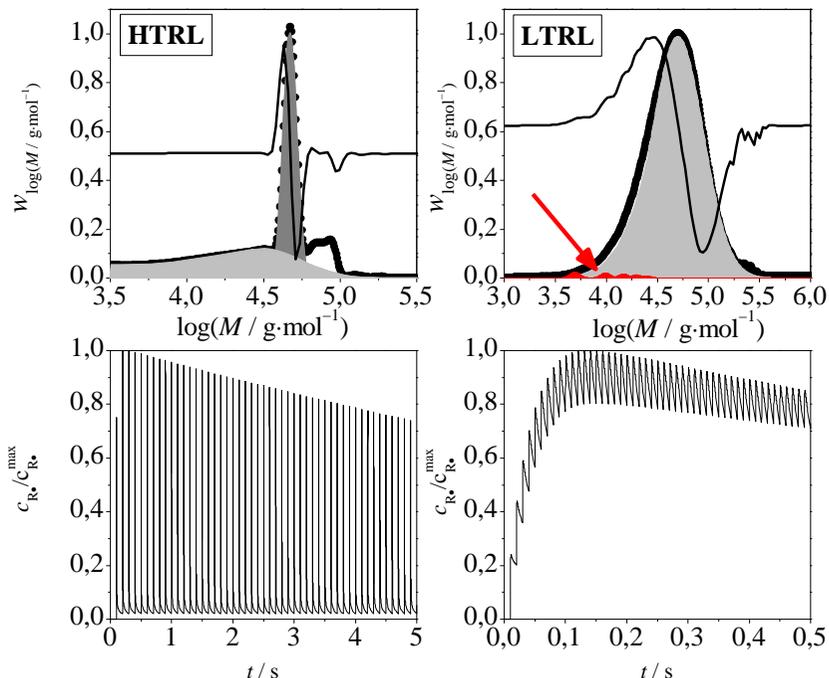


Abbildung 26. Normierte simulierte Molmassenverteilungen (ausgefüllte Kreise, oben) und deren erste Ableitungen (durchgezogene Linien, oben), sowie die dazugehörigen normierten Makroradikal, $c_{R\cdot} / c_{R\cdot}^{\max}$, vs. Zeit, t , Kurven (unten) von PLP-SEC-Experimenten von MMA in Substanz bei 40 °C. Zur Simulation wurde eine Pulsfrequenz von 10 Hz (HTRL, links) bzw. 100 Hz (LTRL, rechts) und eine Radialkonzentration von $1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (HTRL) bzw. $1 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (LTRL) gewählt. Der Verbrauch des Photoinitiators wurde berücksichtigt, indem die Radikalkonzentration für jeden Folgepuls um 0,2% reduziert wurde. SEC-Verbreiterung wurde nicht berücksichtigt. Die hellgrau unterlegte Fläche stellt schematisch das Hintergrundpolymer dar, während die PLP-Struktur durch eine dunkelgraue (links) bzw. rote Fläche (rechts) schematisch dargestellt wird. Der rote Pfeil dient zur Hervorhebung der PLP-Struktur.

Abbildung 27 zeigt simulierte Molmassenverteilungen von PLP-SEC-Experimenten von MMA (A–C), BMA (D–F) und DMA (G–I) in Substanz bei 40 °C. Die Pulsfrequenz wurde von 0,1 Hz bis 1000 Hz variiert, bei Verwendung einer Radikalkonzentration von $1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, die um 0,2% pro Folgepuls reduziert wurde, um den Verbrauch des Photoinitiators zu

simulieren. Die grauen senkrechten Linien zeigen die theoretischen Positionen der ersten vier charakteristischen Maxima, M_1 bis M_4 , die sich aus den eingesetzten Werten für k_p und c_M ergeben. Eine SEC-Verbreiterung wurde nicht berücksichtigt. Die Betrachtung der Daten entlang der Zeilen von links nach rechts zeigt, wie sich die Struktur der MMDs bei konstantem $\langle k_t \rangle \cdot c_R^{\max}$ ändert, wenn t_0 um zwei Größenordnungen variiert wird. Die Diagonale (**A**, **E**, **I**) zeigt die Änderung der MMD-Struktur bei Variation von $\langle k_t \rangle$ um den Faktor 64 und konstantem Produkt $c_R^{\max} \cdot t_0$. Keine signifikante Änderung der MMD-Struktur ergibt sich, wenn $\langle k_t \rangle$ und ν_{rep} um den gleichen Faktor verringert werden (MMDs entlang jeder Spalte). Dass die PLP-Struktur entlang der rechten Spalte für **I** trotz des in etwa gleichem β stärker ausgeprägt ist als für **C** und **F**, lässt sich auf der Grundlage der Arbeit von Nikitin und Evseev erklären: Die Auflösung von PLP-Strukturen hängt vom Produkt $k_p \cdot c_M \cdot t_0$ ab, wobei ein deutlich größerer Wert als 10 nötig ist, um eine ausreichende Peakseparation zu erreichen.¹⁴⁴ Die errechneten Werte für **C**, **F** und **I** sind 2, 18 und 260. Daraus resultiert, dass die PLP-Struktur im Fall von **I** noch sichtbar ist, wohingegen sie im Fall von **C** und **F** nicht mehr aufgelöst werden kann.

Die Abhängigkeit der PLP-Struktur von der Pulsfrequenz, ν_{rep} , soll im Folgenden verdeutlicht werden. Für MMA bei einer Frequenz von 10 Hz (**A** in Abbildung 25, Abbildung 27 und Abbildung 28) lassen sich die Positionen der ersten drei charakteristischen Maxima, M_1 bis M_3 , sehr gut aus den POIs der ersten Ableitung der Molmassenverteilung bestimmen. Das Konsistenzkriterium ist vollständig erfüllt und die erhaltenen k_p -Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit dem k_p -Wert, der der Simulation zugrunde liegt. Das dazugehörige β beträgt 0,8, was bedeutet, dass 80% der Makroradikale zwischen zwei aufeinander folgenden Pulsen terminieren. Eine Erhöhung von ν_{rep} auf 100 Hz (**B** in Abbildung 25, Abbildung 27 und Abbildung 28) bzw. 1000 Hz (**C** in Abbildung 25, Abbildung 27 und Abbildung 28) verringert β auf 0,47 bzw. 0,2.

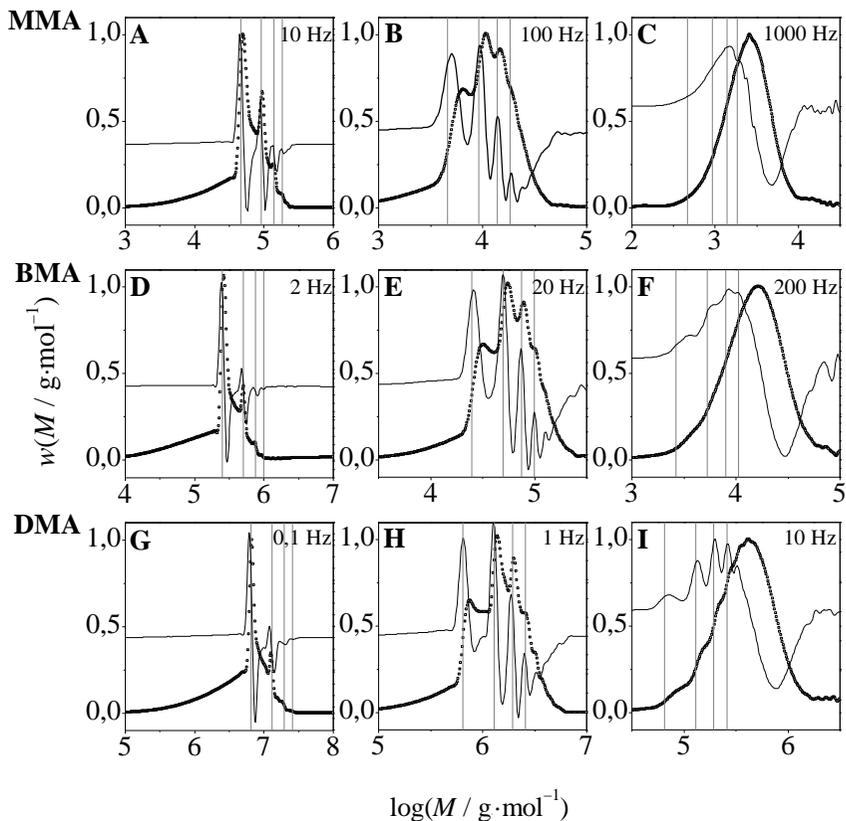


Abbildung 27. Normierte simulierte MMDs (gefüllte Symbole) und die dazugehörigen ersten Ableitungen (durchgezogene Linien) von PLP-SEC-Experimenten von MMA, BMA und DMA in Substanz bei 40 °C. Die Pulsfrequenz wurde für jedes Monomer um zwei Größenordnungen variiert. Es wurde eine Radikalkonzentration pro Puls von $c_{R\cdot} = 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ verwendet, die um 0,2% pro Folgepuls abnimmt, um den Verbrauch des Photoinitiators zu simulieren. SEC-Verbreiterung wurde nicht berücksichtigt. Die grauen senkrechten Linien zeigen die theoretischen Positionen der ersten vier POIs, die sich aus den Input-Parametern, k_p , c_M und v_{rep} ergeben. Die den MMDs zugeordneten Makroradikal-Pulszahl-Verläufe sind in Abbildung 28 gezeigt. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus Drawe, P.; Buback, M. *Macromol. Theory Simulations* **2016**, 25,74–84, Copyright 2016 Wiley VCH.

Hierdurch erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass Makroradikale mehrere Folgepulse überleben, wodurch die Intensität von charakteristischen Maxima höherer Ordnung M_i mit $i > 1$ steigt. Alle PLP-SEC-Experimente,

die unter $\beta \approx 0,5$ Bedingungen generiert wurden (**B**, **E**, **H**), weisen stark PLP-strukturierte MMDs mit bis zu fünf charakteristischen POIs auf. Die Auswertung von M_1 führt zu einem etwas zu kleinen k_p , wohingegen die Auswertung der POIs $M_2 - M_4$ perfekt den zur Simulation verwendeten k_p -Wert ergibt.

Die Verwendung von zu hohen Pulsfrequenzen (**C**, **F**, **I**) führt zu einer stark verminderten Terminierung, $\beta \approx 0,2$, wodurch die PLP-Struktur verschwindet, da sich die Bedingungen dem LTRL annähern. Weiterhin kann die Genauigkeit der ermittelten k_p -Werte unter diesen Bedingungen sinken, da sich die Molmasse des erzeugten Polymers verringert, z.B. auf ca. $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bis $10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**C**), die SEC-Kalibrierung jedoch meist für Molmassen größer $10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ durchgeführt wird (siehe Abbildung 29, rechts unten). Hohe Pulsfrequenzen ergeben dementsprechend nicht zwangsläufig bessere PLP-Strukturen, sondern können im Fall von langsam terminierenden Monomeren, wie z.B. ionischen oder sterisch anspruchsvollen Monomeren, sogar zum Verlust der PLP-Struktur führen.

Eine Verringerung von $\langle k_t \rangle$ durch die Variation des Monomers um ca. zwei Größenordnungen (**A**, **E**, **I**) ergibt den gleichen Trend in den MMDs, den man auch für ν_{rep} findet. Bei hohen $\langle k_t \rangle$ -Werten liegen stark PLP-strukturierte MMDs (**A**) vor, wohingegen die PLP-Struktur bei kleinen $\langle k_t \rangle$ -Werten stark vom Hintergrundpolymer überlagert wird (**I**), bis schließlich im LTRL die Positionen der charakteristischen Maxima nicht mehr genau bestimmt werden können (siehe Abbildung 26). Besonders langsam terminierende Monomere stellen daher die PLP-SEC vor große Herausforderungen, da hier sehr langsame Pulsfrequenzen gewählt werden müssen, damit das Experiment nicht unter LTRL-Bedingungen verläuft und somit eine Bestimmung von k_p nicht möglich ist. Dies kann jedoch in Kombination mit intramolekularen Transferreaktionen, wie *backbiting*, oder intermolekularen Transferreaktionen, wie Transfer zum Monomer oder zu einem Transferagens, dazu führen, dass es auch hier zu einem Verlust der PLP-Struktur kommt, da die Kettenlänge des Polymers nicht mehr durch die Terminierung, sondern durch den Transfer bestimmt wird (siehe Kapitel 6.4).¹⁴¹ Allerdings hilft bei langsamer Terminierung die Nutzung einer neu entwickelten Messmethode zur Bestimmung von k_p aus SP-PLP-EPR-Experimenten.¹⁷

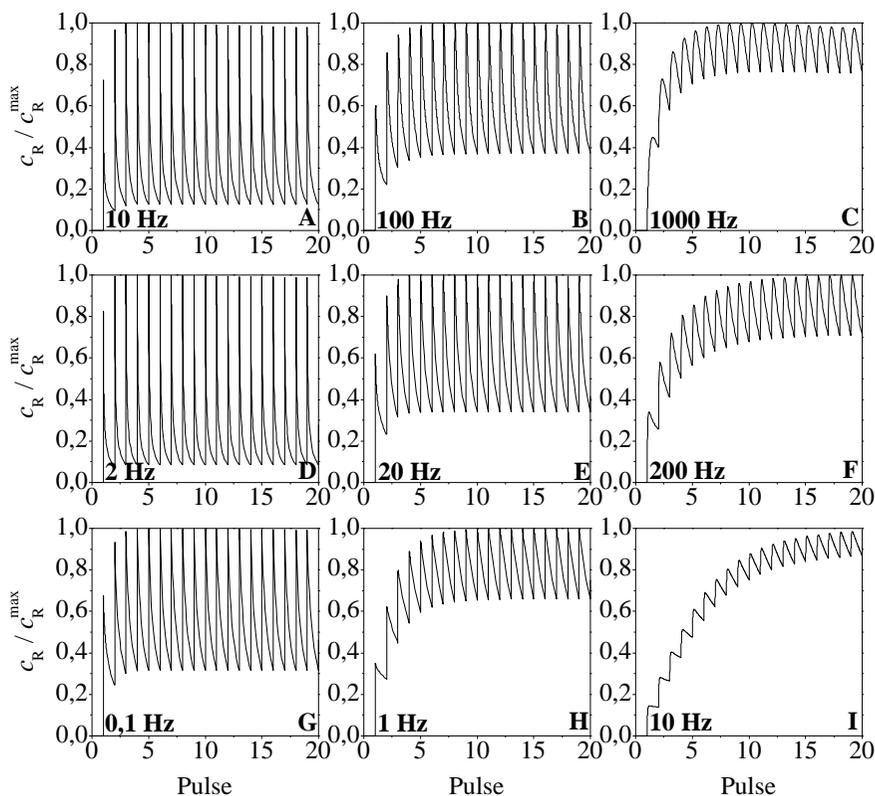


Abbildung 28. Normierte simulierte Makroradikal-Pulszahl-Verläufe von PLP-SEC-Experimenten von MMA, BMA und DMA in Substanz bei 40 °C. Die Pulsfrequenz wurde für jedes Monomer um zwei Größenordnungen variiert. Es wurde eine Radikalkonzentration pro Puls von $c_{R,0} = 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ verwendet, die um 0,2% pro Folgepuls abnimmt, um den Verbrauch des Photoinitiators zu simulieren. Die zugehörigen MMDs sind in Abbildung 27 gezeigt. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus Drawe, P.; Buback, M. *Macromol. Theory Simulations* **2016**, 25,74–84, Copyright 2016 Wiley VCH.

Da die Geschwindigkeitskoeffizienten von Propagation, k_p , und Terminierung, $\langle k_t \rangle$ mit der Temperatur zunehmen, müssen unterschiedliche PLP-SEC-Bedingungen eingestellt werden, um eine möglichst genaue k_p -Bestimmung über einen weiten Temperaturbereich zu erreichen. Abbildung 29 zeigt experimentelle, normierte PLP-Strukturen von MMA in Substanz im Temperaturintervall von 10 °C bis 70 °C. Die MMMP

Konzentration betrug $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ und die Laserfrequenz wurde zwischen 1 Hz und 250 Hz variiert.

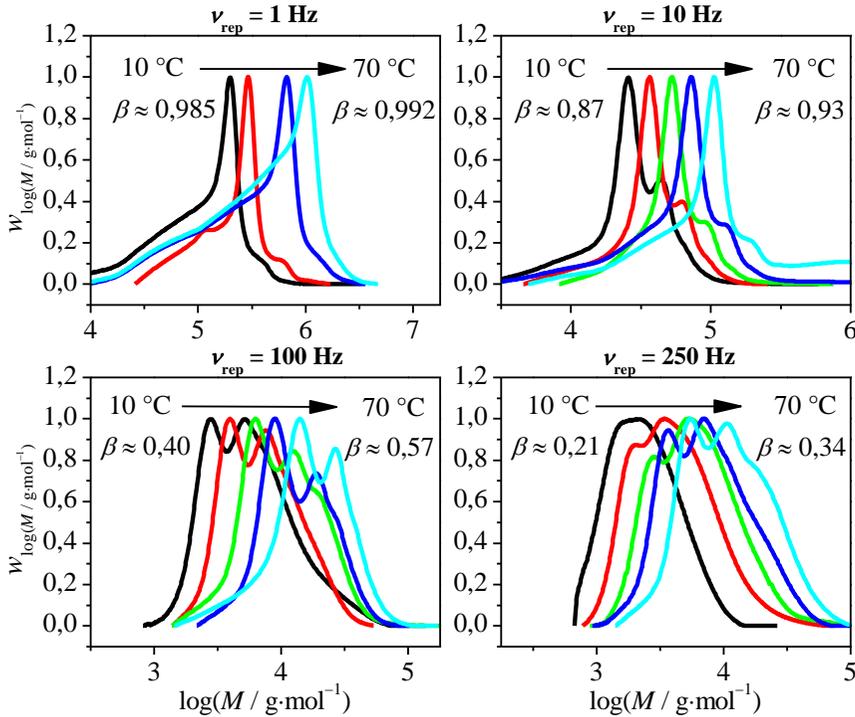


Abbildung 29. Experimentelle, normierte Molmassenverteilungen erzeugt durch PLP-SEC von MMA in Substanz bei Temperaturen von 10°C , 25°C , 40°C , 55°C und 70°C . Als Photoinitiator wurde MMMP mit einer Konzentration von $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ verwendet. Die Pulsfrequenz wurde zwischen 1 Hz und 250 Hz variiert. Die Proben wurden im Rahmen des MMC-Praktikums im Sommersemester 2015 generiert und mittels SEC ausgewertet. Die ersten Ableitungen der MMDs können Abbildung 95 im Anhang entnommen werden.

Abbildung 29 zeigt, wie sich die Form der PLP-strukturierten MMDs mit der Laserfrequenz (von links oben nach rechts unten) und mit der Temperatur (von links nach rechts in jeder Auftragung) verändert. Der Einfluss von ν_{rep} wurde bereits ausführlich am Beispiel von simulierten MMDs diskutiert (Abbildung 27). Die Erhöhung der Temperatur bei einer gleichbleibenden Pulsfrequenz verschiebt zum einen die charakteristischen Maxima zu höheren Molmassen, was aus dem Anstieg von k_p mit der Temperatur resultiert, und zum anderen β zu größeren Werten, da $\langle k_t \rangle$

ebenfalls mit der Temperatur steigt. Dieser Effekt kann sich sowohl positiv als auch negativ auf die Bestimmung von k_p auswirken. Die Verwendung einer Pulsfrequenz von 10 Hz bei 10 °C führt zu einer guten PLP-Struktur ($\beta = 0,87$), wohingegen die Erhöhung der Temperatur auf 70 °C ($\beta = 0,93$) bei gleichbleibenden ν_{rep} die PLP-Struktur in Richtung HTRL verschiebt, wodurch u.U. das Konsistenzkriterium nicht mehr erfüllt ist.

Liegen jedoch die gewählten experimentellen Bedingungen nahe beim LTRL, wie im Beispiel 250 Hz, 10 °C ($\beta = 0,21$), führt eine Erhöhung der Temperatur dazu, dass die PLP-Struktur erneut sichtbar wird (z.B. 70 °C, $\beta = 0,34$). Um eine gleichbleibende Qualität an PLP-Strukturen zu gewährleisten, sollte daher mit steigender Messtemperatur auch die gewählte Pulsfrequenz moderat steigen.

Die Temperaturabhängigkeit von k_p für MMA-Substanzpolymerisationen wurde bereits in der Literatur untersucht.^{6,7,145} Nichtsdestotrotz werden die aus den MMDs in Abbildung 29 ermittelten k_p -Werte hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit von k_p untersucht, um die Qualität der durchgeführten PLP-SEC-Experimente zu überprüfen. Die k_p -Werte in Abbildung 30 wurden aus den Maxima der MMDs, die mit einer Laserfrequenz von 1 Hz generiert wurden (da diese Proben fast unter HTRL Bedingungen erzeugt wurden), und aus den 1. und 2. Maxima der ersten Ableitung der MMDs, die mit einer Laserfrequenz von 10 Hz bis 250 Hz generiert wurden, ermittelt (mit Ausnahme der PLP-Struktur bei 250 Hz, 10 °C, die unter LTRL Bedingungen erzeugt wurde). Wie in Abbildung 30 zu erkennen, streuen die Werte unabhängig von der Art der Bestimmung um einen Mittelwert. Diese Streuung beträgt 10% und gibt die Genauigkeit an, mit der k_p , aufgrund der sich verändernden PLP-Struktur, bestimmt werden kann.

Die Aktivierungsenergie, $E_A = 23 \pm 3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, die sich aus der Steigung der linearen Regression der Messdaten in Abbildung 29 ergibt und der präexponentielle Faktor, $\ln(A / L\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) = 15 \pm 1$, sind in exzellenter Übereinstimmung mit den Literaturwerten, $\ln(A / L\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) = 14,8$ und $E_A = 22,36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.⁶

Die Streuung der k_p -Werte in Abbildung 30 resultiert aus der sich verändernden Form der PLP-Strukturen. Um diesen Effekt genauer zu untersuchen, wurden k_p -Werte aus simulierten PLP-Strukturen von MMA,

die in Substanz bei 40 °C mit einer Radikalkonzentration von $1 \times 10^6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und Pulsfrequenzen von 5 Hz bis 250 Hz generiert wurden, ermittelt (Abbildung 31, links). Eine SEC-Verbreiterung wurde nicht berücksichtigt.

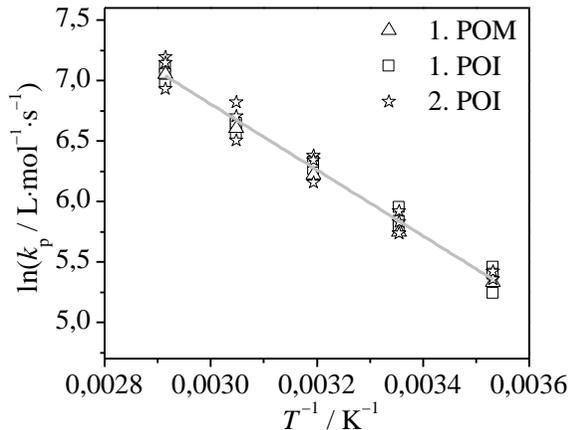


Abbildung 30. Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von k_p für die Polymerisation von MMA in Substanz. Die einzelnen k_p -Werte wurden aus dem ersten POM der Molmassenverteilungen aus Abbildung 29 und den ersten und zweiten POIs der ersten Ableitung der Molmassen (Abbildung 95 im Anhang) aus Abbildung 29 bestimmt.

Vor allem bei hohen Frequenzen wird k_p scheinbar zu groß bestimmt. Da unter LTRL-nahen Bedingungen nur eine geringe Terminierung zwischen zwei Pulsen stattfindet, baut sich mit steigender Pulszahl eine hohe pseudo-stationäre Radikalkonzentration auf (Abbildung 26, rechts unten). Diese erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass die Terminierung nicht bevorzugt nach dem Laserpuls, sondern zu einem beliebigen Zeitpunkt während des Experiments stattfindet. Dadurch entsteht eine MMD, die der einer stationären Polymerisation entspricht (Abbildung 31, rechts oben, hellgrau unterlegte Fläche) und die die PLP-Struktur (Abbildung 31, rechts oben, dunkelgrau unterlegte Fläche) überlagert. Diese Überlagerung verschiebt die Positionen der POIs zu größeren Molmassen, was nach der Auswertung ein scheinbar höheres k_p suggeriert. Die Positionen der POIs höherer Ordnung werden im Vergleich zum ersten POI weniger stark durch das Hintergrundpolymer verfälscht und ermöglichen eine genauere Bestimmung

von k_p . Aufgrund der experimentellen SEC-Verbreiterung ist die Sichtbarkeit dieser POIs jedoch oft nicht gegeben.

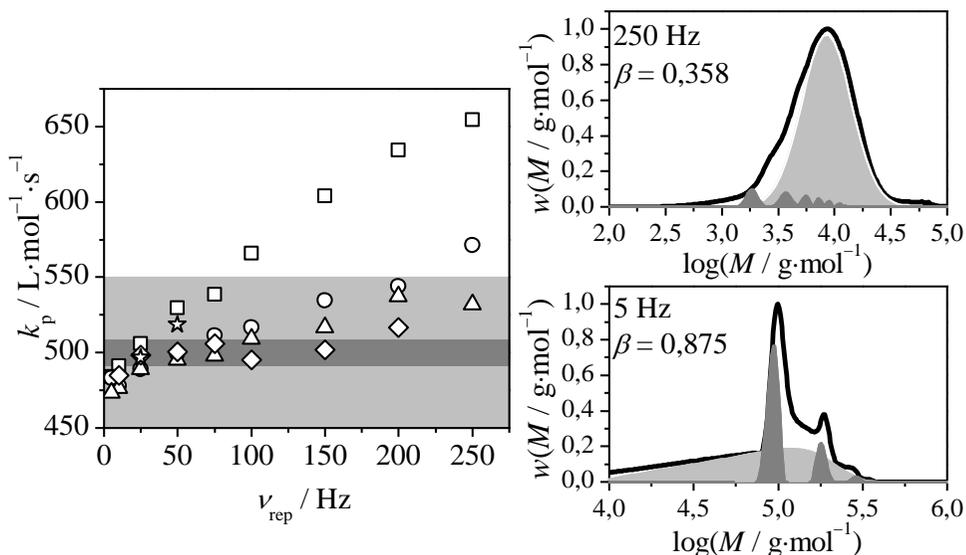


Abbildung 31. Links: k_p -Werte aus simulierten PLP-Strukturen von MMA, die in Substanz bei 40 °C mit einer Radikalkonzentration von $1 \times 10^6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und Pulsfrequenzen von 5 Hz und 250 Hz generiert wurden, als Funktion der Laserfrequenz. Die k_p -Berechnung erfolgte aus dem ersten POI (Quadrate), zweiten POI (Kreise), dritten POI (Dreiecke), vierten POI (Rauten) und aus dem fünften POI (Sterne). Der dunkelgrau unterlegte Bereich beschreibt ein Fehlerintervall von 2,5% und der hellgrau unterlegte Bereich ein Fehlerintervall von 10% um den der Simulation zugrunde liegenden k_p -Wert von $501 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Rechts: Beispielhafte PLP-strukturierte MMDs, die mittels Pulsfrequenzen von 5 Hz ($\beta = 0,875$, nahe dem HTRL) und 250 Hz ($\beta = 0,358$, nahe dem LTRL) generiert wurden. Die hellgrau unterlegte Fläche illustriert Hintergrundpolymer, das zwischen zwei aufeinander folgenden Pulsen erzeugt wird und die dunkelgrau unterlegte Fläche illustriert das Polymer, das durch Terminierung kurz nach dem i -ten Folgepuls mit $i = 1, 2, 3, \dots$ entsteht und somit zur PLP-Struktur beiträgt. Zur Illustration der Intensität wurden schematisch Gauss-Kurven verwendet. Die dunkel- und hellgrauen Flächen dienen dem Verständnis der gesamten MMD, die sich aus der Summe beider Komponenten ergibt. Eine SEC-Verbreiterung wurde nicht berücksichtigt. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus Drawe, P.; Buback, M. *Macromol. Theory Simulations* **2016**, 25,74–84, Copyright 2016 Wiley VCH.

PLP-SEC-Experimente bei Bedingungen zwischen dem LTRL und HTRL führen zu MMDs mit eindeutiger PLP-Struktur. Die gut sichtbaren scharfen Peaks der charakteristischen Maxima M_i , die durch Terminierung der Makroradikale kurz nach dem i -ten Folgepuls entstehen (Abbildung 31, rechts unten, dunkelgrau unterlegte Fläche), werden auch hier vom

Hintergrundpolymer (Abbildung 31, rechts unten, hellgrau unterlegte Fläche) überlagert. Aufgrund dessen geringer Intensität beeinflusst dies jedoch nicht die Positionen der POIs, wodurch k_p mit hoher Genauigkeit bestimmt werden kann. Da unter diesen Bedingungen bis zu acht charakteristische Maxima sichtbar sein können, die alle mit guter Genauigkeit den gleichen k_p -Wert liefern, stellen PLP-Strukturen im β -Bereich von $0,4 \leq \beta \leq 0,6$ die ideale Quelle zur Bestimmung von verlässlichen k_p -Werten dar.

Die Diskussion über die Terminierung in PLP-SEC-Experimenten erfolgte bis jetzt unter Vernachlässigung der SEC-Verbreiterung, die jedoch einen großen Einfluss auf die PLP-Struktur hat. Da eine hohe Verbreiterung selbst unter idealen Terminierungsbedingungen zu einem Verschwinden der PLP-Struktur führen kann, werden im Folgenden Verbreiterungsmechanismen und deren Einfluss auf die k_p -Bestimmung diskutiert.

6.3 Einfluss der Verbreiterungsmechanismen

Die wachsenden Makroradikale werden während eines PLP-SEC-Experiments weder zum exakten Zeitpunkt des Laserpulses gebildet, noch terminiert. Dadurch entsteht eine Poisson-Verteilung der Polymere, die die Positionen der POMs zu höheren Molmassen verschiebt, jedoch die POIs nur minimal beeinflusst.¹⁴³ Aus diesem Grund werden, bis auf einige Ausnahmen am HTRL, die POIs zur Berechnung von k_p verwendet. Weitaus größeren Einfluss auf die Qualität eines PLP-SEC-Experiments hat jedoch die SEC-Verbreiterung. Da die einzelnen Polymerketten weder zur exakt gleichen Zeit auf die Trennsäulen gegeben werden noch den exakt gleich langen Weg über die Säulen bis hin zum Detektor nehmen, unterliegen die eigentlich scharfen Peaks einer Gauss-Verbreiterung mit einer konstanten Varianz, σ_v^2 .¹⁴⁶ Der Einfluss der Gauss-Verbreiterung auf die PLP-Struktur simulierter MMDs ist eine Funktion der Steigung der linearen Kalibrationskurve der SEC, b , und σ_v^2 und wird beschrieben durch Gleichung (56).¹³⁸

$$\left(\frac{M_w}{M_n} \right)_{\text{App}} = \left(\frac{M_w}{M_n} \right)_{\text{Real}} \cdot 10^{\ln(10 \cdot (\sigma_v \cdot b)^2)} \quad (56)$$

M_w ist das Gewichtsmittel, M_n das Zahlenmittel und deren Quotient die Dispersität der Molmassenverteilung.

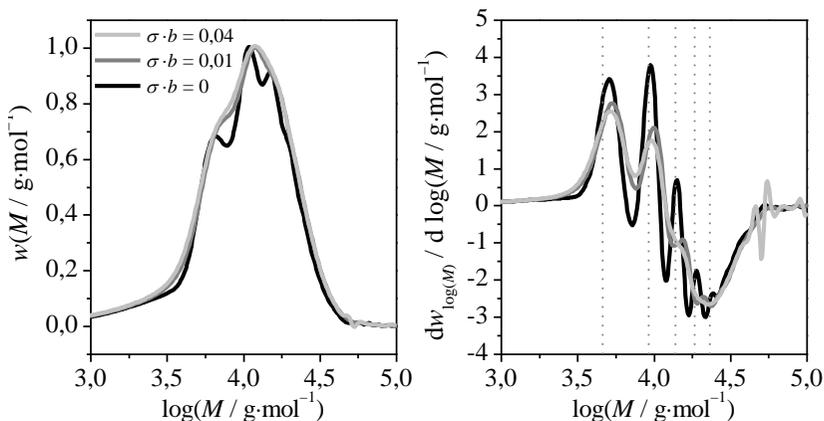


Abbildung 32. Simulierte MMDs (links) und deren erste Ableitung (rechts) eines PLP-SEC-Experiments von MMA in Substanz bei 40 °C mit einer Pulsfrequenz von 100 Hz und einer Radikalkonzentration von $1 \times 10^6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pro Puls. Der zugehörige β -Wert beträgt 0,47. Die Gauss-Verbreiterung, $\sigma_v \cdot b$, wurde von 0 für keine Verbreiterung bis 0,04 für eine nicht optimal eingestellte SEC variiert. Die gestrichelten senkrechten Linien in der rechten Abbildung zeigen die theoretischen Positionen der ersten fünf POIs. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus Drawe, P.; Buback, M. *Macromol. Theory Simulations* **2016**, 25,74–84, Copyright 2016 Wiley VCH.

Abbildung 32 zeigt für ein simuliertes PLP-SEC-Experiment von MMA in Substanz bei 40 °C mit einer Pulsfrequenz von 100 Hz und einer Radikalkonzentration von $1 \times 10^6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pro Puls, wie die SEC-Verbreiterung die Form der PLP-Struktur beeinflusst. Die mit einem β -Wert von 0,47 unter sehr guten PLP-SEC-Bedingungen generierte MMD besitzt im Falle von keiner Verbreiterung, $\sigma_v \cdot b = 0$, bis zu fünf deutlich sichtbare POIs, die sehr gut den theoretisch zur Simulation eingesetzten k_p -Wert liefern (senkrechte gestrichelte Linien in Abbildung 32, rechts).

Wird nun eine moderate Verbreiterung von $\sigma_v \cdot b = 0,01$ verwendet, wie sie durch gut eingestellte SECs erreicht werden kann, sind nur noch die ersten drei POIs sichtbar. Weiterhin verschiebt sich vor allem die Position des ersten POIs zu höheren Molmassen, wodurch das resultierende k_p leicht zu groß bestimmt werden würde. Bei einer starken Verbreiterung von $\sigma_v \cdot b = 0,04$ sind nur noch der erste und zweite POI sichtbar. Würde die

strukturierte MMD unter guten PLP–SEC-Bedingungen, wie hier vorausgesetzt, generiert, ist eine Bestimmung von k_p trotz Verbreiterung mit guter Genauigkeit möglich.

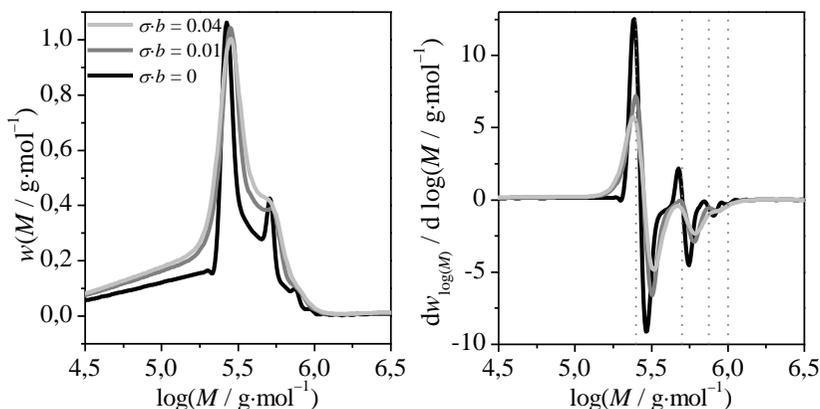


Abbildung 33. Simulierte MMDs (links) und deren erste Ableitung (rechts) eines PLP–SEC-Experiments von BMA in Substanz bei 40 °C mit einer Pulsfrequenz von 2 Hz und einer Radikalkonzentration von $1 \times 10^6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pro Puls. Der zugehörige β -Wert beträgt 0,87. Die Gauss-Verbreiterung, $\sigma_v \cdot b$, wurde von 0 für keine Verbreiterung bis 0,04 für eine schlecht eingestellte SEC variiert. Die gestrichelten senkrechten Linien in der rechten Abbildung zeigen die theoretischen Positionen der ersten vier POIs.

Bei PLP–SEC-Experimenten in der Nähe des HTRL ist die Intensität der POIs mit $n > 1$ aufgrund der hohen Terminierung sehr gering. Eine starke Verbreiterung führt in diesem Fall dazu, dass die Position des zweiten POIs nicht mehr exakt bestimmt werden kann und somit das Konsistenzkriterium nicht erfüllt ist. Dieser Effekt ist beispielhaft für eine Polymerisation von BMA in Substanz bei 40 °C mit einer Pulsfrequenz von 2 Hz und einer Radikalkonzentration von $1 \times 10^6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pro Puls in Abbildung 33 gezeigt. Am LTRL verschwindet die PLP-Struktur aufgrund der Verbreiterung vollständig, sodass die resultierende MMD der einer konventionellen radikalischen Polymerisation entspricht, was anschaulich am Beispiel einer Polymerisation von BMA in Substanz bei 40 °C mit einer Pulsfrequenz von 200 Hz und einer Radikalkonzentration von $1 \times 10^6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pro Puls in Abbildung 34 gezeigt ist.

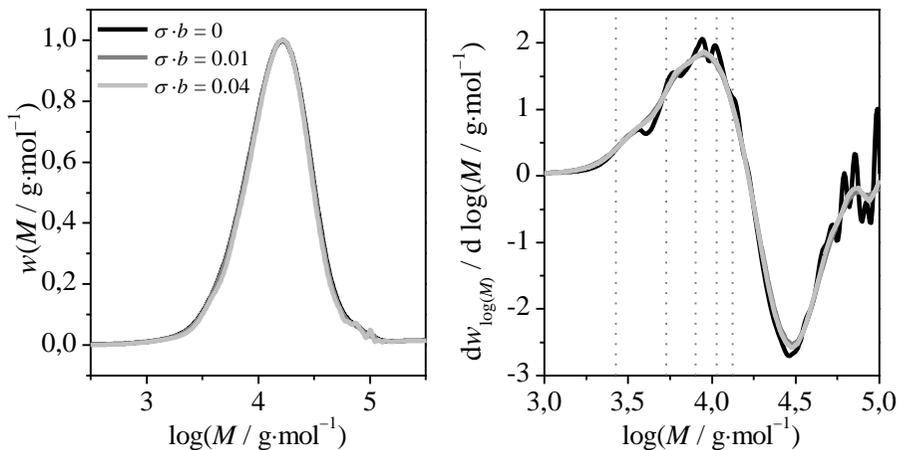


Abbildung 34. Simulierte MMDs (links) und deren erste Ableitung (rechts) eines PLP-SEC-Experiments von BMA in Substanz bei 40 °C mit einer Pulsfrequenz von 200 Hz und einer Radikalkonzentration von $1 \times 10^6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pro Puls. Der zugehörige β -Wert beträgt 0,23. Die Gauss-Verbreiterung, $\sigma_y \cdot b$, wurde von 0 für keine Verbreiterung bis 0,04 für eine schlecht eingestellte SEC variiert. Die gestrichelten senkrechten Linien in der rechten Abbildung zeigen die theoretischen Positionen der ersten vier POIs.

6.4 Einfluss von Transferreaktionen

Intermolekulare Transferreaktionen wie Transfer zum Monomer, Polymer, Transferagens oder Lösungsmittel sind zusätzliche Reaktionspfade, die zu jedem beliebigen Zeitpunkt während der Polymerisation wachsende Ketten terminieren und dabei im selben Moment neues Kettenwachstum starten können. Intramolekulare Transferreaktionen wie z.B. *backbiting*, das bei nicht- und vollständig ionisierter Acrylsäure (AA) und bei Acrylat-Typ Monomeren wie z.B. Butylacrylat (BA) oder Dodecylacrylat (DA) auftritt, heben im PLP-SEC-Experiment die Linearität zwischen Zeit nach dem Puls und Kettenlänge auf. Ist der Kettentransfer dominant wird in beiden Fällen die PLP-Struktur zerstört. Als Kennzahl wurde in der Literatur das Verhältnis der charakteristischen Kettenlänge eines Transferschritts, i_{tr} , zur Kettenlänge des ersten POIs, i_1 , gegeben durch Gleichung (57), eingeführt.¹⁴¹ i_{tr} entspricht der mittleren Kettenlänge bis zu der eine wachsende Kette propagiert, bevor ein Transferschritt stattfindet. Ein großes i_{tr} bedeutet dabei ein langsames $k_{tr,M}$ und somit eine kleine

Transferkonstante.

$$\frac{i_{\text{tr}}}{i_1} = \frac{1}{t_0 \cdot (k_{\text{tr},\text{M}} \cdot c_{\text{M}} + k_{\text{tr},\text{A}} \cdot c_{\text{A}})} \quad (57)$$

$k_{\text{tr},\text{M}}$ und c_{M} sind der Geschwindigkeitskoeffizient des Transfers zum Monomer und die Monomerkonzentration, $k_{\text{tr},\text{A}}$ und c_{A} sind entsprechend der Geschwindigkeitskoeffizient des Transfers zum Transferagens und die Konzentration des Transferagens.

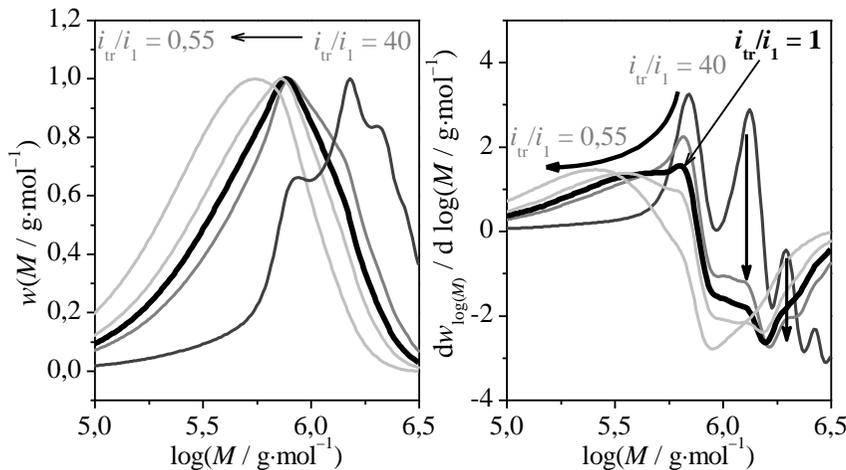


Abbildung 35. Simulierte MMDs (links) und deren erste Ableitung (rechts) eines PLP-SEC-Experiments von DMA in Substanz bei 40 °C mit einer Pulsfrequenz von 1 Hz und einer Radikalkonzentration von $1 \times 10^6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pro Puls. Der zugehörige β -Wert beträgt 0,47. Gauss-Verbreiterung wurde nicht berücksichtigt. Das Verhältnis von mittlerer Transferkettenlänge, i_{tr} , zur Kettenlänge des ersten POI, i_1 , wurde zwischen 0,55 und 40 durch Veränderung von $k_{\text{tr},\text{M}}$ variiert.

Abbildung 35 zeigt am Beispiel eines simulierten PLP-SEC-Experiments von DMA in Substanz bei 40 °C mit einer Pulsfrequenz von 1 Hz, einer Radikalkonzentration von $1 \times 10^6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pro Puls unter Variation von $k_{\text{tr},\text{M}}$, wie das Verhältnis i_{tr}/i_1 die PLP-Struktur beeinflusst.

Ist i_{tr} mehr als eine Größenordnung größer als i_1 wird die PLP-Struktur durch den Kettentransfer nicht beeinflusst (z.B. $i_{\text{tr}}/i_1 = 40$). Jedoch bereits bei einer doppelt so langen i_{tr} im Vergleich zu i_1 lassen sich die Positionen von POIs höherer Ordnung nicht mehr exakt bestimmen, wodurch das

Konsistenzkriterium nicht mehr erfüllt ist. Ist i_{tr} kürzer als i_1 (z.B. $i_{tr}/i_1 = 0,55$) verschwindet die PLP-Struktur vollständig und das Maximum der MMD verschiebt sich zu kleineren Molmassen. Das Zahlenmittel der Molmasse dieser durch Kettenttransfer dominierten MMDs eignet sich allerdings zur Bestimmung der Transferkonstante, C_{tr} .¹⁴¹ Die Bedingung $i_{tr}/i_1 = 2$ stellt einen Grenzwert dar (CTL, englisch: *chain-transfer limit*), der im Fall des Systems DDM/MMA bereits bei 0,5 vol% DDM erreicht wird.^{136,141}

Bei vielen Monomeren können Bedingungen oberhalb des CTL durch die Auswahl geeigneter experimenteller Reaktionsparameter gefunden werden. Im Fall von VAc führten ein hohes v_{rep} , sowie ein hohes c_M zu besseren PLP-Strukturen.¹⁴² Weiterhin wirken sich niedrige Temperaturen, bis 30 °C bei BA, 2-Ethylhexylacrylat (EHA) und DA¹³⁶ und bis 40 °C bei VAc,¹⁴² positiv auf den Erhalt von PLP-Strukturen aus, da k_{bb} eine höhere Aktivierungsenergie als k_p aufweist^{142,147} und somit das PLP-SEC-Experiment bei höheren Temperatur stärker beeinflusst.

6.5 PLP-SEC von ionischen Monomeren

Während für Monomere mit hohen $\langle k_t \rangle$ -Werten häufig recht einfach gute und verlässliche PLP-SEC-Bedingungen gefunden werden, ist dies im Fall von langsam terminierenden Monomeren, z.B. ionischen oder sterisch anspruchsvollen Monomeren deutlich komplizierter. Um ein ausreichendes Maß an Terminierung zu gewährleisten ($\beta > 0,2$, siehe Abbildung 25) müssen entweder hohe Initiatorkonzentrationen oder langsame Pulsfrequenzen gewählt werden, um dem kleinen $\langle k_t \rangle$ entgegen zu wirken. Beide Größen sind jedoch nicht beliebig frei wählbar. Hohe Initiatorkonzentrationen sind bei ionischen Monomeren in wässriger Lösung nicht realisierbar, da die Wasserlöslichkeit der bislang verfügbaren Photoinitiatoren zu gering ist. Eine Möglichkeit höhere Radikalkonzentrationen zu generieren, basiert auf einer Technik von Vana *et al.*, bei der mehrere Laserpulse innerhalb eines sehr kurzen Zeitintervalls anstatt eines einzigen Laserpulses genutzt wurden.¹⁴⁸ Diese Technik kann jedoch nur angewendet werden, wenn die Propagation des Monomers während der Bestrahlung durch mehrere Laserpulse vernachlässigbar ist. Langsame

Pulsfrequenzen führen außerdem nicht zwangsläufig zu besseren PLP-Strukturen, da durch die längeren Dunkelzeiten der Einfluss von Transferreaktionen zunimmt. Diese Situation ist in Abbildung 36 (links) anhand des PLP-SEC-Experiments einer 0,6 M wässrigen Lösung von ionisierter Acrylsäure mit Rb^+ als Gegenion bei 6°C illustriert. ν_{rep} wurde zwischen 50 Hz und 800 Hz variiert und die Photoinitiatorkonzentration betrug $c_{\text{DMPA}} = 0,24 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, was einer laserinduzierten Primärradikalkonzentration von ca. $5 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ entspricht.

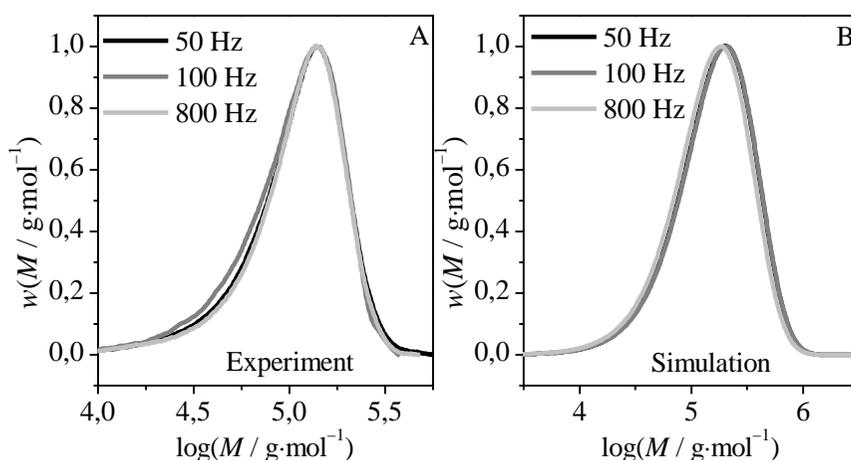


Abbildung 36. (A) Normierte experimentelle MMDs hergestellt durch PLP-SEC einer 0,6 M Lösung von vollständig ionisierter Acrylsäure in D_2O bei 6°C mit Rb^+ als Gegenion. Die Photoinitiatorkonzentration betrug $c_{\text{DMPA}} = 0,24 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ und ν_{rep} wurde von 50 Hz bis 800 Hz variiert. (B) Normierte simulierte PLP-Strukturen einer 0,6 M wässrigen Lösung von ionisierter Acrylsäure bei 6°C . ν_{rep} wurde zwischen 50 Hz und 800 Hz variiert und die Radikalkonzentration betrug $1 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pro Puls; $k_p^s = 8000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,¹⁶ $\langle k_t^{ss} \rangle = 2 \times 10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,²⁸ $C_{\text{tr}} = 5 \times 10^{-5}$, $k_{\text{bb}} = 24 \text{ s}^{-1}$, $k_p^t = 3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,²⁸ $\langle k_t^{st} \rangle = 0,01 \cdot \langle k_t^{ss} \rangle$, $\langle k_t^{tt} \rangle = 0,001 \cdot \langle k_t^{ss} \rangle$. Eine Gauss-Verbreiterung von $\sigma \cdot b = 0,01$ wurde mittels des in Literaturquelle¹³⁸ beschriebenen Verfahrens berücksichtigt. Das der Simulation zugrundeliegende kinetische Schema ist in Tabelle 9 in Kapitel 8.2 gezeigt. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus Drawe, P.; Buback, M. *Macromol. Theory Simulations* **2016**, 25,74–84, Copyright 2016 Wiley VCH.

Obwohl ν_{rep} über eine Größenordnung verändert wird, entstehen weder charakteristische Maxima noch verschiebt sich das Maximum der MMDs. Daraus folgt, dass die Struktur der MMDs nicht durch die periodische Bestrahlung durch den Laser, sondern durch Transferreaktionen bestimmt

wird. In diesem speziellen Fall vor allem durch *backbiting* und Transfer zum Monomer. Der Geschwindigkeitskoeffizient des *backbitings*, k_{bb} , und die daraus resultierende MCR-Kinetik, im Besonderen der Geschwindigkeitskoeffizient des Wachstums der MCRs, k_p^t , wurde von ionischen Monomeren bereits mittels SP-PLP-ESR untersucht.²⁸

Eine Simulation der experimentellen PLP-Strukturen wurde mittels Predici®-Modellierung unter Verwendung von Literaturwerten für k_{bb} , k_p^t und k_p^s ,^{16,28} und einer Transferkonstante von $C_{tr} = 5 \times 10^{-5}$ durchgeführt, die in etwa der von nicht-ionisierter AA¹⁴⁹ und MAA¹⁵⁰ entspricht (Abbildung 36B). Die erhaltenen simulierten MMDs sind in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Kurven (Abbildung 36A) und zeigen die gleichen Besonderheiten: Keine charakteristischen Maxima und keine Verschiebung des Maximums mit v_{rep} . Die Simulationen zeigen, dass vor allem das kleine $\langle k_p \rangle$ von ionisierter AA einen großen Effekt hat: Durch die geringe Terminierung ($\beta \ll 0,2$, LTRL) besitzen die Radikale hohe Lebensdauern, wodurch die Wahrscheinlichkeit von Transferreaktionen steigt. Weiterhin terminieren im Verhältnis nur sehr wenige Radikale direkt nach einem Laserpuls, was eine große Menge an Hintergrundpolymer zur Folge hat (siehe Beispiel in Abbildung 31), das die eigentliche PLP-Struktur überlagert. Aus Gleichung (55) bzw. Abbildung 25 ergibt sich, dass für langsam terminierende Monomere eine höhere Primärradikalkonzentration pro Puls ebenfalls zu besseren PLP-Strukturen führen sollte. Abbildung 37 zeigt PLP-SEC-Simulationen bei denen die Radikalkonzentration von $1 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ bis $1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pro Puls variiert wurde, wobei $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ einer maximalen Radikalkonzentration entspricht, bei der in der Regel sicher und isotherm gearbeitet werden kann.

Abbildung 37 (*backbiting* “an“) zeigt, dass nur mit der höchsten Radikalkonzentration eine PLP-Struktur erhalten wird (schwarze Linie), deren erster POI zu einen korrekten k_p -Wert führt. Jedoch ist das Konsistenzkriterium, das Auftreten mehrerer POIs, nicht erfüllt. Führt man dasselbe Experiment allerdings mit einem Methacrylat-Typ Monomer mit identischen kinetischen Parametern durch, bei dem jedoch kein *backbiting* auftreten kann (Abbildung 37, *backbiting* “aus“), ist der Einfluss des Transfers zum Monomer deutlich abgeschwächt.

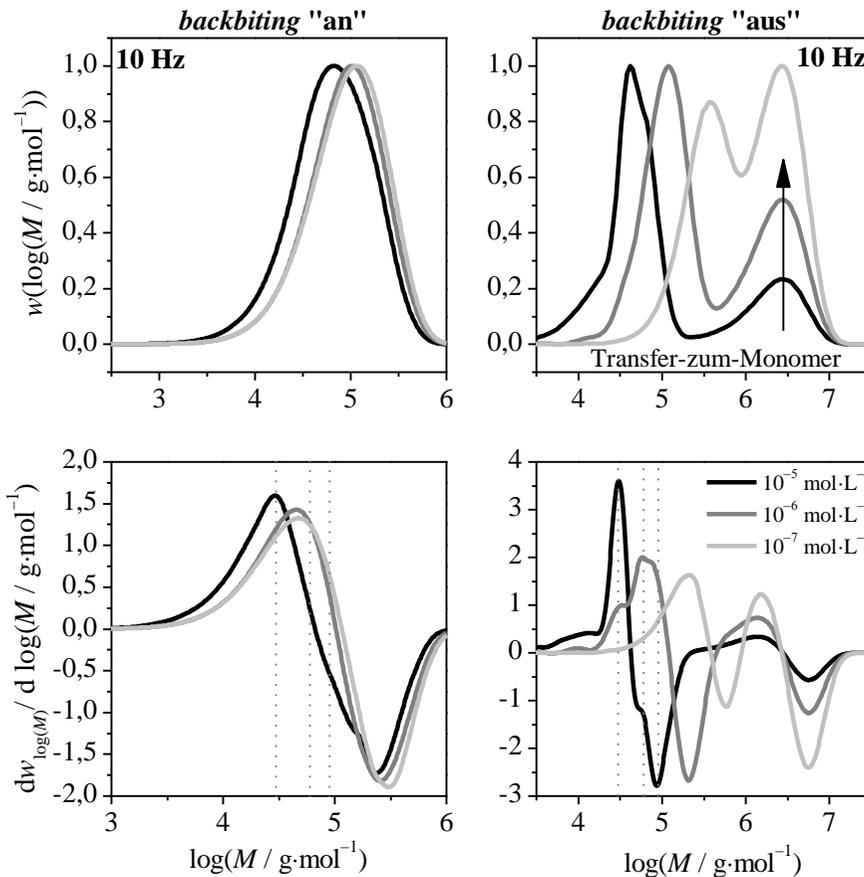


Abbildung 37. Normierte simulierte MMDs eines Modellsystems, das ein PLP-SEC-Experiment einer 0,6 M wässrigen Lösung vollständig ionisierter AA bei 6 °C widerspiegelt. Die Pulsfrequenz beträgt 10 Hz und die Primärradikalkonzentration wurde von $1 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ bis $1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pro Puls variiert. Links: $k_p^s = 8000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1,16}$, $\langle k_t^{ss} \rangle = 2 \times 10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1,28}$, $C_{tr} = 5 \times 10^{-5}$, $k_{bb} = 24 \text{ s}^{-1}$, $k_p^t = 3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1,28}$, $\langle k_t^{st} \rangle = 0,01 \cdot \langle k_t^{ss} \rangle$, $\langle k_t^{tt} \rangle = 0,001 \cdot \langle k_t^{ss} \rangle$. Rechts: $k_p^s = 8000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1,16}$, $\langle k_t^{ss} \rangle = 2 \times 10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1,28}$, $C_{tr} = 5 \times 10^{-5}$, $k_{bb} = 0$. Eine Gauss-Verbreiterung von $\sigma \cdot b = 0,01$ wurde mittels des in Literaturquelle¹³⁸ beschriebenen Verfahrens berücksichtigt. Das der Simulation zugrunde liegende kinetische Schema ist in Tabelle 9 in Kapitel 8.2 gezeigt. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus Drawe, P.; Buback, M. *Macromol. Theory Simulations* **2016**, 25,74–84, Copyright 2016 Wiley VCH.

Bei der höchsten Radikalkonzentration ($\beta = 0,62$) sowie bei $1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\beta = 0,28$) sind die PLP-Strukturen deutlich sichtbar und

eine Bestimmung von k_p ist möglich. Bei der niedrigsten Radikalkonzentration verläuft das Experiment unter LTRL Bedingungen ($\beta = 0,07$). Die resultierende MMD weist keine PLP-Struktur auf und wird zusätzlich stark durch Transfer zum Monomer beeinflusst.

Abbildung 37 zeigt, wie wichtig Terminierung und Transferreaktionen für die Qualität von PLP-Strukturen sind. Jedoch darf auch der Einfluss der Gauss-Verbreiterung durch die SEC nicht vernachlässigt werden. Gelingt es durch geschickte Wahl der Reaktionsparameter, den Einfluss der im Verlauf dieses Kapitels beschriebenen, einschränkenden Faktoren gering zu halten, so können genaue und verlässliche k_p -Werte durch PLP-SEC bestimmt werden.

7. Kinetik der TMAEMA-Homopolymerisation

7.1 Einleitung

Im Folgenden wird der Einfluss der Temperatur auf die Kinetik der radikalischen Polymerisation des ionischen Monomers Trimethylaminoethylmethacrylat (TMAEMA) durch SP-PLP-NIR- und chemisch initiierte Experimente sowie mit Predici[®]-Modellierungen untersucht.

Ein besonderer Schwerpunkt wird auf die Kombination von Techniken gelegt, auf die SP-PLP-ESR-Methode in Verbindung mit chemisch initiierten Polymerisationen und Predici[®]-Modellierung, auf die SP-PLP-ESR-Methode in Verbindung mit der SP-PLP-NIR-Technik und schließlich auf die SP-PLP-NIR-Technik in Verbindung mit chemisch initiierten Polymerisationen, um individuelle Geschwindigkeitskoeffizienten genau zu bestimmen. Dieser Art des Vorgehens ist gemeinsam, dass sie in Situationen angewendet werden soll, in denen die Bestimmung des Wachstums-Geschwindigkeitskoeffizienten durch PLP-SEC nicht oder nur ungenau gelingt. Dies ist der Fall, wenn die Terminierung sehr langsam erfolgt, also bei sterisch hoch gehinderten Monomeren, sowie bei ionischen Monomeren und Radikalen. Die Kombination von SP-PLP-NIR mit chemisch initiiertem Polymerisation wird dabei im Detail untersucht.

7.2 Bestimmung von k_p und $\langle k_t \rangle$ aus der Kombination von chemisch initiierten Polymerisationen (CI) und SP-PLP-NIR

Es werden zunächst Monomerumsatz-Zeit-Verläufe von chemisch initiierten Polymerisationen und SP-PLP-NIR-Experimente von TMAEMA in D_2O zwischen 30 und 70 °C vorgestellt und anschließend die Geschwindigkeitskoeffizienten von Propagation und kettenlängen-gemittelter Terminierung aus der Kombination beider Messmethoden bestimmt.

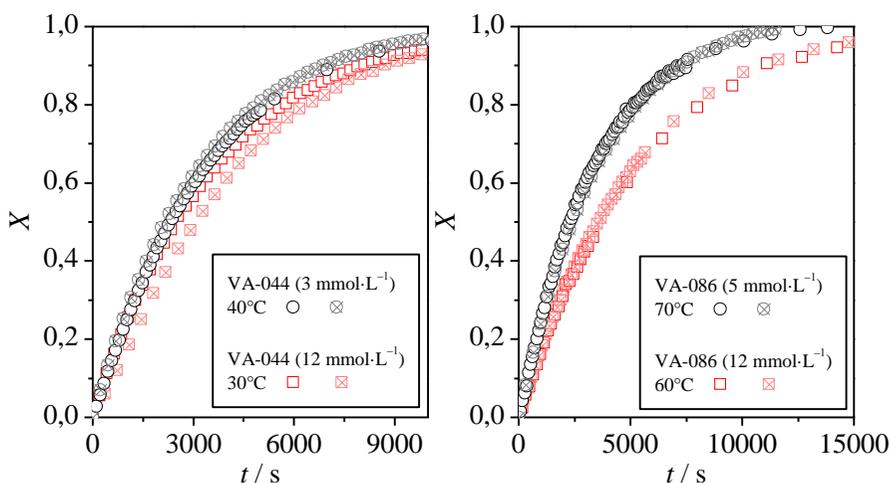


Abbildung 38. Monomerumsatz-Zeit-Verläufe von Polymerisationen für $1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEMA in D_2O bei Temperaturen von 30 bis 70 °C mit VA-044 (links) bzw. VA-086 (rechts) als thermischen Initiator. Die Zerfallskinetiken von VA-044 und VA-086 können Tabelle 5 entnommen werden.^{151–154} Die Molmassenverteilungen des Polymers aus Reaktionen bei 30 und 60 °C sind in Abbildung 43A gezeigt. Zur besseren Übersicht wird nur jeder fünfte Messwert dargestellt. Wiederholexperimente ergaben eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Die Umsatz-Zeit-Kurve bei 60 °C wurde mit Erlaubnis aus Katner, H.; Drawe, P.; Buback, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, 216, 1737, Copyright 2015 Wiley VCH nachgedruckt.

Abbildung 38 zeigt Monomerumsatz-Zeit-Verläufe von chemisch initiierten Polymerisationen für $1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEMA in D_2O im Temperaturintervall 30 bis 70 °C mit VA-044 bzw. VA-086 als thermischen Initiator. Die Zerfallskonstanten von VA-044 und von VA-086 sind in

Tabelle 5 angegeben.¹⁵¹⁻¹⁵⁴ Wiederholexperimente zeigten eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Daten.

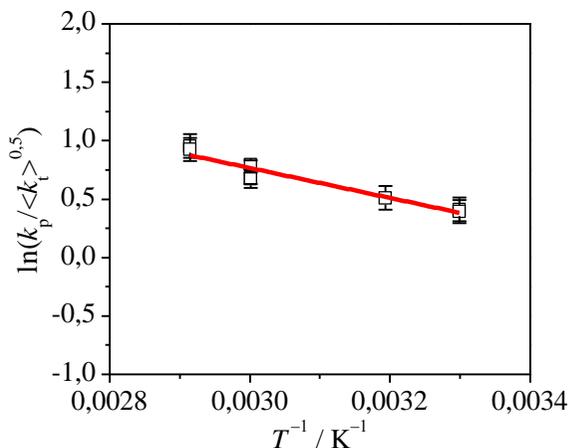


Abbildung 39. Arrhenius-Auftragung des gekoppelten Parameters $k_p / \langle k_t \rangle^{0.5}$ für die radikalische Polymerisation von $1,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TMAEMA in D_2O im Temperaturintervall 30 bis $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Aktivierungsenergie, die sich aus der linearen Regression der Daten ergibt, beträgt: $\Delta E_A = 11 \pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Um die Temperaturabhängigkeit von $1,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TMAEMA in wässriger Lösung zu quantifizieren, wurden die gekoppelten Parameter $k_p / \langle k_t \rangle^{0.5}$ unter Annahme einer quasistationären Radikalkonzentration aus den Polymerisationsraten der Umsatz-Zeit-Verläufe aus Abbildung 38 berechnet. Abbildung 39 zeigt die daraus resultierende Arrhenius-Auftragung.

Wie in Abbildung 39 zu erkennen, sinkt der Wert des gekoppelten Parameters mit der Temperatur. Die Aktivierungsenergie, die sich aus der linearen Regression der Daten ergibt, ist die Differenz der Aktivierungsenergien von k_p und $\langle k_t \rangle$. Sie beträgt:

$$\Delta E_A(k_p / \langle k_t \rangle^{0.5}) = E_A(k_p) - 0,5 \cdot E_A(\langle k_t \rangle) = (11 \pm 1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Abbildung 40 zeigt die Abnahme der relativen Monomerkonzentration während eines SP-PLP-NIR-Experiments für $1,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TMAEMA in wässriger Lösung bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ und 500 bar mit DMPA als Photoinitiator. Der

Laserpuls erfolgt bei $t = 0$.

Der horizontale Bereich vor dem Puls zeigt, dass das Experiment nicht durch Umsatz infolge eines vorangehenden Pulses beeinflusst wurde und dass keine Hintergrundpolymerisation auftritt. Mehrere nacheinander durchgeführte Einzelpulsexperimente wurden gemittelt. Die daraus erhaltenen kinetischen Daten beziehen sich jeweils auf einen Umsatzbereich von etwa 4% pro Pulssequenz. Die Anpassung der Daten zur Bestimmung von $\langle k_i \rangle / k_p$ erfolgt über Gleichung (48) und ist als schwarze Linie dargestellt.

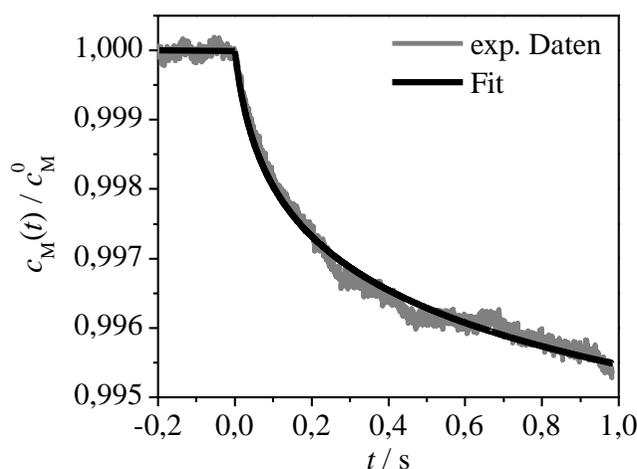


Abbildung 40. Relative Monomerkonzentration, $c_M(t)/c_M^0$ als Funktion der Zeit, t , nach Einstrahlen des Laserpulses bei einem SP–PLP–NIR Experiment von $1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEMA in wässriger Lösung bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ und 500 bar mit DMPA als Photoinitiator. Der Laserpuls erfolgt bei $t = 0$. Der gekoppelte Parameter $\langle k_i \rangle / k_p$ wurde durch Anpassung der experimentellen Daten mit Gleichung (48) bestimmt. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus Kattner, H.; Drawe, P.; Buback, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 1737, Copyright 2015 Wiley VCH.

Abbildung 41 zeigt den gekoppelten Parameter $\langle k_i \rangle / k_p$ als Funktion des Monomerumsatzes für $1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEMA in wässriger Lösung zwischen 30 und $60 \text{ }^\circ\text{C}$ bei 500 bar . Wie bereits in Kapitel 4 erwähnt, werden die SP–PLP–NIR-Experimente wegen des besseren Signal-Rauschen-Verhältnis‘ bei erhöhtem Druck durchgeführt. Die entsprechende Auftragung für das Experiment bei 1000 bar ist in Abbildung 96 im Anhang

angegeben. Da aufgrund der niedrigen Monomerkonzentration kein Gel-Effekt zu erwarten ist, wurden die $\langle k_t \rangle / k_p$ -Werte bei konstanter Temperatur über den gesamten Umsatzbereich gemittelt. Die so erhaltenen mittleren Quotienten sind als durchgezogene Linien in Abbildung 41 und in Abbildung 96 im Anhang dargestellt sowie als Funktion der Temperatur in Abbildung 42 zusammengefasst.

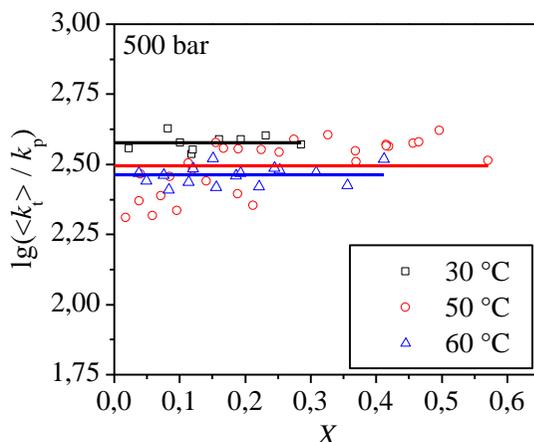


Abbildung 41. Quotient der Geschwindigkeitskoeffizienten von kettenlängengemittelter Terminierung, $\langle k_t \rangle$, und Propagation, k_p , als Funktion des Umsatzes, X , bestimmt durch SP-PLP-NIR-Messungen für $1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEMA in D_2O bei 500 bar im Temperaturintervall von 30 bis 60 °C mit DMPA als Photoinitiator (Symbole). Die durchgezogenen Linien entsprechen den über den gesamten Umsatzbereich gemittelten $\langle k_t \rangle / k_p$ -Werten, die in Abbildung 42 als Funktion der Temperatur zusammengefasst sind.

Diese zeigt die Arrhenius-Darstellung des gekoppelten Parameters $\langle k_t \rangle / k_p$ bei 500 und 1000 bar. Obwohl die Aktivierungsenergie des gekoppelten Parameters nur aus drei Werten bei 500 bar und zwei Werten bei 1000 bar bestimmt wurde, zeigt die gute Übereinstimmung im Anstieg der beiden linearen Regressionsgeraden, dass die Daten aus den SP-PLP-NIR-Messungen verlässlich sind. Die ermittelte Aktivierungsenergie weist keine Druckabhängigkeit auf und gilt daher offensichtlich auch für Umgebungsdruck:

$$\Delta E_A(\langle k_t \rangle / k_p) = E_A(\langle k_t \rangle) - E_A(k_p) = (-6.8 \pm 0,7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Aus der Kombination der für die gekoppelten Parameter ermittelten Temperaturabhängigkeiten, also aus $\Delta E_A(k_p/\langle k_t \rangle^{0,5})$ und $\Delta E_A(\langle k_t \rangle/k_p)$, ergeben sich die Aktivierungsenergien der Propagation $E_A(k_p) = 15 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und der kettenlängengemittelten Terminierung $E_A(\langle k_t \rangle) = 8 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

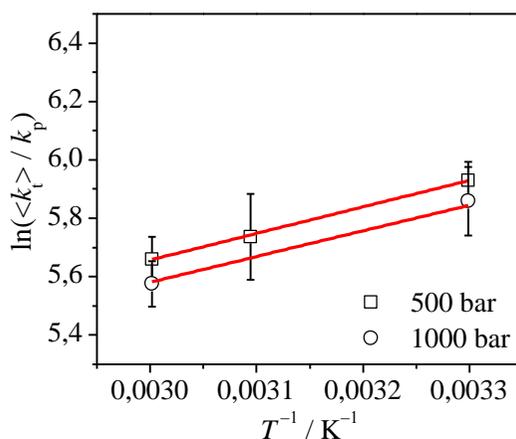


Abbildung 42. Arrhenius-Auftragung der Quotienten $\langle k_t \rangle/k_p$ aus SP–PLP–NIR-Experimenten für $1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEMA in D_2O bei 500 bar und 1000 bar. Die Differenz der Aktivierungsenergien beträgt $\Delta E_A = -6,8 \pm 0,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und die Differenz des logarithmischen präexponentiellen Faktors beträgt $\Delta \ln(A / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) = 3,2 \pm 0,2$ bei 500 bar und $\Delta \ln(A / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) = 3,0 \pm 0,2$ bei 1000 bar.

Um die Absolutwerte der gekoppelten Parameter aus den SP–PLP–NIR-Experimenten, $\langle k_t \rangle/k_p$, mit den gekoppelten Parametern aus den CI-Experimenten, $k_p/\langle k_t \rangle^{0,5}$, verknüpfen zu können, müssen erstere zunächst auf Umgebungsdruck extrapoliert werden. Die dazu benötigte Druckabhängigkeit von $\langle k_t \rangle/k_p$ kann Abbildung 97 im Anhang entnommen werden. Sie wird aus den Daten bei 500 und 1000 bar erhalten. Das zur Extrapolation verwendete Aktivierungsvolumen beträgt $\Delta V^\ddagger = 3,5 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Ergebnisse für k_p und $\langle k_t \rangle$ bei Normaldruck sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Ein Vergleich mit den literaturbekannten Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung und Propagation, die mittels SP–PLP–ESR bestimmt wurden,¹⁷ zeigt, dass sowohl k_p als auch $\langle k_t \rangle$ in Tabelle 5 systematisch etwa

um einen Faktor zwei kleiner als die Literaturwerte sind. Diese Diskrepanz könnte in der Kettenlängenabhängigkeit der Terminierung begründet sein, genauer gesagt darin, dass sich die Mittelwerte von $\langle k_t \rangle$ auf unterschiedlich lange Makroradikal-Ensemble beziehen und sie deshalb nicht gleich sind.

Tabelle 2. Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation und Terminierung,^a die sich aus der Kombination der gekoppelten Parameter für ein SP-PLP-NIR- und ein CI-Experiment ergeben. Die Extrapolation der SP-PLP-NIR-Daten von 500 bar auf 1 bar erfolgte mit einem Aktivierungsvolumen von $\Delta V^\ddagger = 3,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, das sich aus der Druckabhängigkeit von $\langle k_t \rangle / k_p$ ergibt (Abbildung 97 im Anhang).

$T / ^\circ\text{C}$	$k_p / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\langle k_t \rangle / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
30	960 ± 30	$(4,1 \pm 0,1) \times 10^5$
60	1500 ± 300	$(4,7 \pm 0,4) \times 10^5$

^aohne Berücksichtigung der Kettenlängenabhängigkeit von k_t

Da sich vermutlich die mittleren Kettenlängen der Makroradikale im CI-Experiment und im SP-PLP-NIR-Experiment wahrscheinlich unterscheiden, sind die $\langle k_t \rangle$ -Werte nicht identisch. Ein Vergleich der MMDs des Polymers aus dem CI-Experiment mit dem aus dem SP-PLP-NIR-Experimente könnte Auskunft über die unterschiedlichen Kettenlängen der Makroradikale in beiden Experimenten geben.

Abbildung 43 zeigt die Molmassenverteilungen des resultierenden Polymers, das durch CI- oder SP-PLP-NIR-Experimente bei 30 und 60 °C generiert wurde. Die Analyse mittels wässriger SEC wurde in der Arbeitsgruppe von Igor Lacík am *Polymer Institute of the Slovak Academy of Science* in Bratislava durchgeführt. Die Schultern bei Molmassen von $5 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in den CI-Experimenten (Abbildung 43A) sind Messartefakte, die aus der Kalibrierung der SEC resultieren.

Die Dispersität der MMDs des resultierenden Polymers aus SP-PLP-NIR-Experimenten in Abbildung 43B beträgt 1,5, was ein starker Hinweis auf Kombination als dominierenden Terminierungsmechanismus ist.

Die Abbildung 43A und B zeigen, dass die mittleren Molmassen des durch CI und SP-PLP-NIR generierten Polymers nahezu identisch sind. Dies könnte suggerieren, dass die Kettenlängenabhängigkeit bei der Auswertung

vernachlässigt werden kann. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die mittleren Molmassen der MMDs in Abbildung 43B im untersuchten Zeitintervall des SP–PLP–NIR-Experiments nach dem Puls von 1 s gar nicht erreicht werden können. Die maximale Molmasse, zu der das Polymer innerhalb dieser Zeitspanne wachsen kann, beträgt, unter Verwendung des größeren, literaturbekannten k_p -Wertes aus SP–PLP–EPR-Messungen:¹⁷ $M_{\max} = 1 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei 60 °C. Tatsächlich werden, wie Abbildung 43B zeigt, wesentlich höhere Molmassen gefunden. Sie kommen dadurch zustande, dass die Polymerisation über den Zeitraum der Datenaufnahme des SP–PLP–NIR-Experiments von etwa 1 s hinaus weitergeht und erst im Zeitintervall bis zum nächsten Folgepuls nach 30 s, vollständig abklingt.

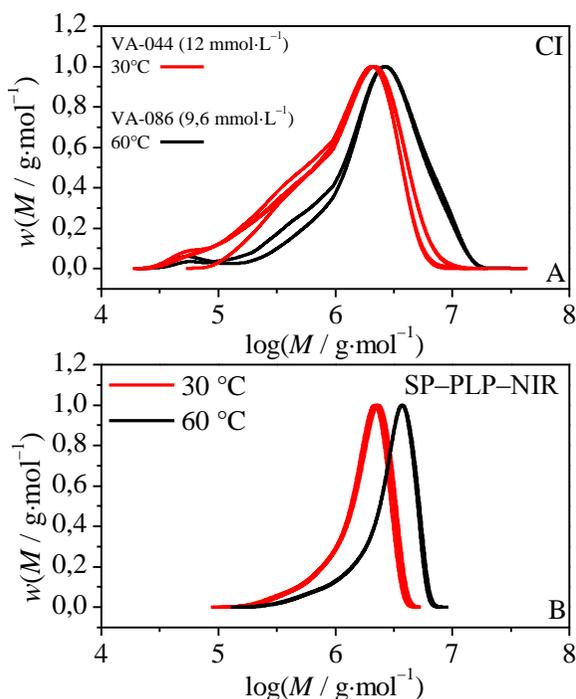


Abbildung 43. (A) Molmassenverteilungen des Polymers aus chemisch initiierten Polymerisationen von $1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEMA in D_2O bei 30 und 60 °C. Die Zerfallsrate von VA-044 beträgt $k_d = 2,78 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ bei 30 °C und die von VA-086 beträgt $k_d = 6,9 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ bei 60 °C.^{154,153} Die dazugehörigen Umsatz-Zeit-Verläufe sind in Abbildung 38 gezeigt. (B) Molmassenverteilungen des resultierenden Polymers aus SP–PLP–NIR-Experimenten von $1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEMA in D_2O bei 30 und 60 °C.

Die mittlere Kettenlänge des Makroradikals ist somit während des eigentlichen SP-PLP-NIR-Experiments mindestens um eine Größenordnung, vermutlich sogar um zwei Größenordnungen, kleiner als die mittlere Kettenlänge des Makroradikals im Verlauf des CI-Experiments.

Das von Smith, Russell und Heuts postulierte *composite model*, das sich zur Beschreibung der Kettenlängenabhängigkeit der Terminierung sehr gut bewährt hat (Tabelle 5, CLD), ermöglicht die Abschätzung des Unterschieds von $\langle k_t \rangle$ (CI) und $\langle k_t \rangle$ (SP-PLP-NIR).⁹³ Da die mittleren Kettenlängen der Makroradikale im CI- und SP-PLP-NIR-Experiment im Langkettenbereich des *composite models* liegen, wird zur Abschätzung ein typischer Wert für den Exponenten des Langkettenbereichs, $\alpha_1 = 0,16$, gewählt.^{26,147,155,115} Dieser führt dazu, dass eine um etwa zwei Größenordnungen größere mittlere Kettenlänge des Makroradikals im Verlauf des CI- im Vergleich zum SP-PLP-NIR-Experiment, einen um den Faktor zwei kleineren mittleren Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung zur Folge hat: $\langle k_t \rangle$ (SP-PLP-NIR) = $2 \cdot \langle k_t \rangle$ (CI).

Tabelle 3. Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation und der Terminierung,^a die sich aus der Kombination der gekoppelten Parameter des SP-PLP-NIR- und des CI-Experiments ergeben. Die Extrapolation der SP-PLP-NIR-Daten von 500 bar auf 1 bar erfolgte mit einem Aktivierungsvolumen von $\Delta V^\ddagger = 3,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, das sich aus der Druckabhängigkeit von $\langle k_t \rangle / k_p$ ergibt (Abbildung 97 im Anhang). Die Kettenlängenabhängigkeit von k_t wurde explizit berücksichtigt, wobei $\alpha_1 = 0,16$ ^{26,147,155,115} und ein Größenunterschied der mittleren Kettenlänge der Markrodikale im Verlauf des CI- und SP-PLP-NIR-Experiments von zwei Größenordnungen angenommen wurde.

$T / ^\circ\text{C}$	$k_p / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\langle k_t \rangle / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
30	2300 ± 200	$(2,4 \pm 0,2) \times 10^6$
60	3600 ± 500	$(2,7 \pm 0,5) \times 10^6$

^amit Berücksichtigung der Kettenlängenabhängigkeit von k_t

Die Auswertung der experimentellen Daten, die die Ergebnisse in Tabelle 2 ergab, wird nun unter Berücksichtigung der Kettenlängenabhängigkeit von $\langle k_t \rangle$ erneut durchgeführt, was zu den Resultaten in Tabelle 3 führt.

Ein erneuter Vergleich von $\langle k_t \rangle$ und k_p aus der Kombination der gekoppelten Parameter $k_p/\langle k_t \rangle^{0,5}$ und $\langle k_t \rangle/k_p$ aus CI- und SP-PLP-NIR-Experimenten mit den Literaturdaten aus SP-PLP-ESR-Experimenten zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Werte innerhalb der Fehlertoleranz der Messungen. Daraus folgt, dass bei der Kombination von $k_p/\langle k_t \rangle^{0,5}$ und $\langle k_t \rangle/k_p$ die Kettenlängenabhängigkeit von k_t berücksichtigt werden muss, wobei diese jedoch nicht exakt bekannt sein muss, da eine Abschätzung über den typischen Exponenten des Langkettenbereichs, $\alpha_l = 0,16$, ausreicht.^{26,147,155,115} Die Kenntnis der Größenordnungen der mittleren Kettenlängen der Makroradikale im Verlauf des CI- und des SP-PLP-NIR-Experiments ist dabei ebenfalls ausreichend, da die Kettenlängenabhängigkeit im Langkettenbereich nur schwach ausgeprägt ist.

Ob auch die Aktivierungsenergien von $\langle k_t \rangle$ und k_p , die mit Hilfe der Kopplung von CI- und SP-PLP-NIR-Experimenten bestimmt wurden, $E_A(k_p) = 15 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $E_A(\langle k_t \rangle) = 8 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, von der Kettenlängenabhängigkeit von k_t betroffen sind, wird in Kapitel 7.4 mittels Predici[®]-Modellierung überprüft. Weiterhin wird erstmals k_p als Funktion der Temperatur durch Anpassung der experimentellen Monomerumsatz-Zeit-Verläufe ermittelt.

7.3 Modellentwicklung

Das zur Simulation von TMAEMA Polymerisationen verwendete kinetische Schema ist in Tabelle 4 zusammengefasst. Es entspricht dem der konventionellen radikalischen Polymerisation, das bereits erfolgreich zur Modellierung von nicht-ionisierter Methacrylsäure verwendet wurde.¹⁵⁰ Da es im untersuchten Temperaturbereich keine Anzeichen für Depropagation gab, wird dieser Reaktionsschritt vernachlässigt. Die zugehörigen Geschwindigkeitskoeffizienten sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten für den Zerfall der beiden Initiatoren, k_d , und deren Effizienz, f , wurden der Literatur entnommen.^{154,153,151,152}

Die zur Modellierung verwendete Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung von $1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEMA in wässriger Phase wurde der Literatur entnommen.¹¹⁵ Zur Beschreibung der Kettenlängenabhängigkeit der Terminierung wird das von Smith, Russell und Heutz postulierte *composite model* verwendet.⁹³ Dabei

ist $k_t(1,1)$ der Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung zweier Radikale der Kettenlänge eins, α_s der Exponent für die Kettenlängenabhängigkeit im Bereich kurzer Ketten und α_l der Exponent für den Langkettenbereich. Der Übergang vom Kurz- in den Langkettenbereich erfolgt bei der *crossover*-Kettenlänge i_c . Die entsprechenden Gleichungen sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 4. Reaktionsschema für die Modellierung der radikalischen Polymerisation von TMAEMA. I ist ein Initiatormolekül, R_i^\bullet das wachsende Radikal, M das Monomer und P das Polymer.

Kinetisches Schema	
Initiatorzerfall	$I \xrightarrow{k_d} 2f \cdot R_0^\bullet$
Kettenstart	$R_0^\bullet + M \xrightarrow{k_i} R_1^\bullet$
Propagation	$R_i^\bullet + M \xrightarrow{k_p} R_{i+1}^\bullet$
Terminierung	Kombination $R_i^\bullet + R_j^\bullet \xrightarrow{k_c} P_{i+j}$
	Disproportionierung $R_i^\bullet + R_j^\bullet \xrightarrow{k_{td}} P_i + P_j$
Transfer zum Monomer	$R_i^\bullet + M \xrightarrow{k_{tr,M}} P_i + R_1^\bullet$

Die Dispersitäten der Molmassenverteilungen in Abbildung 43B von 1,5 legen nahe, dass die Terminierung ausschließlich über den Reaktionsschritt der Kombination verläuft.

Analog zur Vorgehensweise in der Literatur wurde angenommen, dass sich der Geschwindigkeitskoeffizient des Transfers zum Monomer wie der Geschwindigkeitskoeffizient der Propagation ändert.^{151,156} Daher wird k_{tr} über die Transferkonstante $C_{tr} = 1 \times 10^{-5}$ an k_p gekoppelt.

Tabelle 5. Gleichungen und Geschwindigkeitskoeffizienten zur Modellierung der radikalischen Polymerisation von $1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEMA in wässriger Lösung im Temperaturbereich zwischen 30 und 70 °C.

Reaktionsschritt		Geschwindigkeitskoeffizient	Lit
Initiatorzerfall	VA-086	$k_d / \text{s}^{-1} = 1,24 \times 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{14770}{T/\text{K}}\right)$ $f = 0,36$	153,151, 152
	VA-044	$k_d / \text{s}^{-1} = 1,51 \times 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{13079}{T/\text{K}}\right)$ $f = 0,36$	154,151, 152
Kettenstart		$k_i / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 1,0 \times 10^7$	
Propagation		$k_p^s / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} =$ $9,51 \times 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{1867}{T/\text{K}}\right)$	
Terminierung		$k_t (1,1) / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} =$ $4,80 \times 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{1227\text{K}}{T/\text{K}}\right)$	93,115
	CLD	$\alpha_s = 0,62$	93,115
		$\alpha_1 = 0,18$	93,115
		$i_c = 45$	93,115
		$k_t(i,i) = k_t(1,1) \cdot (i^{-\alpha_s}) \quad i < i_c$ $k_t(i,i) = k_t(1,1) \cdot (i_c^{-\alpha_s + \alpha_1}) \cdot (i^{-\alpha_1}) \quad i > i_c$	93
	Kettenlängen- gemittelt	$\langle k_t \rangle = k_t(i,i) \left(\langle i \rangle = \frac{M_n}{M_{\text{NaMAA}}} \right)$	
	Kombination	$k_{t,c} = k_t(i,i)$	
Disproportionierung	$k_{t,d} = 0$		
Transfer	Monomer	$C_{tr} = 1 \times 10^{-4}$	151,156

7.4 Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von k_p für TMAEMA aus chemisch initiierten Experimenten und Predici®-Modellierung

Um zu prüfen, ob auch die aus der Kopplung von CI- und SP-PLP-NIR-Experimenten bestimmten Aktivierungsenergien für $\langle k_t \rangle$ und k_p von der Kettenlängenabhängigkeit von k_t beeinflusst werden, wird im Folgenden die Temperaturabhängigkeit von k_p von 1,2 mol·L⁻¹ TMAEMA in wässriger Lösung durch Anpassung der experimentellen Umsatz-Zeit-Verläufe aus Abbildung 38 mittels des zuvor beschriebenen Predici®-Modells bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit von k_p von TMAEMA wird hierbei erstmals untersucht.

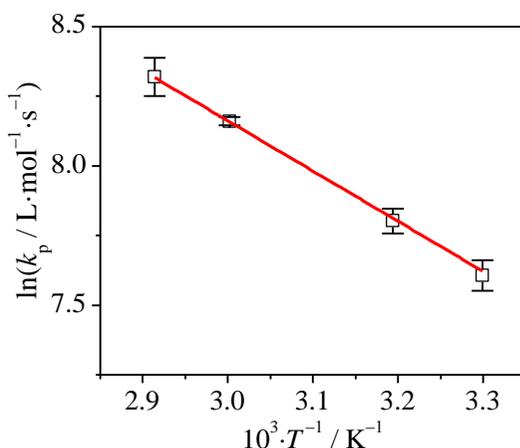


Abbildung 44. Arrhenius-Auftragung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation für die radikalische Polymerisation von 1,2 mol·L⁻¹ TMAEMA in wässriger Lösung. Die Aktivierungsenergie beträgt $E_A = 15,5 \pm 1,0$ kJ·mol⁻¹ und der präexponentielle Faktor $A = (7,9 \pm 0,5) \times 10^5$ L·mol⁻¹·s⁻¹.

Zur Anpassung wurde die literaturbekannte Kettenlängenabhängigkeit von k_t von 1,2 mol·L⁻¹ TMAEMA in wässriger Lösung berücksichtigt.¹¹⁵ Die Bestimmung von k_p erfolgte durch Anpassung gemäß der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, wodurch der bestmögliche Fit der experimentellen Daten durch Variation von k_p ermittelt wurde. Der Vergleich der experimentellen und simulierten Umsatz-Zeit-Verläufe bei allen

Temperaturen, sowie der Vergleich der experimentellen und simulierten Molmassenverteilungen des resultierenden Polymers bei 30 und 60 °C, sind im Anhang in den Abbildung 98 und 99 dargestellt. Die resultierenden k_p -Werte sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 44 zusammengefasst.

Tabelle 6. Arrhenius-Parameter und Absolutwerte bei 60 °C des Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation für 1,2 mol·L⁻¹ TMAEMA in wässriger Lösung. Die Arrhenius-Parameter stammen aus Experimenten im Temperaturintervall 30 bis 60 °C.

	E_A / kJ·mol ⁻¹	A / L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	$k_p(60\text{ °C})$ / L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹
CI + SP-PLP-NIR	15 ± 2	(8 ± 2) × 10 ⁵	3600 ± 500
CI + Predici [®] + SP-PLP-EPR ¹¹⁵	15 ± 1	(7,9 ± 0,5) × 10 ⁵	3500 ± 300
k_p aus SP-PLP-EPR ¹⁷			3500 ± 300

Die Aktivierungsenergie von k_p in Tabelle 6 (aus CI in Verbindung mit $k_t(1,1)$ aus SP-PLP-EPR und Predici[®]-Modellierung) für 1,2 mol·L⁻¹ TMAEMA in wässriger Lösung, die sich aus der linearen Regression der Daten in Abbildung 44 ergibt, stimmt ausgezeichnet mit der Aktivierungsenergie überein, die durch die Kombination von Daten aus chemischer initiierten und SP-PLP-NIR-Experimenten bestimmt wurde.

Die k_p -Werte bei 60 °C aus der Kombination von CI mit SP-PLP-NIR sowie aus der Verknüpfung von CI mit $k_t(1,1)$ aus SP-PLP-EPR und Predici[®]-Modellierung geben den mit der SP-PLP-ESR-Methode bestimmten Literaturwert von k_p exzellent wieder.¹⁷

Tabelle 7 zeigt, dass die Aktivierungsenergie des gemittelten Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung für 1,2 mol·L⁻¹ TMAEMA in wässriger Lösung, ermittelt aus der Kombination von CI + SP-PLP-NIR mit der Aktivierungsenergie, die für $k_t(1,1)$ mittels SP-PLP-ESR gefunden wurde, im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmt.

Die Daten in Tabelle 6 und Tabelle 7 weisen darauf hin, dass die Aktivierungsenergien von $\langle k_t \rangle$ und k_p ohne Berücksichtigung der

Kettenlängenabhängigkeit aus der Kombination von CI- und SP-PLP-NIR-Experimenten bestimmt werden können.

Tabelle 7. Arrhenius-Parameter des gemittelten Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung und des Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung zweier Radikale mit der Kettenlänge eins für $1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEMA in wässriger Lösung im Temperaturintervall von 30 bis $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Außerdem ist der Absolutwert von $\langle k_t \rangle$ bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ angegeben.

	E_A / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	A / $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$\langle k_t \rangle (60 \text{ }^\circ\text{C})$ / $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$\langle k_t \rangle$ aus CI + SP-PLP-NIR	8 ± 2	$(5 \pm 2) \times 10^7$ ^a	$(2,7 \pm 0,4) \times 10^6$
CI + $k_t(1,1)$ aus SP-PLP-EPR ¹¹⁵	10	$4,8 \times 10^8$ ^b	$2,7 \times 10^6$

^a Präexponentieller Faktor von $\langle k_t \rangle$
^b Präexponentieller Faktor von $k_t(1,1)$

Die Arrhenius-Parameter der Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation werden in Tabelle 8 mit den Arrhenius-Parametern von literaturbekannten wasserlöslichen nicht-ionischen (PEGMA und MAA)^{14,34,53,157} und ionischen (NaMAA) Monomeren verglichen.

Sowohl die Aktivierungsenergie als auch der präexponentielle Faktor von TMAEMA sind im Vergleich zum nicht-ionischen wasserlöslichen PEGMA, also einem Methacrylat-Monomer mit einer langen Seitenketten, bestehend aus sieben bis acht Ethylenglykoleinheiten, um $6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für $E_A(k_p)$ und etwa den Faktor 8 für $A(k_p)$ kleiner, was auf die ionischen Funktionalität in der Seitengruppe des TMAEMA zurückzuführen ist. Diese schränkt die freie Drehbarkeit der für den Übergangszustand der Wachstumsreaktion relevanten Bindungen ein, wodurch der präexponentielle Faktor reduziert wird.^{58,158}

Der Vergleich von MAA und NaMAA zeigt, dass die Aktivierungsenergie von ionischen Monomeren im Vergleich mit ihrer nicht-ionischen Form reduziert ist. Eine mögliche Erklärung dieses Effekts könnte die Polarität des Polymerisationsmediums bieten, die durch die Zugabe des salzartigen Monomers stark steigt.¹⁴ Dies könnte auch bei TMAEMA zutreffen, dessen

Aktivierungsenergie mit $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ im Vergleich zu $21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei PEGMA signifikant kleiner ist.

Tabelle 8. Arrhenius-Parameter des Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation für verschiedene wasserlösliche ionische und nicht-ionische Monomere.

	E_A / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	A / $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$k_p(60^\circ\text{C})$ / $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
PEGMA ($1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ¹⁵⁷	21	$6,3 \times 10^6$	3200
MAA ($1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ^{14,34,53}	15	$1,3 \times 10^6$	5800
NaMAA ($1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	11,8	$4,3 \times 10^4$	610
TMAEMA ($1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	15 ± 1	$(7,9 \pm 0,5) \times 10^5$	3500

Die Ähnlichkeit der Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren, somit auch der Absolutwerte von MAA und TMAEMA ist sicher zufällig, da die Werte für die Aktivierungsenergie und den präexponentiellen Faktor von MAA im Vergleich zu denen anderer wasserlöslicher nicht-ionischer Monomere besonders gering sind.

7.5 Fazit

Die Monomerumsatz-Zeit-Verläufe chemisch initiiertes radikalischer Polymerisationen von $1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEMA in D_2O wurden zwischen 30 und 70°C mittels NIR-Spektroskopie gemessen. Zusätzlich wurden SP-PLP-NIR-Experimente durchgeführt.

Die Temperaturabhängigkeit von k_p für $1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEMA in wässriger Phase wurde durch die Kombination von CI- und SP-PLP-NIR-Experimenten, sowie durch die Anpassung von Umsatz-Zeit-Verläufen mittels Predici®-Modellierung unter Verwendung der bekannten kettenlängenabhängigen Terminierung,¹¹⁵ erstmals bestimmt.

Der Vergleich verschiedener Messstrategien erlaubt es, die Vorgehensweisen hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit und Nützlichkeit bei der Untersuchung ionischer Monomere zu optimieren:

Die SP–PLP–ESR-Methode ermöglicht die Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung für die radikalische Polymerisation von $1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEMA in wässriger Lösung sowie die des Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation.¹⁷ Sie erlaubt somit die Bestimmung der zur Beschreibung der radikalischen TMAEMA-Homopolymerisation relevanten Geschwindigkeitskoeffizienten.

Die Kombination aus SP–PLP–ESR, CI und Predici[®]-Modellierung kann dazu genutzt werden, k_p für ionische Monomere zu bestimmen, bei denen die PLP–SEC-Methode (siehe Kapitel 5) nicht anwendbar ist oder an ihre Grenzen stößt. Auch die Kombination von SP–PLP–ESR und SP–PLP–NIR kann zur Bestimmung von k_p eingesetzt werden, wenn die mittlere Kettenlänge des Makroradikals im Verlauf des SP–PLP–NIR-Experiments bekannt ist oder in guter Näherung abgeschätzt werden kann.

Für Bedingungen, unter denen das SP–PLP–ESR-Experiment nicht genutzt werden kann, z.B. bei hohem Druck oder in stark polaren Monomeren bzw. Monomerlösungen, ermöglicht die Kombination von SP–PLP–NIR- und CI-Experimenten die Bestimmung von k_p und $\langle k_t \rangle$ aus den gekoppelten Parametern $\langle k_t \rangle / k_p$ und $k_p / \langle k_t \rangle^{0,5}$, unter der Bedingung, dass die mittleren Kettenlängen der Makroradikale im Verlauf des CI- und des SP–PLP–NIR-Experiments bekannt sind oder abgeschätzt werden können. Dies ist jedoch schwierig, wenn Radikale eine *backbiting*-Reaktion eingehen und die damit auftretende Kinetik von MCRs Einfluss nimmt.

8. Modellierung von TMAEA-Homopolymerisationen

8.1. Einleitung

In diesem Kapitel wird ein auf Literaturdaten basierendes Predici[®]-Modell für die radikalische Polymerisation von Trimethylaminoethylacrylat (TMAEA) in wässriger Lösung entwickelt, um zu überprüfen, ob die Modellierung von experimentellen Umsatz-Zeit-Verläufen und mittleren Molmassen des resultierenden Polymers für ein ionisches Monomer mit vorhandener MCR-Kinetik bei Kenntnis aller Geschwindigkeitskoeffizienten möglich ist.

Weiterhin wird die Propagations- und Terminierungskinetik von TMAEA mittels SP-PLP-NIR untersucht.

8.2. Modellentwicklung

Das zur Modellierung von TMAEA-Homopolymerisationen verwendete kinetische Schema ist in Tabelle 9 zusammengefasst. Es entspricht dem Reaktionsschema der konventionellen radikalischen Polymerisation, wobei jedoch *backbiting* und die daraus resultierende MCR-Kinetik explizit berücksichtigt werden. Ein ähnliches Modell wurde bereits erfolgreich zur Modellierung von Acrylsäure-Homopolymerisationen in wässriger Lösung verwendet.¹⁵¹

Der Initiator I zerfällt mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_d und der Effizienz f zu zwei Primärradikalen R_0^{\bullet} . Der Additionsschritt eines Monomermoleküls generiert das Startradikal SPR_1^{\bullet} mit der Kettenlänge

eins. Das Wachstum von SPR_i^\bullet verläuft mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_p^s . Homoterminierung zwischen zwei SPRs erfolgt entweder über Disproportionierung, k_{td}^{ss} , oder Kombination, k_{tc}^{ss} . *Backbiting* transferiert das Kettenendradikal, SPR, in ein MCR, mit der radikalischen Funktion an einem C-Atom in der Kette. Dieses MCR wächst mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_p^t , wobei wieder ein SPR entsteht, oder terminiert mit einem SPR entweder über Disproportionierung, k_{td}^{st} , oder Kombination, k_{tc}^{st} . MCR-MCR-Homoterminierung kann vernachlässigt werden.¹¹⁵ Der Transfer der radikalischen Funktion zum Monomer wird über die Transferkonstante C_{tr} erfasst. Die zur Modellierung verwendeten Gleichungen und Geschwindigkeitskoeffizienten sind Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 9. Elementarreaktionen, die zur Modellierung der radikalischen Polymerisation von TMAEA verwendet wurden. I ist ein Initiatormolekül, SPR_i^\bullet ein wachsendes Radikal mit der Radikalfunktionalität am Ende der Kette, MCR_i^\bullet ein wachsendes MCR mit der Radikalfunktionalität inmitten der Kette, M das Monomer und P das Polymer.

Kinetisches Schema		
Initiatorzerfall		$I \xrightarrow{k_d} 2 \cdot f \cdot R_0^\bullet$
Kettenstart		$R_0^\bullet + M \xrightarrow{k_i} R_1^\bullet$
Propagation der SPRs		$\text{SPR}_i^\bullet + M \xrightarrow{k_p} \text{SPR}_{i+1}^\bullet$
SPR-SPR-Homoterminierung	Kombination	$\text{SPR}_i^\bullet + \text{SPR}_j^\bullet \xrightarrow{k_c} P_{i+j}$
	Disproportionierung	$\text{SPR}_i^\bullet + \text{SPR}_j^\bullet \xrightarrow{k_{td}} P_i + P_j$
Backbiting		$\text{SPR}_i^\bullet \xrightarrow{k_{bb}} \text{MCR}_i^\bullet$
Propagation der MCRs		$\text{MCR}_i^\bullet + M \xrightarrow{k_p} \text{SPR}_{i+1}^\bullet$
SPR-MCR-Kreuzterminierung	Kombination	$\text{SPR}_i^\bullet + \text{MCR}_j^\bullet \xrightarrow{k_c} P_{i+j}$
	Disproportionierung	$\text{SPR}_i^\bullet + \text{MCR}_j^\bullet \xrightarrow{k_{td}} P_i + P_j$
Transfer zum Monomer	SPR	$\text{SPR}_i^\bullet + M \xrightarrow{C_{tr} \cdot k_p^s} P_i + \text{SPR}_1^\bullet$
	MCR	$\text{MCR}_i^\bullet + M \xrightarrow{C_{tr} \cdot k_p^t} P_i + \text{SPR}_1^\bullet$

Als Initiator wurde entweder VA-044, für $T \leq 30^\circ\text{C}$, oder VA-086, für $T > 30^\circ\text{C}$, verwendet. Die Halbwertszeiten von VA-044 bei 44°C und von VA-086 bei 87°C betragen jeweils 10 Stunden.^{154,153} Durch den langsamen Initiatorzerfall wird gewährleistet, dass die generierte Radikalkonzentration über den Zeitraum der Polymerisation nahezu konstant bleibt und die Polymerisation nicht zu schnell und somit isotherm verläuft. Die

Initiatoreffizienz von 0,38 für VA-044 und VA-086 wurde bereits erfolgreich zur Modellierung von nicht-ionischen¹⁵¹ und ionischen¹⁴⁹ Monomeren in wässriger Lösung verwendet.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation der SPRs, k_p^s , der MCRs, k_p^t , der Geschwindigkeitskoeffizient des *backbitings*, k_{bb} , und die Geschwindigkeitskoeffizienten der SPR-SPR-Homoterminierung, $k_t^{ss}(1,1)$, und der MCR-MCR-Kreuzterminierung, $k_t^{st}(1,1)$, wurden der Literatur entnommen.¹¹⁵ Die Kettenlängenabhängigkeit der Terminierung wird analog zu TMAEMA (Kapitel 7) mit dem *composite model* beschrieben. Die entsprechenden Parameter und Gleichungen wurden der Literatur entnommen.^{93,115}

Die Modellierung von experimentellen Daten für nicht-ionisierte AA in Wasser hat gezeigt, dass sich die Nutzung von 95% Kombination und 5% Disproportionierung für die SPR-SPR-Homoterminierung und die Nutzung von 40% Kombination und 60% Disproportionierung für die SPR-MCR-Kreuzterminierung sehr gut eignet, um den Terminierungsmechanismus von nicht-ionisierter AA zu beschreiben.^{149,151,156} Aus diesem Grund werden für TMAEA die gleichen Anteile am Terminierungsmechanismus gewählt.

Analog zur Vorgehensweise in der Literatur wird der Geschwindigkeitskoeffizient des Transfers zum Monomer der SPRs, $k_{tr,M}^s$, und der MCRs, $k_{tr,M}^t$, über die Transferkonstante $C_{tr} = 1 \times 10^{-4}$ an die jeweiligen k_p -Werte gekoppelt.^{151,156}

Tabelle 10. Gleichungen und Geschwindigkeitskoeffizienten, die zur Modellierung der radikalischen Polymerisation von $1,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TMAEA in wässriger Lösung im Temperaturbereich zwischen 20 und $84 \text{ }^\circ\text{C}$ verwendet wurden.

Reaktionsschritt		Geschwindigkeitskoeffizient	Lit.
Initiatorzerfall	VA-086	$k_d / \text{s}^{-1} = 1,24 \times 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{14770}{T/\text{K}}\right)$ $f = 0,36$	153,151,1 52
	VA-044	$k_d / \text{s}^{-1} = 1,51 \times 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{13079}{T/\text{K}}\right)$ $f = 0,36$	154,151,1 52
Kettenstart		$k_i / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 1,0 \times 10^7$	
Propagation	SPR	$k_p^s / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 3,8 \times 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{1407}{T/\text{K}}\right)$	115
	MCR	$k_p^t / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 6,8 \times 10^4 \cdot \exp\left(-\frac{3127}{T/\text{K}}\right)$	115
Backbiting		$k_{bb} / \text{s}^{-1} = 7,1 \times 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{5846}{T/\text{K}}\right)$	115
SPR-SPR-Homoterminierung		$k_t^{ss} (1,1) / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} =$ $2,6 \times 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{998,3 \text{ K}}{T/\text{K}}\right)$	115
	CLD	$\alpha_s^{ss} = 0,62$	115
		$\alpha_1^{ss} = 0,18$	115
		$i_c^{ss} = 45$	115
		$k_t^{ss} (i, i) = k_t^{ss} (1,1) \cdot (i^{-\alpha_s^{ss}})$ $i < i_c^{ss}$ $k_t^{ss} (i, i) = k_t^{ss} (1,1) \cdot (i_c^{-\alpha_s^{ss} + \alpha_1^{ss}}) \cdot (i^{-\alpha_1^{ss}})$ $i > i_c^{ss}$	93,115
	Kombination	$k_{tc}^{ss} = k_t^{ss} (i, i) \cdot (1 - 0,05)$	
Disp.	$k_{td}^{ss} = k_t^{ss} (i, i) \cdot 0,05$		
SPR-MCR-Kreuzterminierung		$k_t^{st} (1,1) / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} =$ $3,8 \times 10^7 \cdot \exp\left(-\frac{998,3 \text{ K}}{T/\text{K}}\right)$	115
	CLD	$\alpha_s^{st} = 0,62$	115
		$\alpha_1^{st} = 0,18$	115
		$i_c^{st} = 45$	115
		$k_t^{st} (i, i) = k_t^{st} (1,1) \cdot (i^{-\alpha_s^{st}})$ $i < i_c^{st}$ $k_t^{st} (i, i) = k_t^{st} (1,1) \cdot (i_c^{-\alpha_s^{st} + \alpha_1^{st}}) \cdot (i^{-\alpha_1^{st}})$ $i > i_c^{st}$	93
	Kombination	$k_{tc}^{st} = k_t^{st} (i, i) \cdot (1 - 0,6)$	
Disp.	$k_{td}^{st} = k_t^{st} (i, i) \cdot 0,6$		
Transfer	Monomer	$C_{tr} = 1 \times 10^{-4}$	151,156

8.3. Modellierung von Umsatz-Zeit-Verläufen und mittleren Molmassen für Polymerisationen von TMAEA

Im Folgenden wird das Potential des in Kapitel 8.2 entwickelten Modells, experimentelle Umsatz-Zeit-Verläufe und mittlere Molmassen des resultierenden Polymers der radikalischen Polymerisationen von $1,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEA in wässriger Lösung im Temperaturintervall von 20 bis $84 \text{ }^\circ\text{C}$ wiederzugeben, kritisch überprüft.

Abbildung 45 zeigt beispielhaft einen Monomerumsatz-Zeit-Verlauf der radikalischen Polymerisation von $1,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEA in D_2O bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ VA-086 als thermischen Initiator.

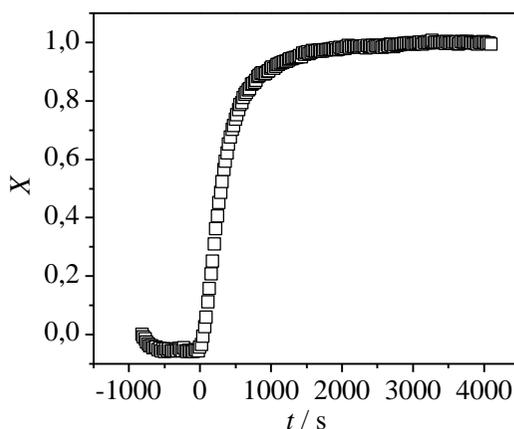


Abbildung 45. Umsatz-Zeit-Verlauf der Polymerisation von $1,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEA in D_2O bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ als thermischen Initiator.

Die Inhibitionsperiode zu Beginn der Polymerisation bei $t < 0$ resultiert aus der sehr großen InhibitorKonzentration von 600 ppm 4-Hydroxyphenol (MEHQ), die dem Monomer vom Hersteller beigemischt wird. Die Abnahme des Umsatzes auf Werte unter null ist ein Artefakt der Auswertung, da sich mit zunehmender Temperatur die Form der NIR-Spektren im Verhältnis zum ersten aufgenommenen Spektrum leicht

verändert (siehe Kapitel 4.9). Der konstante Umsatzbereich vor dem Zeitpunkt, $t = 0$ zeigt jedoch, dass die gewünschte Polymerisationstemperatur erreicht wurde und somit der Umsatz-Zeit-Verlauf nicht durch eine Temperaturrampe verfälscht wird. Im Folgenden wird daher bei allen Umsatz-Zeit Verläufen sowohl der Umsatz als auch der Startzeitpunkt der Polymerisation korrigiert, um die Effekte des Temperaturanstiegs und der Inhibitionsperiode auszugleichen.

Abbildung 46 zeigt experimentelle (Symbole) und simulierte (durchgezogene Linien) Umsatz-Zeit-Verläufe der radikalischen Polymerisationen von $1,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEA in D_2O im Temperaturintervall 20 bis $84 \text{ }^\circ\text{C}$. Zur Modellierung wurde die Konzentration des Initiators um die des Inhibitors korrigiert, da die zu Beginn des Experiments gebildeten Radikale in einer Inhibitionsphase, wie in Abbildung 45 gezeigt, durch die Inhibitor-moleküle abgefangen werden und dadurch die effektive Initiator-konzentration beim korrigierten Startpunkt der Polymerisation reduziert ist.

Wie anhand der Abzissen der Monomerumsatz-Zeit-Verläufe in Abbildung 46 leicht zu erkennen, nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit von TMAEA mit steigender Temperatur stark zu. Dies ist vor allem auf den schnelleren Initiatorzerfall und die daraus resultierende höhere Radikalkonzentration zurückzuführen. Um diesen Effekt zum Teil auszugleichen, wurde die Initiator-konzentration mit steigender Temperatur reduziert, sodass die generierte Radikalkonzentration bei allen Messungen ähnlich hoch war.

Abbildung 47 zeigt experimentelle und simulierte mittlere Molmassen, M_n , des resultierenden Polymers aus radikalischen Polymerisationen von $1,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEA in D_2O im Temperaturintervall zwischen 45 und $84 \text{ }^\circ\text{C}$. Die experimentellen MMDs wurden mittels wässriger SEC in der Gruppe von Igor Lacík am *Polymer Institute of the Slovak Academy of Science* in Bratislava gemessen.

M_n sinkt mit steigender Temperatur, da die Radikalkonzentration in der Polymerisationslösung aufgrund des schnelleren Initiatorzerfalls bei höheren Temperaturen zunimmt. Dies hat eine größere Terminierungsrate und somit eine kleinere Molmassen zur Folge.

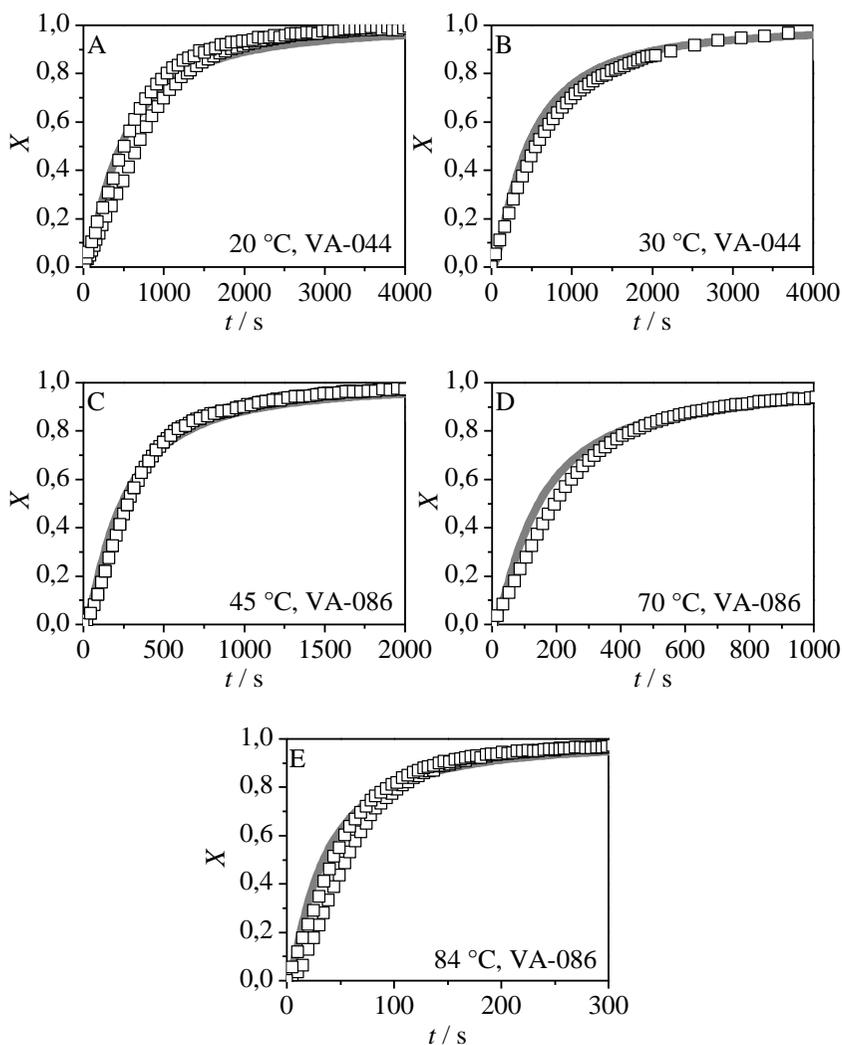


Abbildung 46. Monomerumsatz-Zeit-Verläufe der radikalischen Polymerisationen von $1,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEA in D_2O im Temperaturintervall zwischen 20 und $84 \text{ }^\circ\text{C}$ (Symbole). (A) $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $15,6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ VA-044. (B) $30 \text{ }^\circ\text{C}$, $4,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ VA-044. (C) $45 \text{ }^\circ\text{C}$, $2,9 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ VA-086. (D) $70 \text{ }^\circ\text{C}$, $1,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ VA-086. (E) $84 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ VA-086. Die durchgezogenen Linien stellen modellierte Umsatz-Zeit-Verläufe dar. Die Initiatorkonzentration im Modell wurde um die Inhibitorkonzentration korrigiert.

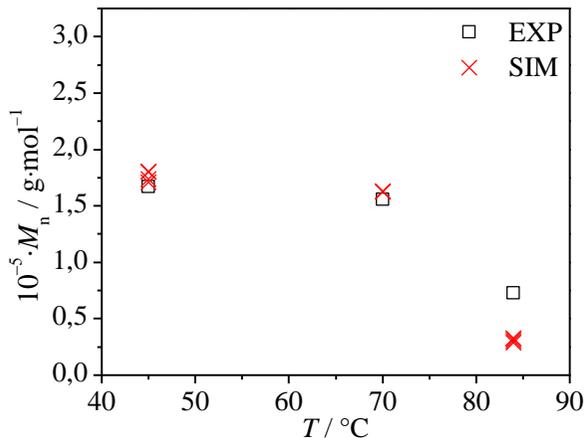


Abbildung 47. Experimentelle (schwarze Quadrate) und simulierte (rote Kreuze) mittlere Molmassen, M_n , des resultierenden Polymers der radikalischen Polymerisationen von $1,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TMAEA in D_2O im Temperaturintervall zwischen 45 und $84 \text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 46 und Abbildung 47 demonstrieren, dass die Modellierung von experimentellen Umsatz-Zeit-Verläufen und mittleren Molmassen der Produkte für radikalische Polymerisationen von $1,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TMAEA in D_2O erfolgreich durchgeführt werden konnte. Predici[®]-Modellierung ermöglicht somit die Untersuchung von ionischen Monomeren mit MCR-Kinetik über einen weiten Temperaturbereich mit verschiedenen Initiatoren und Initiatorkonzentrationen und eignet sich damit ausgezeichnet für die Untersuchung von ionisierter Acrylsäure in wässriger Lösung (Kapitel 10.4).

Die Modellierung der radikalischen Polymerisation von TMAEA zeigt die Bedeutsamkeit der MCR-Kinetik für ionische Monomere. Abbildung 48 zeigt dies exemplarisch anhand von simulierten Verläufen des Anteils der MCR-Radikale im Verhältnis zur Summe aller Radikale, x_{MCR} , gegen den Umsatz, X , für radikalische Polymerisationen von $1,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TMAEA in wässriger Lösung im Temperaturintervall von 20 bis $84 \text{ }^\circ\text{C}$. Selbst bei der niedrigsten untersuchten Temperatur von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt der Anteil der MCRs kurz nach Beginn der Polymerisation bereits bei über 90%. Mit steigender Temperatur, wie anhand von Gleichung (58) zu erkennen, erhöht sich der Anteil der MCRs, da der Geschwindigkeitskoeffizient des *backbitings*, aufgrund der größeren Aktivierungsenergie, $E_A(k_{\text{bb}}) = 48,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, im

Vergleich zu der des Wachstumsschritts der MCRs, $E_A(k_p^t) = 26,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, stärker mit der Temperatur zunimmt.¹¹⁵

$$\frac{c_{\text{MCR}}}{c_{\text{SPR}}} = \frac{k_{\text{bb}}}{k_p^t \cdot c_M + <k_t^{\text{st}}> \cdot c_{\text{SPR}} + k_{\text{tr}}^t \cdot c_M} \approx \frac{k_{\text{bb}}}{k_p^t \cdot c_M} \quad (58)$$

Gleichung (58) resultiert aus dem Geschwindigkeitsgesetz der MCRs unter der Bedingung $dc_{\text{MCR}}/dt = 0$. Transfer zum Monomer und SPR-MCR-Kreuzterminierung können im Verhältnis zum MCR-Wachstum vernachlässigt werden.

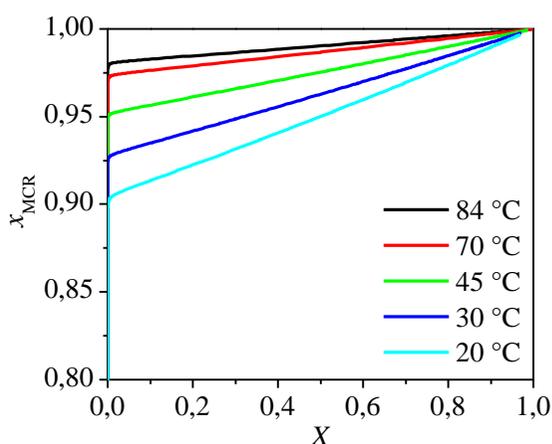


Abbildung 48. Simulierte Verläufe des Anteils der MCR-Radikale im Verhältnis zur Summe aller im System vorhandenen Radikale, x_{MCR} , als Funktion des Umsatzes, X , der radikalischen Polymerisation von $1,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEA in D_2O im Temperaturintervall 20 bis $84 \text{ }^\circ\text{C}$.

Auch mit steigendem Monomerumsatz nimmt der Anteil der MCRs zu, da Monomer verbraucht wird, wodurch sich die Wachstumsgeschwindigkeit der MCRs verringert. Die Bedeutung der MCR-Kinetik von TMAEA resultiert aus einem im Vergleich zu nicht-ionischen Monomeren in wässriger Lösung^{26,27,151} großen k_{bb} bei gleichzeitig kleinem k_p^t .¹¹⁵

Da der Geschwindigkeitskoeffizient der SPR-MCR-Kreuzterminierung um etwa eine Größenordnung kleiner ist als der der SPR-SPR-Homoterminierung, führt der hohe MCR-Anteil zu einer langen Lebensdauer der Radikale. Dadurch gewinnt der Einfluss des Transfers zum

Monomer auf die MMD des resultierenden Polymers an Bedeutung, wodurch, wie in Kapitel 6.5 diskutiert, für TMAEA keine PLP-Strukturen generiert werden können.

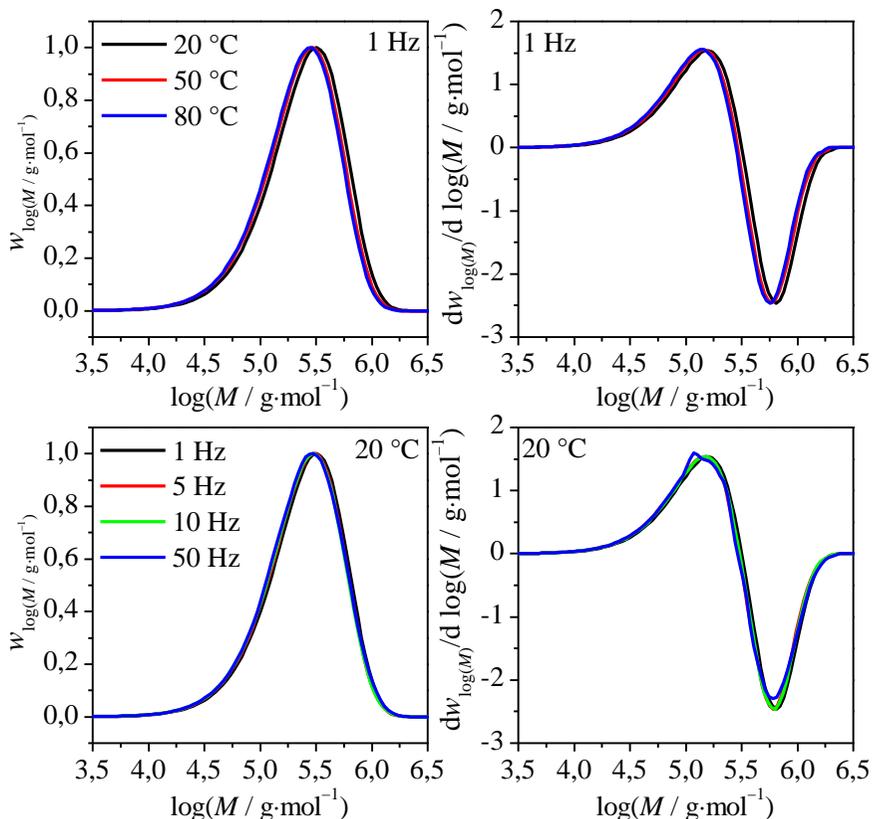


Abbildung 49. Simulierte Molmassenverteilungen (links) und deren erste Ableitungen (rechts) für PLP-SEC-Experimente von $1,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEA in wässriger Lösung im Temperaturintervall 20 bis $80 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Pulsfrequenz von 1 Hz (oben) und von $1,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEA in wässriger Lösung bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Pulsfrequenzen von 1 bis 50 Hz (unten). Die Primärradikalkonzentration betrug $1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pro Puls. Eine Gauss-Verbreiterung wurde nicht berücksichtigt. Das der Simulation zugrunde liegende Modell ist in Kapitel 8.2 beschrieben.

Dies ist beispielhaft anhand von modellierten PLP-Strukturen für PLP-SEC-Experimente von $1,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEA in wässriger Phase im

Temperaturintervall 20 bis 80 °C in Abbildung 49 gezeigt. Die Pulsfrequenz beträgt 1 bis 50 Hz und die Primärradikalkonzentration $1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pro Puls, wobei $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ einer maximalen Radikalkonzentration entspricht, bei der in der Regel sicher und isotherm gearbeitet werden kann.

Die simulierten MMDs in Abbildung 49 und deren erste Ableitungen weisen keine charakteristische PLP-Struktur auf. Das Maximum der MMDs variiert weder mit der Temperatur noch mit der Pulsfrequenz. Beide Effekte sind starke Anzeichen für einen dominierenden Transfer zum Monomer bei der Bildung der MMDs.

8.4 Fazit

Ein Predici[®]-Modell zur Beschreibung der radikalischen Polymerisation von $1,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEA in wässriger Lösung für Temperaturen von 20 bis 84 °C wurde entwickelt. Es ermöglicht die Wiedergabe von Umsatz-Zeit-Verläufen und mittleren Molmassen mit hoher Genauigkeit.

Durch das Modell wird die Bedeutung der MCR-Kinetik für die radikalische Polymerisation von ionischen Monomeren aus der Familie der Acrylate unterstrichen.

9. Kinetik und Modellierung der Homopolymerisation von ionisierter Methacrylsäure

9.1. Einleitung

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Temperatur, der Art und Konzentration der Gegenionen, sowie der Monomerkonzentration auf die Kinetik der radikalischen Polymerisation von vollständig ionisierter Methacrylsäure in Wasser untersucht. Die dabei gefundenen Abhängigkeiten werden in Kapitel 10.3 mit denen der vollständig ionisierten Acrylsäure verglichen.

Weiterhin werden auf Basis aus experimentellen Umsatz-Zeit-Verläufen für chemisch initiierte Polymerisationen und MMDs des resultierenden Polymers die literaturbekannten Geschwindigkeitskoeffizienten von ionisierter MAA in wässriger Lösung mittels Predici[®]-Modellierung kritisch überprüft.

Das hierfür erstellte Predici[®]-Modell wird dazu genutzt, k_p als Funktion der Temperatur, der Monomer- und der Gegenionenkonzentration durch Anpassung von Monomerumsatz-Zeit-Verläufen zu bestimmen.

Anschließend wird die Temperatur- und Umsatzabhängigkeit des gemittelten Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung von ionisierter

MAA, die mit der SP–PLP–NIR-Methode gemessen wurde, analysiert.

9.2. Monomerumsatz-Zeit Verläufe

Abbildung 50 zeigt experimentelle Umsatz-Zeit-Verläufe der Polymerisation von $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Natriummethacrylat (NaMAA) in D_2O zwischen 30 und 65 °C und Abbildung 51 die Daten für 0,6 bis $1,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaMAA in D_2O bei 50 °C. Es wurde V-50 als Initiator mit einer Konzentration von $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ verwendet.

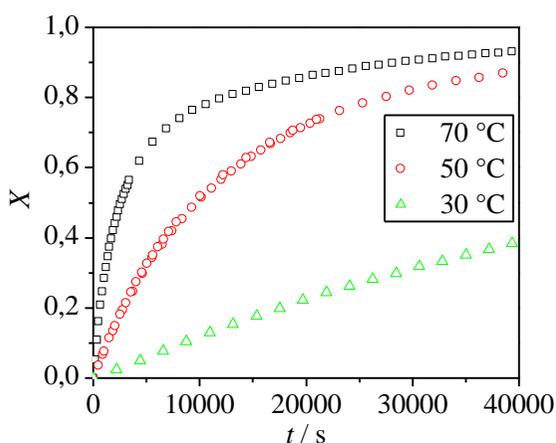


Abbildung 50. Monomerumsatz-Zeit-Verläufe der Polymerisation von $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaMAA in D_2O zwischen 30 und 65 °C. Als Initiator wurde V-50 in einer Konzentration von $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ verwendet. Zur besseren Übersicht wird nur jeder fünfte bis zehnte gemessene Datenpunkt angezeigt.

Wie in Abbildung 50 zu erkennen, nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit von NaMAA mit der Temperatur zu. Da sich die Temperaturabhängigkeiten sowohl von k_p als auch von $k_t(1,1)$ weitestgehend kompensieren,^{14,115} ergibt sich daraus, dass die beobachtete Temperaturabhängigkeit vor allem auf den Initiatorzerfall zurückzuführen ist, der im Fall von V-50 stark mit der Temperatur ansteigt ($E_A(k_d) = 151 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).¹⁵⁹

Die Umsatz-Zeit-Verläufe in Abbildung 51 weisen keine Variation der

Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Monomerkonzentration auf. Da sowohl k_p als auch $k_i(1,1)$ mit c_{MAA}^0 deutlich ansteigen,^{14,115} folgt aus den experimentellen Umsatz-Zeit-Verläufen, dass sich diese Anstiege gegenseitig weitgehend kompensieren.

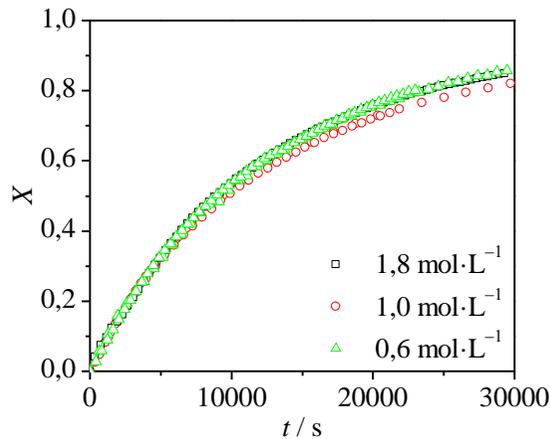


Abbildung 51. Umsatz-Zeit-Verläufe der Polymerisation von 0,6 bis 1,8 mol·L⁻¹ NaMAA in D₂O bei 50 °C. Als Initiator wurde V-50 in einer Konzentration von 12 mmol·L⁻¹ verwendet. Zur besseren Übersicht wird nur jeder fünfte gemessene Datenpunkt angezeigt.

Abbildung 52 zeigt Umsatz-Zeit-Verläufe von 0,6 mol·L⁻¹ nicht-ionisierter MAA ($\alpha = 0$, durchgezogene Linie) und von 0,6 mol·L⁻¹ NaMAA (Symbole) in wässriger Lösung bei 50 °C mit 12 mmol·L⁻¹ V-50 als thermischem Initiator. Die Gegenionenkonzentration wurde durch Zugabe von NaCl sowohl erhöht als auch mittels Maskierungsagenzien wie 15-Krone-5 und 2.2.2-Kryptand verringert. Der Kryptand bietet eine dreidimensionale Abschirmung des Natriumkations und reduziert damit die effektive Natriumionen-Konzentration auf nahe Null (orangene Sterne), wohingegen der Kronenether nur in zwei Raumrichtungen abschirmt und somit die Natriumkationen weniger effizient maskiert, $0 < c_{\text{Na}^+} < 1$ (blaue Rauten). Die Strukturformeln von 15-Krone-5 und 2.2.2-Kryptand sind in Abbildung 52 gezeigt.

Es ist bekannt, dass die Neutralisation von MAA bis hin zur vollständigen Ionisation k_p stark reduziert.¹⁴ Dies führt zu der erheblichen Verringerung der Polymerisationsgeschwindigkeit zwischen nicht-ionisierter MAA (durchgezogene Linie) und NaMAA im Verhältnis $c_{\text{Na}^+}:c_{\text{AA}^-} = 1:1$ (grüne Dreiecke).

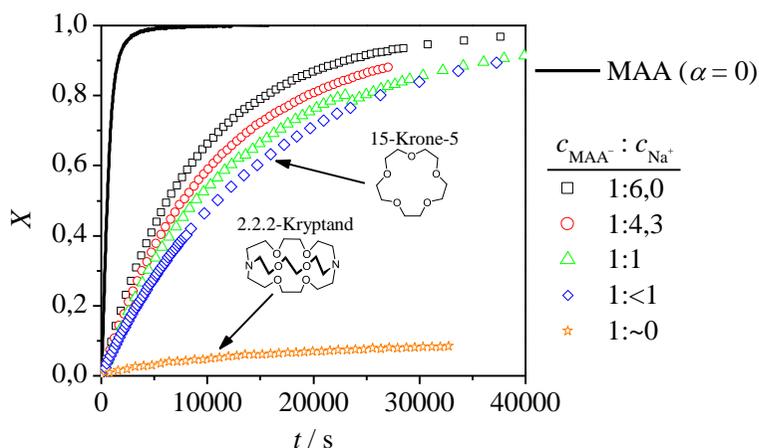


Abbildung 52. Monomerumsatz-Zeit-Verläufe der Polymerisation von $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaMAA in wässriger Lösung bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator. Die Gegenionenkonzentration wurde durch Zugabe von NaCl oder mittels Maskierungsagenzien wie 15-Krone-5 und 2.2.2-Kryptand zwischen „0“ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $3,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ variiert.

Wie in Abbildung 52 gezeigt, führt die Erhöhung der Natriumionenkonzentration zu einer Beschleunigung der Polymerisationsgeschwindigkeit. Das Maskieren der Natriumionen durch 15-Krone-5 bzw. 2.2.2-Kryptand zeigt den entgegengesetzten Trend. Um diese Effekte quantitativ zu beschreiben, wird aus den Umsatz-Zeit-Verläufen der gekoppelte Parameter $k_p/\langle k_t \rangle^{0,5}$ bestimmt, der sich unter Annahme einer quasistationären Radikalkonzentration nach Gleichung (32) berechnet.

Abbildung 53 zeigt, dass der gekoppelte Parameter $k_p/\langle k_t \rangle^{0,5}$ im Bereich der relativen Konzentration $1 \leq c_{\text{Na}^+}/c_{\text{MAA}^-} \leq 6$ mit zunehmender Natriumkonzentration leicht ansteigt. Ein 6-facher Natriumüberschuss führt dabei zu einem Anstieg von $k_p/\langle k_t \rangle^{0,5}$ von 37%.

Die präexponentiellen Faktoren sowohl von $k_t(1,1)$ als auch von k_p steigen mit der Monomerkonzentration und somit auch mit der Gegenionenkonzentration an.^{14,115} Da sich $k_p/\langle k_t \rangle^{0,5}$ jedoch kaum ändert, folgt daraus, dass sich die Anstiege von k_p und $\langle k_t \rangle^{0,5}$ nahezu kompensieren. k_p scheint allerdings im Vergleich zu $\langle k_t \rangle^{0,5}$ geringfügig stärker zuzunehmen, was zu dem leichten Anstieg des gekoppelten Parameters führt.

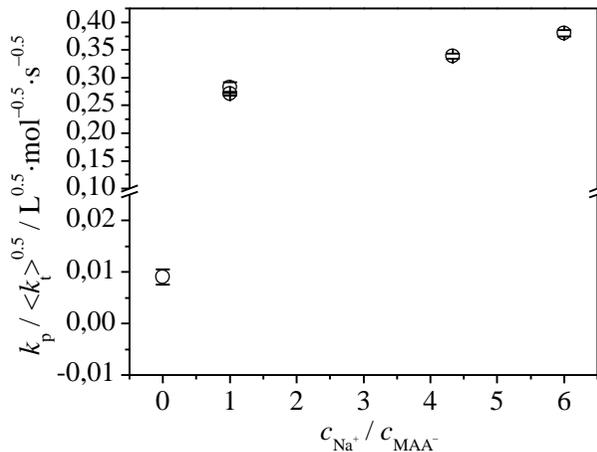


Abbildung 53. $k_p/\langle k_t \rangle^{0,5}$ als Funktion des Verhältnis^e von Natriumionenkonzentration zu Monomerkonzentration, c_{Na^+}/c_{MAA^-} , für die radikalische Polymerisation von $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaMAA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator. Die Natriumionenkonzentration wurde durch Zugabe von NaCl und 2.2.2-Kryptand zwischen „0“ (Kryptand) und $3,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (3 M NaCl) variiert. Die Daten der zugehörigen Umsatz-Zeit-Verläufe sind in Abbildung 52 gezeigt.

Ein abweichendes Verhalten von der Linearität ergibt sich nur im Fall kleiner Gegenionenkonzentrationen. Das Maskieren der Gegenionen ($c_{Na^+}/c_{MAA^-} \approx 0$) führt zu einer starken Reduktion des gekoppelten Parameters und folglich auch der Polymerisationsgeschwindigkeit um ca. eine Größenordnung. Zu dieser deutlichen Abnahme könnte die Kettenlängenabhängigkeit von k_t beitragen. Als Hauptursache wird aber der niedrige k_p -Wert im Falle polyanionischer Ketten ohne Gegenion gesehen.³²

Die Polymerisation wird nicht vollständig unterdrückt, da die Abschirmung der Gegenionen durch den Kryptanden nicht zu 100% erfolgt.

Abbildung 54 zeigt Umsatz-Zeit-Verläufe von ionisierter MAA mit Natrium und Rubidium (RbMAA) als Gegenionen. Der Unterschied zwischen den Verläufen beider Monomere liegt innerhalb der Fehlertoleranz der Messung. Die Art des Gegenions hat somit keinen signifikanten Einfluss auf die Polymerisation von ionisierter MAA.

Die im Verlauf dieses Kapitels beschriebenen Effekte werden in Kapitel 10.3 in Zusammenhang mit den Daten für vollständig ionisierte AA diskutiert.

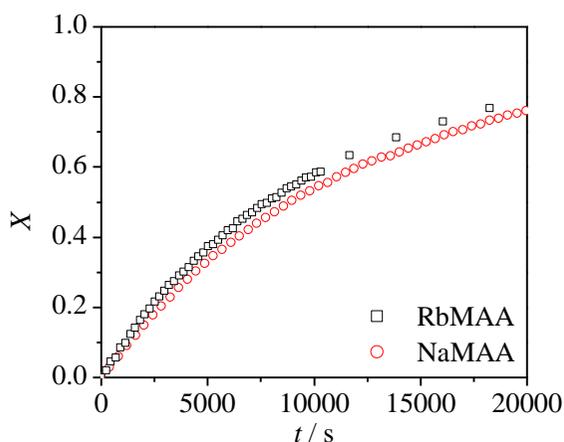


Abbildung 54. Monomerumsatz-Zeit-Verläufe der Polymerisationen von $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaMAA und RbMAA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischem Initiator.

9.3. Modellentwicklung

Die zur Simulation von NaMAA verwendeten Reaktionsschritte sind in Tabelle 11 zusammengefasst und entsprechen dem Reaktionsschema der konventionellen radikalischen Polymerisation, das bereits erfolgreich zur Modellierung von MMA- (Tabelle 20 im Anhang) und TMAEMA-Polymerisationen (Kapitel 7.3) verwendet wurde.¹⁵⁰ Der Initiator I zerfällt mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_d und der Effizienz f zu zwei Primärradikalen R_0^\bullet . Der Additionsschritt eines Monomermoleküls generiert das Startradikal R_1^\bullet mit der Kettenlänge eins. Das Wachstum von R_i^\bullet erfolgt mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_p . Die Terminierung verläuft

entweder über Disproportionierung, k_{td} , oder Kombination, k_{tc} . Der Transfer zum Monomer wird über die Transferkonstante C_{tr} erfasst. Es wird angenommen, dass bei der Übertragung ein Radikal R_1^\bullet entsteht. Die zur Modellierung verwendeten Gleichungen und Geschwindigkeitskoeffizienten können Tabelle 12 entnommen werden.

Tabelle 11. Elementarreaktionen, die zur Modellierung der radikalischen Polymerisation von ionisierter Methacrylsäure verwendet wurden. I ist ein Initiatormolekül, R_i^\bullet ein wachsendes Radikal, M das Monomer und P das Polymer.

Kinetisches Schema		
Initiatorzerfall		$I \xrightarrow{k_d} 2f \cdot R_0^\bullet$
Kettenstart		$R_0^\bullet + M \xrightarrow{k_i} R_1^\bullet$
Propagation		$R_i^\bullet + M \xrightarrow{k_p} R_{i+1}^\bullet$
Terminierung	Kombination	$R_i^\bullet + R_j^\bullet \xrightarrow{k_{tc}} P_{i+j}$
	Disproportionierung	$R_i^\bullet + R_j^\bullet \xrightarrow{k_{td}} P_i + P_j$
Transfer zum Monomer		$R_i^\bullet + M \xrightarrow{k_{tr,M}} P_i + R_1^\bullet$

Der zum Starten der Polymerisation verwendete thermische Initiator ist V-50. Dessen Halbwertszeit beträgt 10 h bei 56 °C und pH = 5,8.¹⁵⁹ Da die Zerfallskinetik von V-50 vom pH-Wert der Polymerisationslösung abhängt, wurde für NaMAA in wässriger Lösung (pH ≈ 9) die literaturbekannte Zerfallskinetik bei pH = 9,5 verwendet.¹⁵⁹ Die Initiatoreffizienz von 0,8 für V-50 wurde bereits zur Modellierung von radikalischen Polymerisationen von nicht-ionischen Monomeren erfolgreich verwendet.¹⁵⁰ Für den strukturell ähnlichen Initiator VA-086 wurde gefunden, dass sich die Ionisation des Monomers nicht auf die Initiatoreffizienz auswirkt.¹⁴⁹ Aus diesem Grund wurde die Initiatoreffizienz von V-50 auch auf das ionische Monomer übertragen.

Die Temperaturabhängigkeiten von k_p bei 0,6 und 2,3 mol·L⁻¹ NaMAA wurden der Literatur entnommen.¹⁴ Die präexponentiellen Faktoren der Literaturwerte für 0,6 und 2,3 mol·L⁻¹ NaMAA in wässriger Lösung wurden mit einem Korrekturfaktor von 0,5 multipliziert, dessen Bedeutung im weiteren Verlauf dieses Kapitels erläutert wird. Die Temperaturabhängigkeit von k_p für 1,0 mol·L⁻¹ NaMAA wurde, wie im

Folgenden dargestellt, durch Anpassung von Umsatz-Zeit-Verläufen mittels Predici[®]-Modellierung bestimmt.

Tabelle 12. Gleichungen und Geschwindigkeitskoeffizienten, die zur Modellierung der radikalischen Polymerisation von 0,6 bis 2,3 mol·L⁻¹ ionisierter MAA in wässriger Lösung im Temperaturbereich zwischen 30 und 80 °C, bei Gegenionenkonzentrationen zwischen 0,6 und 3,6 mol·L⁻¹ mit Na⁺ und Rb⁺ als Gegenionen verwendet wurden.

Reaktionsschritt		Geschwindigkeitskoeffizient	Lit
Initiatorzerfall	V-50	$k_d / s^{-1} = 1,12 \times 10^{19} \cdot \exp\left(-\frac{18130}{T/K}\right)$ $f = 0,8$	150,159
Kettenstart		$k_i / L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot s^{-1} = 1,0 \times 10^7$	
Propagation	2,3 mol·L ^{-1 a}	$k_p^s / L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot s^{-1} = 1,0 \times 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{1491}{T/K}\right)$	14, Kapitel 9.4
	1,0 mol·L ⁻¹	$k_p^s / L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot s^{-1} = 4,3 \times 10^4 \cdot \exp\left(-\frac{1419}{T/K}\right)$	
	0,6 mol·L ^{-1 a}	$k_p^s / L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot s^{-1} = 3,0 \times 10^4 \cdot \exp\left(-\frac{1419}{T/K}\right)$	
Terminierung^b		$k_t(1,1) / L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot s^{-1} =$ $1,97 \times 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{1050K}{T/K}\right)$ $\cdot (-2,1038 + 3,1038 \cdot c_{\text{Na}^+} / 0,6)$	115
	CLD	$\alpha_s = 0,59$	115
		$\alpha_1 = 0,18$	115
		$i_c = 41$	115
		$k_t(i,i) = k_t(1,1) \cdot (i^{-\alpha_s}) \quad i < i_c$ $k_t(i,i) = k_t(1,1) \cdot (i_c^{-\alpha_s + \alpha_1}) \cdot (i^{-\alpha_1}) \quad i > i_c$	93,115
	Kettenlängen-gemittelt	$\langle k_t \rangle = k_t(i,i) \left(\langle i \rangle = \frac{M_n}{M_{\text{NaMAA}}} \right)$	
	Kombination	$k_{t,c} = k_t(i,i) \cdot (1 - 0,05)$	93
Dispropor-tionierung	$k_{t,d} = k_t(i,i) \cdot 0,05$	151,156	
Transfer	Monomer	$C_{tr} = 1 \times 10^{-5}$	151,156

^a Mit dem Faktor 0,5 multiplizierte Literaturwerte aus Referenz 14 (siehe Text).
^b $0,5 \leq c_{\text{Na}^+} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \leq 1,0$, linear extrapoliert auf $1,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (siehe Text).

Die zur Modellierung verwendeten Daten der Terminierungskinetik von NaMAA wurden im Konzentrationsbereich von 0,5 bis 1,0 mol·L⁻¹ der Literatur entnommen und zur Modellierung von 1,8 mol·L⁻¹ NaMAA in wässriger Lösung linear extrapoliert.¹¹⁵ Dabei wird $k_t(1,1)$ nicht mit c_{MAA} , sondern mit c_{Na^+} skaliert, was im späteren Verlauf in Kapitel 9.5 erläutert

wird. Um die Kettenlängenabhängigkeit von $k_t(i,i)$ zu beschreiben, wurde, genauso wie bei TMAEMA (Kapitel 7.3), das *composite model* verwendet.⁹³ Die entsprechenden Gleichungen sind in Tabelle 12 gezeigt.

Die Modellierung von experimentellen Daten für nicht-ionisierte AA in Wasser hat gezeigt, dass sich die Nutzung von 95% Kombination und 5% Disproportionierung sehr gut eignet, um die Gesamtterminierung von Acrylsäure zu beschreiben.¹⁵¹ Aus diesem Grund werden für NaMAA die gleichen Anteile am Terminierungsmechanismus gewählt.

Analog zur Vorgehensweise in der Literatur wurde angenommen, dass sich der Geschwindigkeitskoeffizient des Transfers zum Monomer analog zum Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation ändert.^{151,156} Daher wird k_{tr} über die Transferkonstante $C_{tr} = k_{tr}/k_p = 1 \times 10^{-5}$ an k_p gekoppelt.

9.4 Evaluation der Literaturdaten

Abbildung 55 zeigt am Beispiel der radikalischen Polymerisation von $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaMAA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator den Vergleich zwischen experimenteller und auf der Basis des oben beschriebenen Modells unter Verwendung der Literaturgeschwindigkeitskoeffizienten simulierter Umsatz-Zeit-Kurve.

Erstaunlicherweise ist die Polymerisationsgeschwindigkeit der simulierten Kurve etwa doppelt so groß wie die des experimentellen Verlaufs. Diese Diskrepanz ist systematisch und gilt für einen breiten Temperatur- und Monomerkonzentrationsbereich. Mögliche Ursachen könnten entweder eine zu groß angenommene Initiatoreffizienz, ein zu groß bestimmtes k_p oder ein zu klein bestimmtes $k_t(1,1)$ sein.

Eine Abweichung von $k_t(1,1)$ um den Faktor vier, wie sie zur Korrektur des Unterschieds erforderlich wäre, kann aufgrund der Genauigkeit des SP-PLP-ESR-Experiments ausgeschlossen werden.¹¹⁵ Deshalb wurden f und k_p mittels Simulation überprüft. Dazu wurden Umsatz-Zeit-Verläufe und Molmassenverteilungen simuliert, wobei Korrekturfaktoren von 0,5 für k_p bzw. von 0,25 für f , eingeführt wurden.

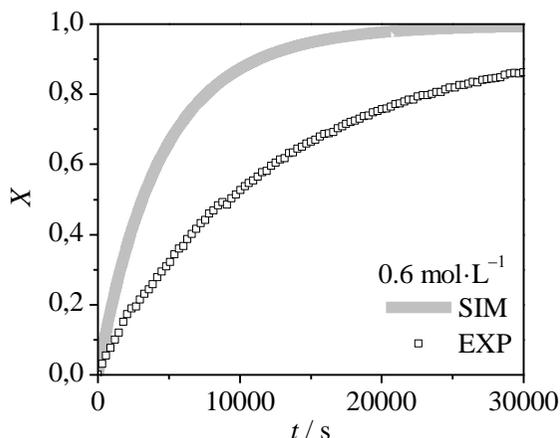


Abbildung 55. Experimentelle (Symbole) und simulierte (Linie) Umsatz-Zeit-Verläufe der radikalischen Polymerisation von $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaMAA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischem Initiator. Die Simulation erfolgte mit Hilfe des in Abschnitt 9.3 vorgestellten Modells, ohne die in Tabelle 12 mit ^a markierte Korrektur der Literaturwerte für k_p zu berücksichtigen.

Abbildung 56 zeigt die Resultate der Simulation im Vergleich zu den experimentellen Daten am Beispiel der Polymerisation von $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaMAA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischem Initiator. Die Reduktion sowohl von f als auch von k_p liefert Umsatz-Zeit-Verläufe (Abbildung 56A), die den experimentellen Verlauf besonders im Umsatzbereich bis 30% gut wiedergeben. Daraus folgt, dass die Kenntnis von Umsatz-Zeit-Verläufen nicht ausreicht, um f oder k_p als Fehlerquelle zu identifizieren. Es bietet sich an, die Molmassenverteilungen in den Vergleich experimenteller und simulierter Daten einzubeziehen. Hierbei ergibt sich, dass die Reduktion von f , aufgrund der kleineren Radikalkonzentration, die Molmassen des resultierenden Polymers (Abbildung 56B) stark überschätzt, wohingegen die Reduktion von k_p eine gute Übereinstimmung von Experiment und Simulation liefert. Dies weist darauf hin, dass die Literaturwerte von k_p aus PLP-SEC-Experimenten systematisch um den Faktor zwei zu groß bestimmt wurden.

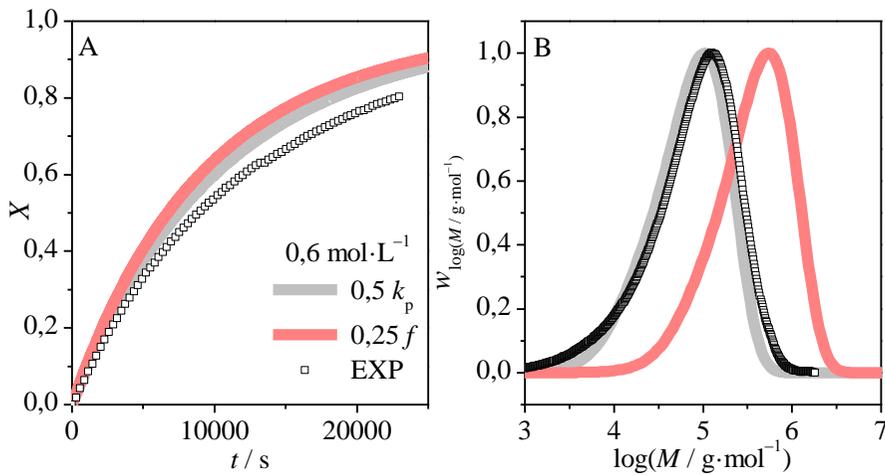


Abbildung 56. (A) Experimentelle (Symbole) und simulierte (Linie) Umsatz-Zeit-Verläufe der radikalischen Polymerisation von $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaMAA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischem Initiator. (B) Experimentelle (Symbole) und simulierte (Linie) Molmassenverteilungen des Polymers, das durch radikalische Polymerisation von $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaMAA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischem Initiator generiert wurde. Die Molmassenverteilung wurde mittels wässriger SEC in der Gruppe von Igor Lacík am *Polymer Institute of the Slovak Academy of Science* in Bratislava gemessen. Die Simulationen erfolgte mit Hilfe des in Abschnitt 9.3 vorgestellten Modells, wobei k_p mit dem Faktor 0,5 oder f mit dem Faktor 0,25 korrigiert wurden.

Die Abweichung von k_p um den Faktor zwei könnte ein Messartefakt sein, das mit dem kleinen Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung von NaMAA zusammenhängt.¹⁸ Wie in Kapitel 6.2 dargestellt, verschiebt sich die PLP-Struktur mit abnehmender Terminierungsrate zum LTRL, wodurch die Intensität des ersten charakteristischen Maximums sinkt, da die Terminierung nicht mehr bevorzugt nach dem nächsten Folgepuls stattfindet. Dadurch erhöht sich die Intensität der Maxima höherer Ordnung und des Hintergrundpolymers, das durch Terminierung oder Transfer zum Monomer während der Polymerisation erzeugt wird. Beides kann dazu führen, dass das erste Maximum verschwindet oder nur schwer beobachtbar ist. Abbildung 57 zeigt experimentelle und simulierte erste Ableitungen von MMDs, die durch PLP-SEC von $2,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaMAA in wässriger Lösung bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Pulsfrequenz von 20 Hz generiert wurden. Die experimentellen Daten wurden in der Gruppe von Igor Lacík am *Polymer*

Institute of the Slovak Academy of Science in Bratislava gemessen.¹⁴ Die Simulation erfolgte mithilfe des in Abschnitt 9.3 vorgestellten Modells. Die Radikalkonzentrationen von nur $1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $5 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pro Puls ergeben sich aus der niedrigen Wasserlöslichkeit des verwendeten organischen Photoinitiators 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (DMPA).

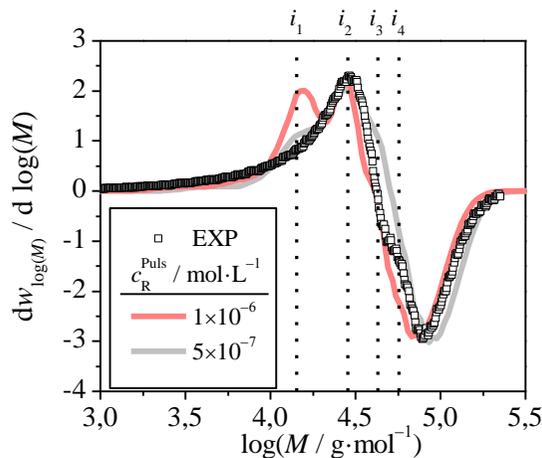


Abbildung 57. Erste Ableitungen von experimentellen und simulierten MMDs für $2,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaMAA in wässriger Lösung bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$, die mit einer Pulsfrequenz von 20 Hz generiert wurden. Die experimentelle Kurve wurde in der Gruppe von Igor Lacík am *Polymer Institute of the Slovak Academy of Science* in Bratislava gemessen und Literaturquelle¹⁴ entnommen. Die simulierten Kurven wurden mithilfe des in Kapitel 9.3 vorgestellten Modells für zwei Radikalkonzentrationen pro Puls, c_R^{Puls} , erstellt. Die simulierten MMDs sind nicht Gauss-verteilt. Die gepunkteten vertikalen Linien zeigen die Positionen der ersten vier charakteristischen Maxima unter Annahme eines k_p -Werts von $1137 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

Vergleicht man die beiden simulierten ersten Ableitungen, so ist zu erkennen, dass im Falle von $c_R^{\text{Puls}} = 1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ das erste charakteristische Maximum deutlich auftritt, wohingegen es sich bei $c_R^{\text{Puls}} = 5 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ nur noch als Schulter andeutet. Es ist zu beachten, dass in beiden Simulationen die Gauss-Verteilung durch die SEC nicht berücksichtigt wurde. Diese verschlechtert die PLP-Strukturierung der MMDs weiter, wodurch die Sichtbarkeit der Maxima in der ersten Ableitung der MMDs zusätzlich reduziert wird. Bei der Auswertung der experimentellen MMDs könnte daher unwissentlich das zweite

charakteristische Maximum als erstes charakteristisches Maximum interpretiert worden sein, wodurch k_p um einen Faktor zwei zu groß bestimmt worden wäre.

9.5 Bestimmung von k_p für NaMAA aus chemisch initiierten Experimenten und Predici®-Modellierung

Um die Vermutung, dass die Literaturwerte für k_p um den Faktor zwei zu groß sind, zu erhärten, wurde k_p durch Anpassung der experimentellen Umsatz-Zeit-Verläufe mittels des oben beschriebenen Predici®-Modells bestimmt. Diese erfolgt dabei unter der Annahme, dass zum einen die literaturbekannte Konzentrationsabhängigkeit von $k_t(1,1)$ von ionisierter MAA¹¹⁵ nicht von der Konzentration des Monomers sondern von der des Gegenions abhängt und zum anderen, dass $k_t(1,1)$ linear zu Gegenionenkonzentration von $c_{\text{Na}^+} > 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ extrapoliert werden kann. Die Bestimmung von k_p erfolgt durch Ausgleichsrechnung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, wodurch der bestmögliche Fit der experimentellen Daten in Abbildung 50 durch Variation von k_p ermittelt wird. Die daraus resultierenden Werte sind als Funktion der Temperatur in Abbildung 58 zusammengefasst.

Obwohl die Aktivierungsenergie für $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaMAA in D_2O in der Arrhenius-Auftragung nur aus drei Messwerten bestimmt wurde, stimmt sie ausgezeichnet mit der Aktivierungsenergie überein, die mittels PLP-SEC für k_p gefunden wurde.¹⁴ Da die Unabhängigkeit von E_A von c_M^0 eine generelle Eigenschaft von wasserlöslichen Monomeren zu sein scheint, die bereits für viele nicht-ionische Monomere^{13,34,36,38} und auch für zwitterionische Monomere¹⁵ gefunden wurde, zeigt dies die gute Qualität der ermittelten Arrhenius-Parameter.

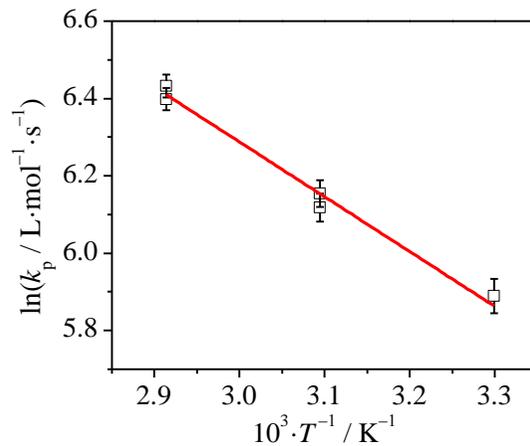


Abbildung 58. Arrhenius-Auftragung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation der radikalischen Polymerisation von $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaMAA in wässriger Lösung. Die Aktivierungsenergie beträgt $E_A = 11,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und der präexponentielle Faktor ist $A = 4,3 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Die Anpassung der Umsatz-Zeit-Verläufe aus Abbildung 51 ermöglicht die Bestimmung der Abhängigkeit von k_p von der Monomerkonzentration. Die Ergebnisse dieser Auswertung und die Ergebnisse aus Abbildung 58 sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Die Annahme, dass sich $E_A(k_p)$ nicht mit c_M^0 ändert, ermöglicht die Bestimmung der präexponentiellen Faktoren von k_p von $0,6$ bis $1,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaMAA in wässriger Lösung.

Während $E_A(k_p)$ unabhängig von der Monomerkonzentration ist, steigt der präexponentielle Faktor, A , mit der Monomerkonzentration von $0,6$ bis $1,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ etwa um den Faktor $2,5$ (Tabelle 13).

Die relative Änderung von $A(k_p)$ mit der Monomerkonzentration stimmt ausgezeichnet mit den Literaturdaten aus PLP-SEC-Experimenten überein.¹⁴ Weiterhin entsprechen die absoluten k_p -Werte aus Tabelle 13 den absoluten k_p -Werten aus dem PLP-SEC-Experiment, wenn letztere mit dem in Kapitel 9.4 eingeführten Korrekturfaktor von $0,5$ korrigiert werden. Dies stützt die Vermutung, dass k_p aus den PLP-SEC-Experimenten um einen Faktor zwei zu groß bestimmt worden sein könnte.

Tabelle 13. Arrhenius-Parameter des Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation, k_p , der radikalischen Polymerisation von 0,6 bis 1,8 mol·L⁻¹ NaMAA in wässriger Lösung im Temperaturintervall 30 und 80 °C.

c_{Na^+} / mol·L ⁻¹	E_A / kJ·mol ⁻¹	A / L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	$k_p(50\text{ °C})$ / L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹
0,6	11,8 ^a	$(2,5 \pm 1,0) \times 10^4$	294
1,0	$11,8 \pm 0,6$	$(4,3 \pm 1,0) \times 10^4$	477
1,8	11,8 ^a	$(5,8 \pm 1,0) \times 10^4$	711

^a angenommene Aktivierungsenergie, da E_A unabhängig von c_{Na^+} ist.

Die Monomerumsatz-Zeit-Verläufe in Abbildung 52 legen nahe, dass der Anstieg von A mit c_{MAA}^0 eigentlich kein Effekt des Monomers ist, sondern vielmehr durch die höhere Konzentration von Gegenionen in Lösung, c_{Na^+} , bedingt wird. Um dies zu untersuchen, wurde k_p durch Anpassung der experimentellen Umsatz-Zeit-Verläufe aus Abbildung 52 mittels des oben beschriebenen Predici®-Modells bestimmt. Dabei muss die Annahme, dass das literaturbekannte $k_t(1,1)$ von ionisierter MAA¹¹⁵ nicht von der Konzentration des Monomers sondern von der der Gegenionen abhängt, berücksichtigt werden.

Die resultierenden k_p -Werte sind in Abbildung 59 (Dreiecke) als Funktion der Gegenionenkonzentration dargestellt. Zusätzlich dazu sind die k_p -Werte aus Tabelle 13 (Sterne) und die literaturbekannten, korrigierten k_p -Werte¹⁴ (Quadrate) für verschiedene Monomerkonzentrationen gezeigt, da sich gleichzeitig mit der Monomer- auch die Gegenionenkonzentration ändert. Zur besseren Übersicht sind die Monomerkonzentrationen, bei denen das Experiment durchgeführt wurde, mit einem Pfeil dem jeweiligen k_p -Wert in Abbildung 59 zugeordnet.

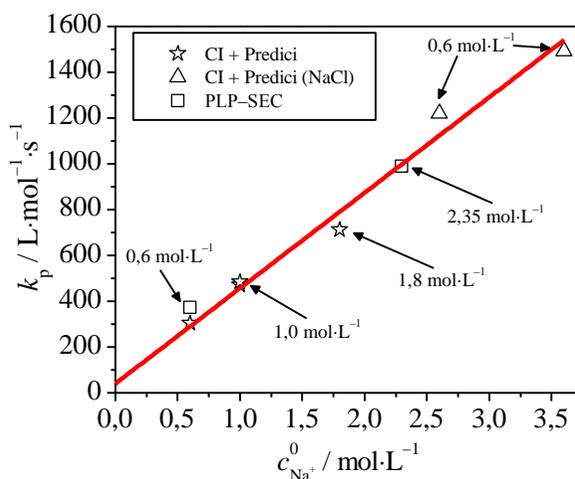


Abbildung 59. Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation der radikalischen Polymerisation von 0,6 mol·L⁻¹ bis 2,3 mol·L⁻¹ NaMAA in wässriger Lösung bei 50 °C als Funktion der Gegenionenkonzentration, c_{Na^+} , die entweder durch Variation der Monomerkonzentration (Sterne und Quadrate) oder durch Zugabe von NaCl (Dreiecke) eingestellt wurde. Die literaturbekannten k_p -Werte (Quadrate) wurden mit dem Korrekturfaktor 0,5 korrigiert.¹⁴ Die durchgezogene Linie zeigt die lineare Korrelation zwischen k_p und c_{Na^+} . Die Monomerkonzentrationen, bei denen das Experiment durchgeführt wurde, sind mit einem Pfeil dem jeweiligen k_p -Wert zugeordnet.

Abbildung 59 zeigt, dass k_p linear mit der Konzentration der Gegenionen in der Lösung steigt. Die Tatsache, dass alle k_p -Werte, unabhängig davon, ob c_{Na^+} durch Monomer- oder Salzzugabe erhöht wurde, durch diese lineare Regression beschrieben werden können, bestätigt die Vermutung, dass k_p nicht von der Monomer-, sondern dominant von der Gegenionenkonzentration abhängt. Dieses überraschende Ergebnis steht im Gegensatz zu dem Befund bei nicht-ionischen Monomeren, bei denen sich k_p mit der Monomerkonzentration ändert.^{13,34,36,38} Da $A(k_p)$ von nicht-ionisierter und $A(k_p)$ von vollständig ionisierter MMA durch verschiedene Effekte dominiert werden, erklärt dies, warum k_p von nicht-ionisierten Monomeren mit der Monomerkonzentration abnimmt, wohingegen k_p bei ionischen Monomeren mit der Monomerkonzentration bzw. mit der Gegenionenkonzentration steigt. Beide Effekte sind entropischen Ursprungs, da die Aktivierungsenergie unabhängig von der Monomerkonzentration bei nicht-ionisierten^{13,34,36,38} sowie von der

Gegenionkonzentration bei vollständig ionisierten Monomeren (Tabelle 13) ist.

Der Effekt der Art und Konzentration der Gegenionen auf die Geschwindigkeitskoeffizienten wird in Kapitel 11 detailliert untersucht.

Die Rückextrapolation von k_p zu sehr kleinem c_{Na^+} ergibt, dass k_p bei $c_{\text{Na}^+} = 0$ mehr als eine Größenordnung kleiner ist als bei $c_{\text{Na}^+} = 0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und nur bei etwa $40 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ liegt. Dies zeigt, dass das sinkende k_p hauptverantwortlich für die starke Abnahme des gekoppelten Parameters $k_p/\langle k_t \rangle^{0,5}$ in Abbildung 53 ist.

Die Polymerisationskinetik von ionisierter MAA wird durch die Konzentration der Gegenionen in Lösung dominiert, wobei k_p und $\langle k_t \rangle$ in ähnlichem Maß durch die Gegenionen beeinflusst werden. Dieses Wissen ist wichtig, um die radikalische Polymerisationskinetik von vollständig ionisierter AA, die im späteren Verlauf dieser Arbeit in Kapitel 10 untersucht wird, zu verstehen.

9.6. Bestimmung von $\langle k_t \rangle$ für NaMAA mittels SP–PLP–NIR

Da die Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung mittels SP–PLP–EPR¹¹⁵ nur zu Beginn der Polymerisation erfolgte, wurde zusätzlich die Methode der SP–PLP–NIR verwendet, um $\langle k_t \rangle$ über einen breiten Umsatzbereich zu bestimmen. Damit können die gefundenen k_t -Werte überprüft und eine mögliche Umsatzabhängigkeit untersucht werden.

Bei der SP–PLP–NIR-Methode wird der gekoppelte Parameter $\langle k_t \rangle/k_p$ aus der relativen Abnahme der Monomerkonzentration nach einem einzelnen Laserpuls mittels Gleichung (48) (Kapitel 4.12) bestimmt.^{19,20,128,129} Um ein besseres Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu erreichen, wurden die Messungen bei 500 bar durchgeführt. Zur Berechnung von $\langle k_t \rangle$ wird k_p aus Kapitel 9.5 benötigt.

Abbildung 60 zeigt die Abnahme der relativen Monomerkonzentration in einem Einzelpulsexperiment für eine wässrige $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaMAA-Lösung bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 500 bar mit Darocur1173 als Photoinitiator. Der Laserpuls erfolgt

bei $t = 0$. Der horizontale Bereich vor dem Puls zeigt, dass das Experiment nicht durch Umsatz infolge eines vorherigen Pulses beeinflusst wurde und keine Hintergrundpolymerisation auftritt. Mehrere nacheinander durchgeführte Einzelpulseexperimente wurden gemittelt, bis ein mittlerer Gesamtumsatz von etwa 4% pro Pulssequenz erreicht wurde. Die Anpassung der Daten zur Bestimmung von $\langle k_t \rangle / k_p$ erfolgt über Gleichung (48) und ist als schwarze Linie dargestellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 61 als Funktion des Umsatzes und der Temperatur zusammengefasst.

Da ein Gel-Effekt aufgrund der niedrigen Monomerkonzentration ausgeschlossen werden kann und eine Temperaturabhängigkeit des gekoppelten Parameters im untersuchten Temperaturintervall im Rahmen der Messgenauigkeit nicht sicher festgestellt werden kann, wurden die $\langle k_t \rangle / k_p$ -Werte für alle Temperaturen und über den gesamten untersuchten Umsatzbereich gemittelt. Der Mittelwert ist in Tabelle 14 gelistet, wobei dieser im Rahmen der Messgenauigkeit auch für Normaldruck gilt, da die Druckabhängigkeit des gekoppelten Parameters für ionische Monomere sehr gering ist (vgl. TMAEMA in Kapitel 7.2).

Die kettenlängengemittelten $\langle k_t \rangle$ -Werte liegen um ca. eine Größenordnung unter den $k_t(1,1)$ -Werten¹¹⁵ bei den jeweiligen Temperaturen und stimmen damit sehr gut überein, da der Faktor 10 aus der CLD von k_t resultiert und auch für $k_t(1,1)$ und $\langle k_t \rangle$ von nicht-ionisierter MAA gefunden wurde.^{20,160}

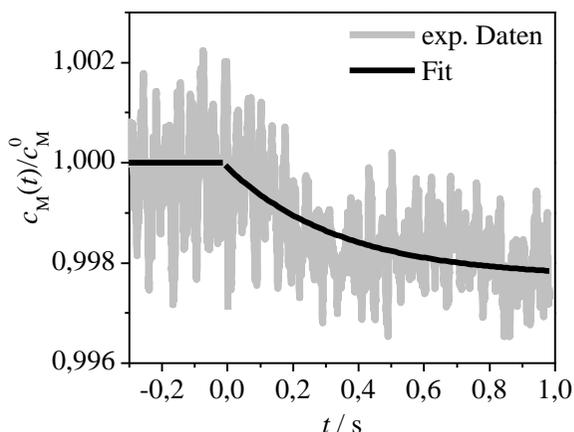


Abbildung 60. Relative Monomerkonzentration, $c_M(t)/c_M^0$ als Funktion der Zeit, t , für ein SP-PLP-NIR-Experiment von $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaMAA in wässriger Lösung bei 20°C , 500 bar und mit Darocur1173 als Photoinitiator. Der Laserpuls erfolgt bei $t=0$. Der gekoppelte Parameter $\langle k_t \rangle/k_p$ wurde durch Anpassung der experimentellen Daten mittels Gleichung (48) (Kapitel 4.12) bestimmt.

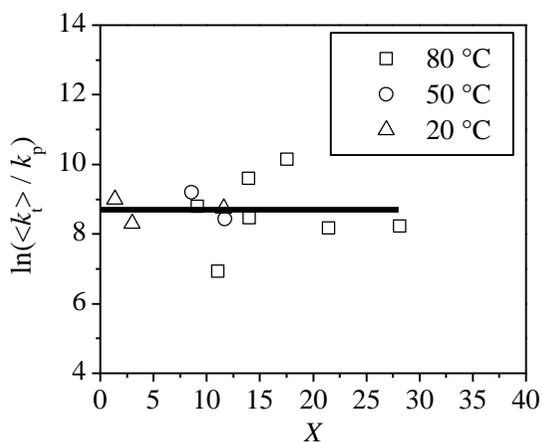


Abbildung 61. Der Quotient der Geschwindigkeitskoeffizienten der kettenlängengemittelten Terminierung, $\langle k_t \rangle$, und Propagation, k_p , als Funktion des Umsatzes, X , bestimmt durch SP-PLP-NIR von $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaMAA in D_2O bei 500 bar im Temperaturintervall 20 bis 80°C mit Darocur1173 als Photoinitiator (Symbole). Die durchgezogene Linie entspricht dem gemittelten $\langle k_t \rangle/k_p$ -Werten bei allen Temperaturen und über den gesamten Umsatzbereich.

Tabelle 14. $\langle k_t \rangle$, k_p und deren Quotient $\langle k_t \rangle / k_p$ für die radikalische Polymerisation von $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaMAA in D_2O im Temperaturintervall 20 bis $80 \text{ }^\circ\text{C}$. $\langle k_t \rangle$ wurde aus den über den gesamten Umsatzbereich gemittelten experimentellen Quotienten (Abbildung 61) und den k_p -Werten aus Tabelle 13 berechnet.

$T / ^\circ\text{C}$	$\ln(\langle k_t \rangle / k_p)$	$k_p / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$\langle k_t \rangle / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
20	$8,7 \pm 0,8$	620	$3,7 \times 10^6$
50	$8,7 \pm 0,8$	992	$6,0 \times 10^6$
80	$8,7 \pm 0,8$	1466	$8,8 \times 10^6$

Da keine Umsatzabhängigkeit von $\langle k_t \rangle$ im untersuchten Umsatzbereich gefunden wurde, kann davon ausgegangen werden, dass auch $k_t(1,1)$ über den gesamten Umsatzbereich der Polymerisation als konstant angenommen werden kann.

Der gemittelte Parameter $\langle k_t \rangle / k_p$ zeigt keine Abhängigkeit von der Temperatur, was bedeutet, dass sich die Aktivierungsenergien von k_p und $\langle k_t \rangle$ ähneln müssen. Daraus folgt, dass die Aktivierungsenergie von $\langle k_t \rangle$ im SP–PLP–NIR-Experiment ca. $12 \pm 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ beträgt.

9.7. Fazit

Umsatz-Zeit-Verläufe radikalischer Polymerisationen von $0,6$ bis $1,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ vollständig ionisierter Methacrylsäure in D_2O wurden zwischen 30 und $70 \text{ }^\circ\text{C}$ mittels NIR-Spektroskopie gemessen.

Die Umsatz- und Temperaturabhängigkeit der kettengemittelten Terminierung wurde mittels SP–PLP–NIR untersucht.

Durch Predici[®]-Modellierung konnte gezeigt werden, dass die k_p -Werte, die durch PLP–SEC bestimmt wurden,¹⁴ systematisch um einen Faktor zwei zu groß waren. Diese Diskrepanz resultiert vermutlich aus einer falschen Zuordnung der Maxima in den ersten Ableitungen der experimentellen Molmassenverteilungen zu den charakteristischen Kettenlängen.

Die Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation wurde im Temperaturintervall von 30 bis $80 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt.

Weiterhin wurde gezeigt, dass der präexponentielle Faktor, $A(k_p)$, unabhängig von der Methode, mit der er bestimmt wurde, dominant von der Konzentration der Gegenionen abhängt, wobei A mit steigendem c_{Na^+} steigt. Dabei ist es egal, welche Substanz das Gegenion liefert, z.B. Monomer oder Chloridsalz. Diese Abhängigkeit muss zur Modellierung der radikalischen Polymerisation von vollständig ionisierter MAA und, wie in Kapitel 10 gezeigt, auch von vollständig ionisierter AA zwingend berücksichtigt werden.

Dieser sehr starke Effekt der Gegenionen wurde in dieser Arbeit erstmals am Beispiel von vollständig ionisierter MAA und vollständig ionisierter AA beobachtet.

10. Kinetik und Modellierung der Homopolymerisation von ionisierter Acrylsäure

Teile dieses Kapitels wurden mit Erlaubnis aus Drawe, P.; Buback, M.; Lacík, I. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 1333, Copyright 2015 Wiley VCH nachgedruckt.

10.1 Einleitung

Im folgenden Kapitel wird die radikalische Polymerisation von teil- und vollständig ionisierter Acrylsäure bei verschiedenen Ionisationsgraden sowie Monomer- und Gegenionenkonzentrationen mittels NIR, NMR, SP-PLP-EPR und SP-PLP-NIR untersucht. Weiterhin wird ein Predici[®]-Modell entwickelt, um die Einflüsse der individuellen Geschwindigkeitskoeffizienten auf die Polymerisation von ionisierter AA zu beschreiben und zu interpretieren.

10.2 Umsatz-Zeit-Verläufe

Im folgenden Kapitel werden die Monomerumsatz-Zeit-Verläufe von nicht-, teil- und vollständig ionisierter Acrylsäure sowie die Molmassenverteilungen von Produkten der Polymerisation von vollständig ionisierter AA präsentiert. Weiterhin werden die Einflüsse der Monomerkonzentration, sowie der Art und Konzentration der Gegenionen phänomenologisch beschrieben.

Abbildung 62 zeigt Umsatz-Zeit-Verläufe von $0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ nicht-ionisierter AA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) sowie ohne Zugabe von NaCl. Die Polymerisation mit $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ zusätzlichem NaCl wurde nach 11,6% Umsatz gestoppt, da die Reaktionslösung wegen auftretender Inhomogenität nicht mehr untersucht werden konnte.

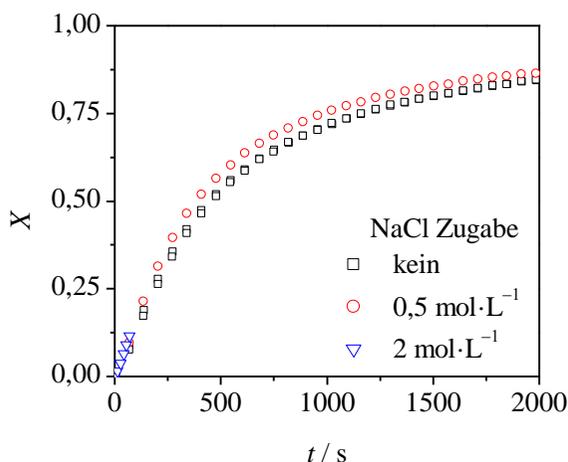


Abbildung 62. Umsatz-Zeit-Verläufe der radikalischen Polymerisation von $0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ nicht-ionisierter AA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator mit und ohne Zugabe von NaCl. Die Polymerisation mit $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl Zugabe wurde aufgrund einsetzender Inhomogenität der Reaktionslösung nach 11,6% Umsatz gestoppt. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus Drawe, P.; Buback, M.; Lacík, I. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, 216, 1333, Copyright 2015 Wiley VCH.

AA ist eine schwache Säure. Sie dissoziiert in wässriger Lösung nur bis zu 3%, sodass im Folgenden für AA in Wasser der Dissoziationsgrad vereinfachend zu $\alpha = 0$ angenommen wird.

Abbildung 62 zeigt, dass die Zugabe von NaCl die Polymerisation von AA nicht merklich beeinflusst. Die geringe Zunahme der Polymerisationsrate bei Salzzugabe liegt im Rahmen des experimentellen Fehlers und resultiert vermutlich aus der durch das Salz leicht erhöhten Viskosität der Lösung, die zu einer geringfügigen Zunahme des Terminierungskoeffizienten führen kann (Abbildung 116 im Anhang).

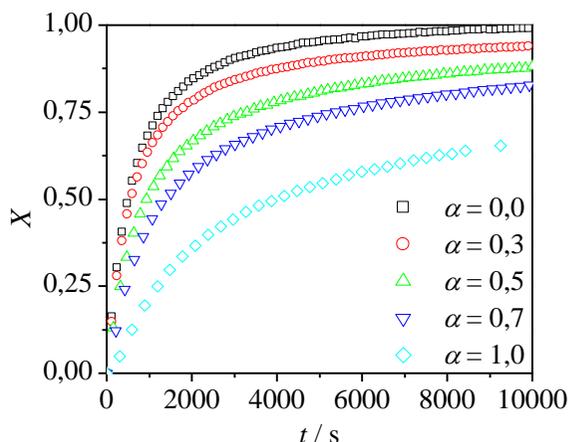


Abbildung 63. Umsatz-Zeit-Verläufe der radikalischen Polymerisation von $0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator bei verschiedenen Ionisationsgraden zwischen $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$. Zur besseren Übersicht ist nur jeder neunte Datenpunkt gezeigt. Wiederholungsexperimente ergaben eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus Drawe, P.; Buback, M.; Lacík, I. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 1333, Copyright 2015 Wiley VCH.

Der Ionisationsgrad, α , ist definiert als Anteil des Monomers, der in ionisierter Form vorliegt, im Verhältnis zum gesamten Gehalt an Monomer in der Reaktionslösung. Die Ionisation hat, wie bereits in der Einleitung erwähnt, einen großen Einfluss auf die Polymerisationsrate von ionisierter AA. In Abbildung 63 sind Umsatz-Zeit-Verläufe für $0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ und verschiedenen Ionisationsgraden zwischen $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$ zusammengefasst.

Wie anhand von Abbildung 63 zu erkennen ist, sinkt die Polymerisationsrate stark mit steigendem Ionisationsgrad der Lösung. Um den Effekt quantitativ beschreiben zu können, wird aus den Umsatz-Zeit-Verläufen die anfängliche Polymerisationsgeschwindigkeit durch arithmetische Mittelung der Polymerisationsraten für den Umsatzbereich zwischen 15 und 30% mittels Gleichung (59) bestimmt.

$$r_p^{\text{ini}} = \frac{1}{n} \sum_i^n \frac{d(1-X_i) \cdot c_M^0}{dt} \quad 0,15 \leq X \leq 0,3 \quad (59)$$

c_M^0 ist die Konzentration des Monomers vor dem Start der Polymerisation. Als untere Grenze des Umsatzintervalls wurden 15% gewählt, um mögliche Einflüsse einer Inhibierung auszuschließen. Da das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis mit dem Umsatz steigt, wurden als obere Grenze 30% Umsatz gewählt.

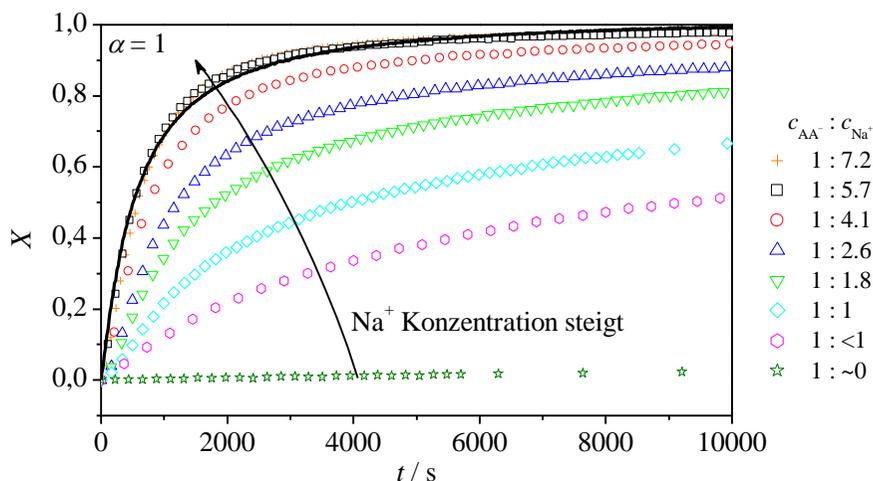


Abbildung 64. Monomerumsatz-Zeit-Verläufe der radikalischen Polymerisation von $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator bei verschiedenen Verhältnissen von Natrium- zu Monomerkonzentration, $c_{\text{Na}^+}/c_{\text{AA}^-}$. Zur besseren Übersicht ist nur jeder neunte Datenpunkt gezeigt. Wiederholungsexperimente ergaben eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit. Die pinkfarbenen hexagonalen Symbole stellen das Experiment mit äquimolarer Zugabe von 15-Krone-5 bezogen auf Na^+ und die grünen Sterne dasselbe Experiment nur mit 2.2.2-Kryptand dar. Der Pfeil gibt die Richtung an, in der die relative Natriumkonzentration steigt. Die durchgezogene Linie stellt das Referenzexperiment mit nicht-ionisierter AA unter ansonsten identischen Bedingungen dar. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus Drawe, P.; Buback, M.; Lacík, I. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 1333, Copyright 2015 Wiley VCH.

Die resultierenden Werte sind in Abbildung 65 zusammengefasst und werden im weiteren Verlauf des Kapitels diskutiert.

Im Gegensatz zu nicht-ionisierter AA (Abbildung 62) wird die Polymerisationsrate von vollständig ionisierter AA stark durch die Konzentration der Gegenionen, c_{M^+} , beeinflusst. Dieser Effekt wird in Abbildung 64 anhand von Umsatz-Zeit-Verläufen für $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit verschiedenen Verhältnissen der Natrium- zu Monomerkonzentration, $c_{\text{Na}^+}/c_{\text{AA}^-}$, demonstriert.

Nicht-ionisierte AA wurde mit NaOH bis zum Äquivalenzpunkt neutralisiert (Abbildung 101 im Anhang), wodurch das Verhältnis von Natrium zu Monomer exakt 1:1 beträgt. Der zu diesem Verhältnis gehörige Umsatz-Zeit-Verlauf ist durch cyanfarbige Rauten in Abbildung 64 dargestellt. Bei den anderen Umsatz-Zeit-Verläufen wurde das Verhältnis von Natrium zu Monomer entweder durch Zugabe von NaCl erhöht oder durch Komplexierung mit 15-Krone-5 oder 2.2.2-Kryptand verringert, wobei letzterer eine sehr effiziente Abschirmung des Na^+ -Kations bietet. Zum Vergleich ist zusätzlich die Referenzmessung von nicht-ionisierter AA unter ansonsten identischen Bedingungen als durchgezogene Linie gezeigt.

Wie aus Abbildung 64 ersichtlich, beschleunigt die Erhöhung der Na^+ -Konzentration die Polymerisationsgeschwindigkeit von vollständig ionisierter AA. Ein Überschuss von Na^+ im Verhältnis zu AA^- von 5,7:1 führt zu einer Polymerisationsrate, die nahezu identisch ist mit der der nicht-ionisierten AA. Ein noch größerer Überschuss von Na^+ , z.B. bei $c_{\text{Na}^+}:c_{\text{AA}^-} = 7,2:1$, beschleunigt die Polymerisation dann jedoch nicht weiter. Die Polymerisationslösung könnte bei $c_{\text{Na}^+}:c_{\text{AA}^-} = 5,7:1$ nahezu an Na^+ gesättigt, sodass die Zugabe von weiterem NaCl die Na^+ -Konzentration in der Polymerisationslösung nur marginal erhöhen würde und somit kein weiterer Effekt auftreten könnte. Auch könnte das Polymerisationsverhalten von vollständig ionisierter AA mit einem hohen Na^+ -Überschuss dem der nicht-ionisierten AA ähneln, was in Kapitel 11 untersucht wird.

Wenn das Verhältnis unter $c_{\text{Na}^+}:c_{\text{AA}^-} = 1:1$ sinkt, nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit ab. Dieses Verhalten ist in Abbildung 64 durch die Zugabe der Komplexierungsagenzien 15-Krone-5 und 2.2.2-Kryptand dargestellt, deren Struktur in Kapitel 13.7 gezeigt ist. Die 2D-Abschirmung der Natriumkationen durch 15-Krone-5 führt zu einer Verringerung der Polymerisationsgeschwindigkeit, während die 3D-Abschirmung durch 2.2.2-Kryptand die Polymerisation nahezu vollständig unterdrückt. Die Daten deuten darauf hin, dass der Propagationsschritt ionisierter AA mit ionisierten Radikalen bei weitgehender Abwesenheit von Na^+ -Kationen sehr langsam verläuft.

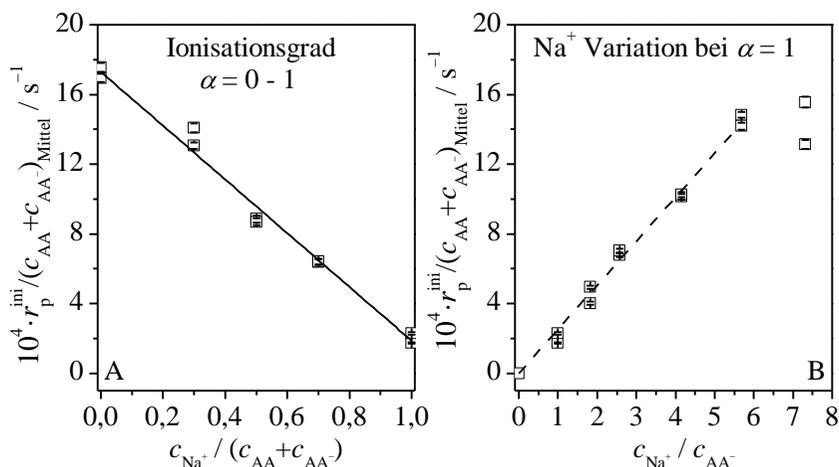


Abbildung 65. (A) Reduzierte initiale Polymerisationsrate, $r_p^{\text{red}} = r_p^{\text{ini}} / (c_{\text{AA}} + c_{\text{AA}^-})_{\text{Mittel}}$ als Funktion des Ionisationsgrads, α , für die radikalische Polymerisation von $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ nicht-, und vollständig ionisierter AA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie von $0,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ teilionisierter AA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$. (B) $r_p^{\text{ini}} / (c_{\text{AA}} + c_{\text{AA}^-})_{\text{Mittel}}$ als Funktion des Verhältnis‘ von Natrium- zu Monomerkonzentration, $c_{\text{Na}^+} / c_{\text{AA}^-}$ für die radikalischen Polymerisation von $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAA gelöst in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Natriumkationen-Konzentration wurde zwischen „0“ und $3,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ durch Zugabe von 15-Krone-5 bzw. 2.2.2-Kryptand oder von NaCl variiert. Die Initiatorkonzentration betrug $12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ V-50. Nachgedruckt mit Erlaubnis von Drawe, P.; Buback, M.; Lacik, I. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 1333, Copyright 2015 Wiley VCH.

Um den Effekt der Gegenionen zu quantifizieren, wird die reduzierte Anfangspolymerisationsrate verwendet, die sich aus der anfänglichen Polymerisationsrate, r_p^{ini} , und der gemittelten Monomerkonzentration zwischen 15 und 30% Monomerumsatz, $(c_{\text{AA}} + c_{\text{AA}^-})_{\text{Mittel}}$, nach Gleichung (60) berechnet.

$$r_p^{\text{red}} = \frac{r_p^{\text{ini}}}{(c_{\text{AA}} + c_{\text{AA}^-})_{\text{Mittel}}} = k_p^{\text{app}} \cdot c_{\text{R}}^{\text{ges}} \quad 0,15 \leq X \leq 0,3 \quad (60)$$

k_p^{app} ist der scheinbare Geschwindigkeitskoeffizient der Propagation, der aus den Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation der SPRs, k_p^{s} , und MCRs, k_p^{t} resultiert. $c_{\text{R}}^{\text{ges}}$ ist die mittlere Gesamtradikalkonzentration im untersuchten Umsatzbereich, d.h. die Summe aus SPR- und MCR-Konzentrationen.

Die Ergebnisse der Auswertung der Daten aus Abbildung 63 und Abbildung 64 sind in Abbildung 65 zusammengefasst. Die Abnahme der reduzierten Polymerisationsgeschwindigkeit mit steigendem α (Abbildung 65A) stimmt mit der Abnahme von k_p überein,¹⁶ wie es aufgrund von Gleichung (60) zu erwarten war.

Bei vollständiger Ionisation (Abbildung 65B) kann die reduzierte Polymerisationsrate linear mit dem Verhältnis $c_{\text{Na}^+}/c_{\text{AA}^-}$ skaliert werden, wobei sich der skalierbare Bereich von nahezu keiner Polymerisation bei „ $c_{\text{Na}^+} = 0$ “ bis hin zur Polymerisationsgeschwindigkeit von nicht-ionisierter AA bei $c_{\text{Na}^+}/c_{\text{AA}^-} = 5,7$ erstreckt.

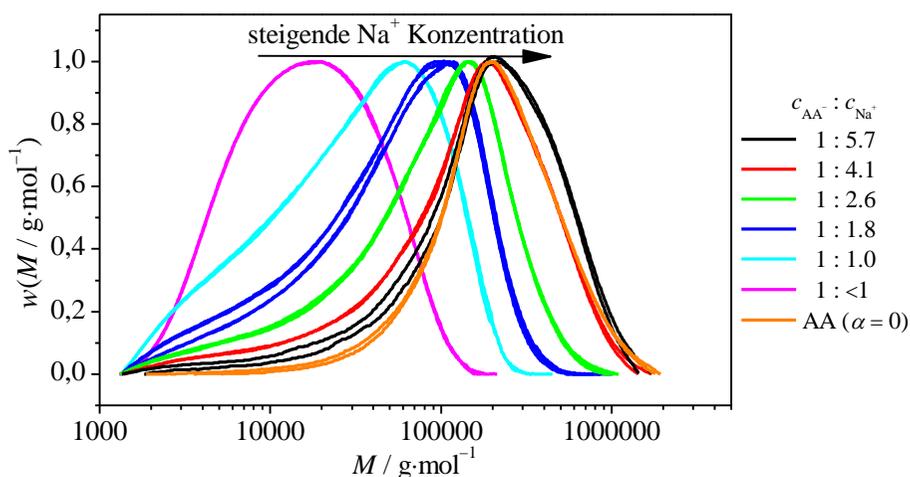


Abbildung 66. Molmassenverteilungen von Polymeren, die durch radikalische Polymerisation von $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ nicht- und vollständig ionisierter AA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator generiert wurden. Das Verhältnis von Natrium- zu Monomerkonzentration, $c_{\text{Na}^+}/c_{\text{AA}^-}$, wurde durch Zugabe von NaCl und 15-Krone-5 variiert. Die Molmassenverteilungen wurden in der Gruppe von Igor Lacík am *Polymer Institute of the Slovak Academy of Science* in Bratislava mittels wässriger SEC gemessen. Nachgedruckt mit Erlaubnis von Drawe, P.; Buback, M.; Lacík, I. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 1333, Copyright 2015 Wiley VCH.

Aufgrund der Ähnlichkeit der quantitativen Effekte von α auf r_p^{red} und k_p kann angenommen werden, dass der Propagationsschritt von der Gegenionenkonzentration am deutlichsten beeinflusst wird. Ein entsprechender Einfluss auf die Terminierung der SPRs, $\langle k_t^{\text{ss}} \rangle$, auf das *backbiting*, k_{bb} , und auf die MCR-Kinetik, k_p^{t} (Propagation der MCRs) und

$\langle k_t^{st} \rangle$ (Kreuzterminierung von SPR und MCR) ist wahrscheinlich und wird in Kapitel 10.3 und Kapitel 10.4 genauer diskutiert.

Eine sich verändernde Polymerisationsgeschwindigkeit sollte auch die Molmassenverteilungen des resultierenden Polymers beeinflussen. Um dies zu untersuchen, wurden die polyNaAA-Proben nach der Polymerisation mittels Dialyse gereinigt, danach getrocknet und anschließend in der Gruppe von Igor Lacík am *Polymer Institute of the Slovak Academy of Science* in Bratislava mit wässriger SEC analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 66 zusammengefasst. Die Schulter auf der niedermolekularen Seite der Probe $c_{Na^+}:c_{AA^-} = 1:1,0$ bei $M = 3000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ wird auf ein Artefakt der SEC-Kalibrierung zurückgeführt.

Die MMDs in Abbildung 66 verschieben sich mit steigender Na^+ -Konzentration zu höheren Molmassen und nähern sich damit der Referenzmolmasse von nicht-ionisierter AA an (orangene Linie). Das ähnliche Polymerisationsverhalten von nicht-ionisierter AA und NaAA mit einem hohen Salzanteil spiegelt sich demnach auch in den MMDs wider. Die Abhängigkeit des Zahlenmittels der Molmasse, M_n , und des Gewichtmittels der Molmasse, M_w , von der relativen Natriumkonzentration, c_{Na^+}/c_{AA^-} , ist in Abbildung 67 dargestellt. Der relative Anstieg von M_w in Abbildung 67B stimmt dabei exakt mit dem Anstieg von r_p^{red} in Abbildung 65B überein.

Die leichte Abweichung zwischen den Anstiegen von M_n in Abbildung 67A und r_p^{red} in Abbildung 65B resultiert vermutlich aus der geringeren Genauigkeit, mit der M_n bestimmt werden kann. Weiterhin könnte auch der zusätzliche Einfluss der Gegenionen auf $\langle k_t^{ss} \rangle$, $\langle k_t^{st} \rangle$, k_p^t und k_{bb} dazu führen, dass diese geringe Abweichung vorliegt. Der Einfluss der einzelnen Geschwindigkeitskoeffizienten wird im Abschnitt 10.4 genauer untersucht und diskutiert.

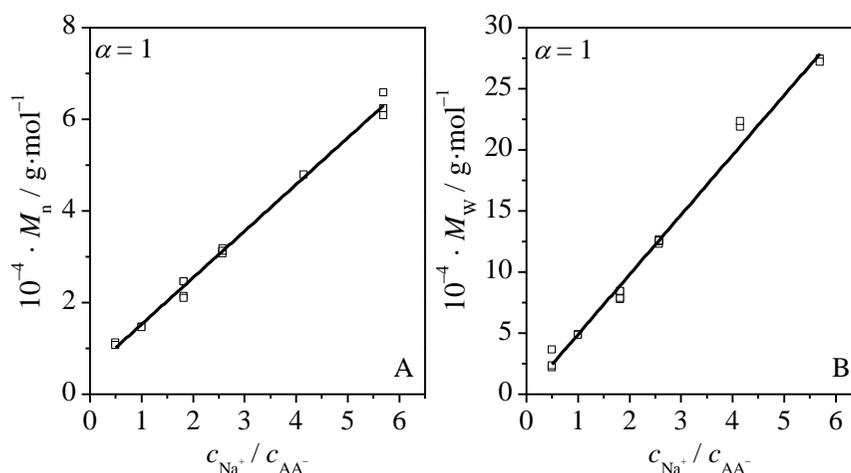


Abbildung 67. Zahlenmittel, M_n , und Gewichtsmittel, M_w , der Molmassenverteilung als Funktion des Verhältnis' von Natrium- zu Monomerkonzentration, $c_{\text{Na}^+}/c_{\text{AA}^-}$, der radikalischen Polymerisation von $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator. Die Natriumkationen-Konzentration wurde durch Zugabe von NaCl und 15-Krone-5 variiert. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus Drawe, P.; Buback, M.; Lacík, I. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, 216, 1333, Copyright 2015 Wiley VCH.

Die starke Abhängigkeit der Polymerisationsrate und der MMDs von der Natriumkationen-Konzentration führt zu der Frage, ob auch die Art des Gegenions die Polymerisation beeinflusst. Um dieser Frage nachzugehen, wurden Umsatz-Zeit-Verläufe von $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ vollständig ionisierter AA gelöst in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator durchgeführt (Abbildung 68). Das Gegenion wurde dabei entlang der homologen Reihe der Alkalimetalle von Lithium nach Cäsium variiert.

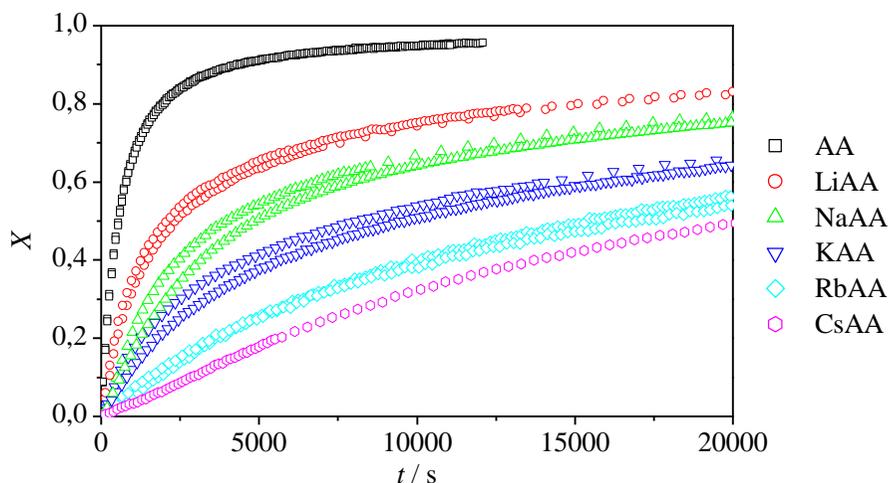


Abbildung 68. Monomerumsatz-Zeit-Verläufe der radikalischen Polymerisation von $0,6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ nicht- und vollständig ionisierter AA gelöst in D_2O bei 50 °C mit $12\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator. Das Gegenion wurde innerhalb der Familie der Alkalimetalle von Li^+ nach Cs^+ variiert. Zur besseren Übersicht ist nur jeder neunte Datenpunkt gezeigt. Wiederholungsexperimente ergaben eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit. Nachgedruckt mit Erlaubnis von Drawe, P.; Buback, M.; Lacík, I. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 1333, Copyright 2015 Wiley VCH.

Wie aus Abbildung 68 ersichtlich, sinkt die Polymerisationsrate entlang der homologen Reihe der Alkalimetalle von Li^+ nach Cs^+ . Die aus den Verläufen resultierenden reduzierten Polymerisationsraten sind in Abbildung 71 zusammengefasst. Da wie in Abbildung 64 gezeigt auch die Konzentration der Gegenionen relevant ist, wurden zusätzlich Umsatz-Zeit-Verläufe von $0,6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ vollständig ionisierter AA in D_2O bei 50 °C mit $12\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator und mit verschiedenen Gegenionen von Li^+ bis Cs^+ gemessen, wobei $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Abbildung 69A), $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Abbildung 69B) bzw. $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Abbildung 69C) des dem jeweiligen Gegenion zugehörigen Alkalimetallchloridsalzes zugegeben wurden.

Die Referenzmessung von nicht-ionisierter AA unter identischen Bedingungen wurde in A bis C als schwarze Quadrate hinzugefügt.

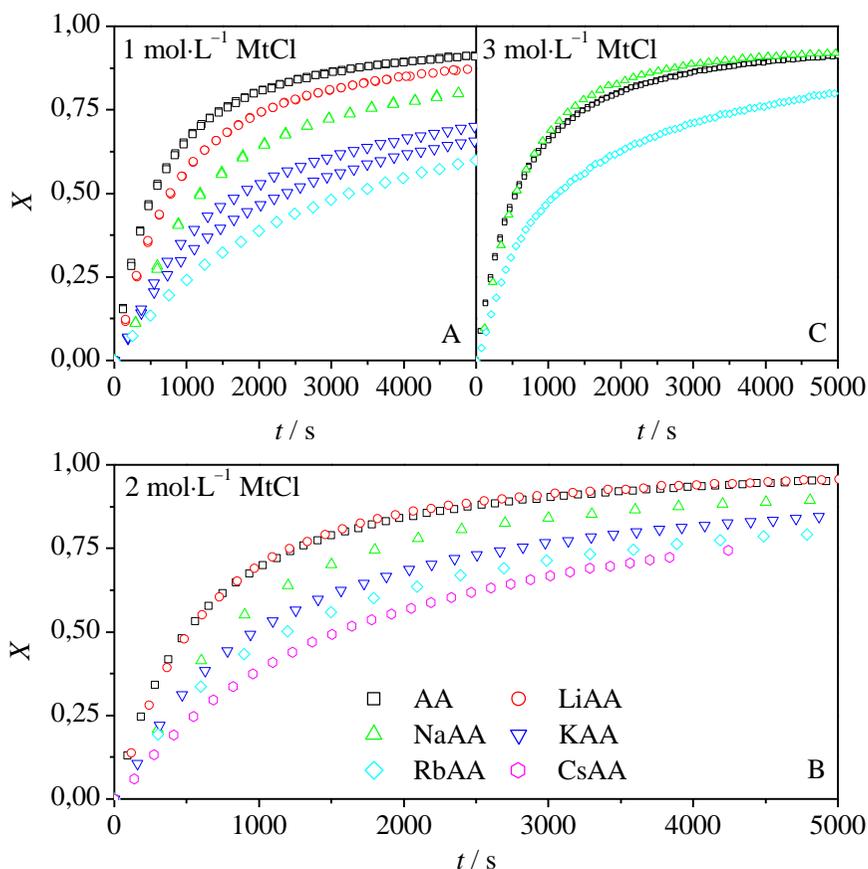


Abbildung 69. Monomerumsatz-Zeit-Verläufe der radikalischen Polymerisation von $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ nicht-ionisierter und vollständig ionisierter AA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator. Das Gegenion wurde innerhalb der Familie der Alkalimetalle von Li^+ nach Cs^+ variiert und es wurden $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (A), $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (B) bzw. $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (C) des dazugehörigen Alkalichloridsalzes zugegeben. Zur besseren Übersicht ist nur jeder neunte Datenpunkt gezeigt. Wiederholungsexperimente ergaben eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus Drawe, P.; Buback, M.; Lacík, I. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 1333, Copyright 2015 Wiley VCH.

Ein Vergleich der Abszissen in Abbildung 68 und Abbildung 69 zeigt, dass durch die mit der Salzzugabe verbundene Erhöhung der Gegenionenkonzentration, unabhängig von deren Art, die Polymerisationsgeschwindigkeit erhöht wird. Dies spiegeln auch die reduzierten

Polymerisationsraten in Abbildung 71A wider, die als Funktion der Gegenionenkonzentration für die verschiedenen Arten von Gegenionen dargestellt sind.

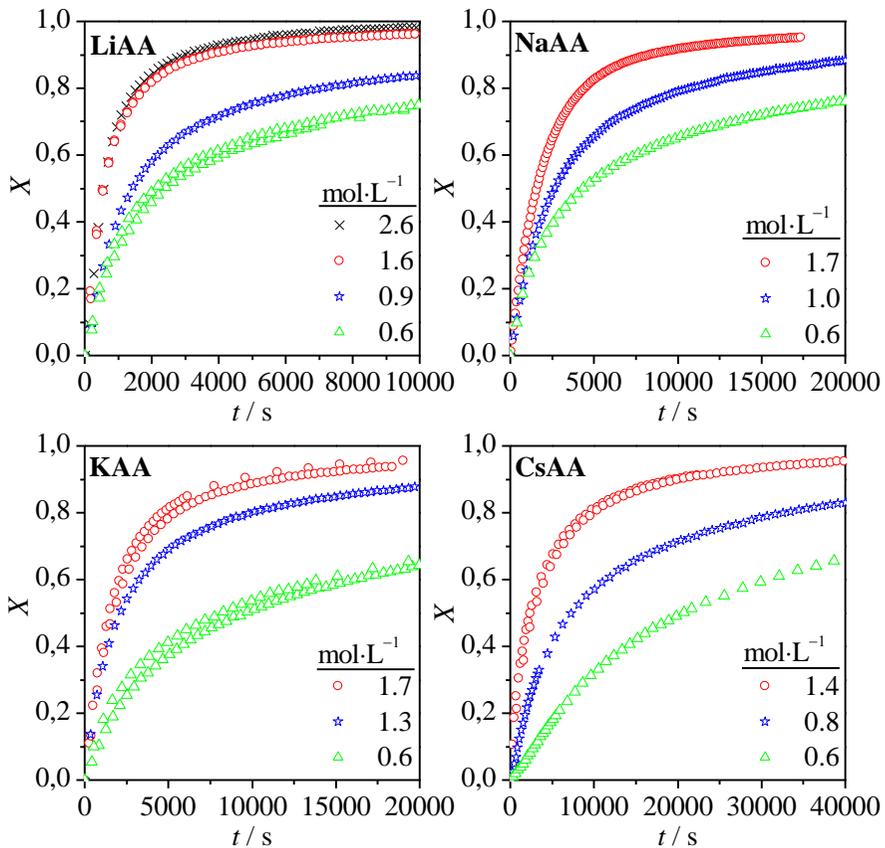


Abbildung 70. Monomerumsatz-Zeit-Verläufe der radikalischen Polymerisation von 0,6 bis 2,6 mol·L⁻¹ vollständig ionisierter AA in D₂O bei 50 °C mit 12 mmol·L⁻¹ V-50 als thermischen Initiator. Das Gegenion wurde innerhalb der Familie der Alkalimetalle von Lithium nach Cäsium variiert. Wiederholungsversuche wurden durchgeführt, die eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Daten zeigen. Zur besseren Übersicht ist nur jeder fünfte bis zehnte Datenpunkte gezeigt.

Da eine starke Abhängigkeit der verschiedenen Alkaliacrylate von der Salzkonzentration vorliegt (Abbildung 69), stellt sich die Frage, ob sich diese Abhängigkeit auch bei verschiedenen Monomerkonzentrationen

auswirkt, da durch die Variation der Monomerkonzentration auch die Gegenionenkonzentration verändert wird.

Um dies zu überprüfen sind in Abbildung 70 Umsatz-Zeit-Verläufe für $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ bis $2,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ vollständig ionisierte AA in D_2O bei 50°C mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator zusammengefasst, bei denen das Gegenion innerhalb der Familie der Alkalimetalle von Lithium nach Cäsium variiert wurde.

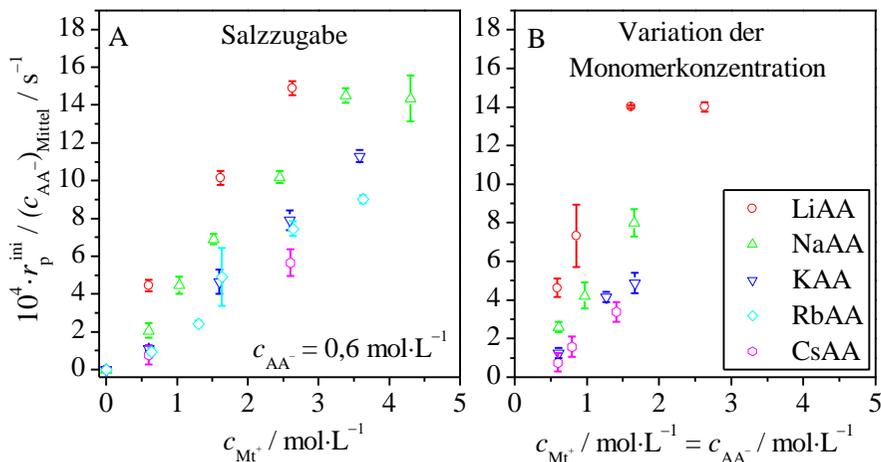


Abbildung 71. (A) Gemittelte reduzierte initiale Polymerisationsrate, $r_p^{\text{ini}}/(c_{\text{AA}^-})_{\text{Mittel}}$, als Funktion der Gegenionenkonzentration für die radikalische Polymerisation von $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ vollständig ionisierter AA in D_2O bei 50°C mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator. Als Gegenionen wurden Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ und Cs^+ untersucht. deren Konzentration wurde durch Zugabe des jeweiligen Alkalimetallchlorid-Salzes bzw. von 2.2.2-Kryptand zwischen ~ 0 und $3,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ variiert. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus Drawe, P.; Buback, M.; Lacík, I. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, 216, 1333, Copyright 2015 Wiley VCH. (B) Gemittelte reduzierte initiale Polymerisationsrate, $r_p^{\text{ini}}/(c_{\text{AA}^-})_{\text{Mittel}}$, als Funktion der Monomerkonzentration für die radikalische Polymerisation von $0,6$ bis $2,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ vollständig ionisierter AA in D_2O bei 50°C mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator. Als Gegenionen wurden Li^+ , Na^+ , K^+ und Cs^+ untersucht.

Ein Vergleich der Abszissen in Abbildung 70 zeigt, dass die Polymerisationsrate entlang der homologen Reihe der Alkalimetalle von Lithium nach Cäsium abnimmt. Weiterhin steigt die Polymerisationsrate von ionisierter AA mit steigender Anfangsmonomerkonzentration bei allen

Gegenionen an. Die den Daten in Abbildung 70 zugehörigen reduzierten Polymerisationsraten sind in Abbildung 71B dargestellt.

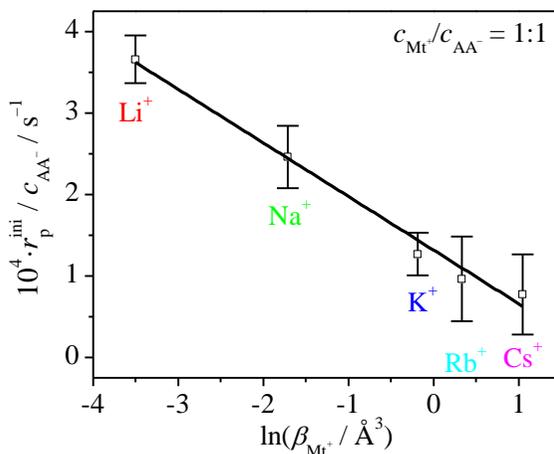


Abbildung 72. Gemittelte reduzierte initiale Polymerisationsrate, $r_p^{\text{ini}}/(c_{\text{AA}^-})_{\text{Mittel}}$, als Funktion der Polarisierbarkeit der Alkalimetallkationen, β_{Mt^+} ,¹⁶¹ für die radikalische Polymerisation von $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ vollständig ionisierter AA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus Drawe, P.; Buback, M.; Lacík, I. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 1333, Copyright 2015 Wiley VCH.

Die gemittelte reduzierte Polymerisationsrate steigt in Abbildung 71A linear mit c_{Mt^+} für alle Arten von Gegenionen an. Der Anstieg der Polymerisationsrate ist dabei umso größer, je kleiner die Polarisierbarkeit des Kations ist (siehe Abbildung 72), z.B. führt ein 3,8-facher Überschuss von Li^+ zu einer Polymerisationsrate, die in etwa der der nicht-ionisierten AA entspricht. Im Fall von Na^+ als Gegenion ist dazu ein 5,5-facher Überschuss an Na^+ nötig. Bei KAA, RbAA und CsAA wird selbst bei Zugabe der maximal löslichen Salzkonzentration keine Beschleunigung generiert, die ausreicht, um die gleiche Polymerisationsrate wie für nicht-ionisierte AA zu erreichen.

Abbildung 72 zeigt die recht gut erfüllte lineare Korrelation von reduzierter Polymerisationsrate mit dem Logarithmus der Polarisierbarkeit der Gegenionen.

Aus Abbildung 71 ist ersichtlich, dass $r_p^{ini}/(c_{AA^-})_{Mittel}$ in B im Vergleich zu A geringfügig stärker mit der Gegenionenkonzentration ansteigt. Da der Geschwindigkeitskoeffizient der Propagation der SPRs, k_p^s , mit steigender Gegenionenkonzentration in A und B vermutlich ähnlich stark zunimmt, was aufgrund der identischen Abhängigkeit für ionisierte MAA zu erwarten ist (vgl. Kapitel 8.5 und Kapitel 10.3), muss die zusätzliche Beschleunigung in B aus einer Verschiebung des SPR-MCR-Gleichgewichts zu Seiten der SPRs resultieren. Diese wird, wie aus Gleichung (58) in Kapitel 8.3 ersichtlich, durch die ebenfalls steigende Monomerkonzentration in B induziert. Dies zeigt, wie essentiell es ist, auch die MCR-Kinetik bei der Beschreibung der ionisierten AA zu berücksichtigen. In Kapitel 10.4 wird daher der Einfluss der Gegenionenkonzentration auf das *backbiting*, k_{bb} , und den Geschwindigkeitskoeffizient des Wachstums der MCRs, k_p^t , sowie den Geschwindigkeitskoeffizient der Kreuzterminierung, $\langle k_t^{st} \rangle$, untersucht.

Um dieses bemerkenswerte Ergebnis genauer zu analysieren und den Einfluss der MCR-Kinetik auf die Polymerisation zu verdeutlichen, wird vollständig ionisierte AA in Kapitel 10.3 mit vollständig ionisierter MAA verglichen und anschließend in Kapitel 10.4 mittels NMR, SP-PLP-ESR und Predici[®]-Modellierung und in Kapitel 10.6 mittels SP-PLP-NIR untersucht.

Zunächst wird jedoch geprüft, inwiefern sich verschiedene Gegenionen auf die in Abbildung 63 für Na^+ -Ionen gezeigte Abhängigkeit der Polymerisationsrate vom Ionisationsgrad auswirken. Abbildung 73 zeigt dazu Umsatz-Zeit-Verläufe von $0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ teilionisierter AA und $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ nicht- und vollständig ionisierter AA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Ionisationsgrad wurde zwischen $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$ und das Gegenion in der Familie der Alkalimetalle von Lithium nach Cäsium variiert. Die Daten in Abbildung 73D wurden Abbildung 68 entnommen und sind zur besseren Vergleichbarkeit erneut aufgeführt. Die Umsatz-Zeit-Verläufe mit Natrium als Gegenion wurden Abbildung 63 entnommen.

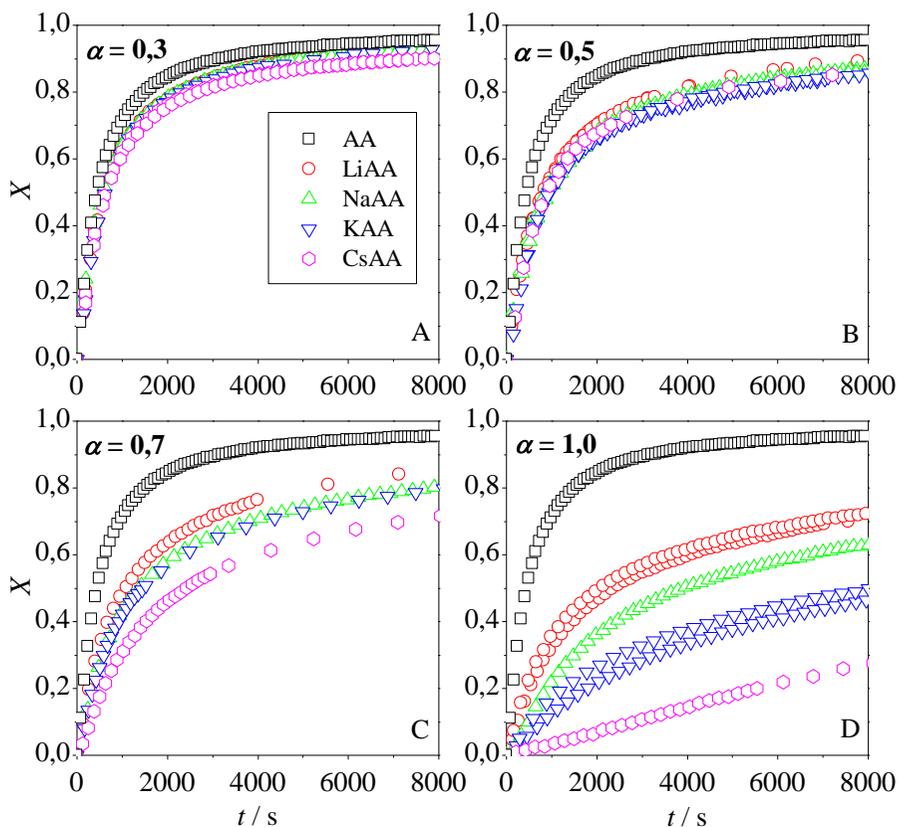


Abbildung 73. Monomerumsatz-Zeit-Verläufe der radikalischen Polymerisation von $0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ teilionisierter AA und $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ nicht- und vollständig ionisierter AA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator bei verschiedenen Ionisationsgraden: $\alpha = 0,3$ (A), $\alpha = 0,5$ (B), $\alpha = 0,7$ (C) und $\alpha = 1,0$ (D). Das Gegenion wurde innerhalb der Familie der Alkalimetalle von Li^+ nach Cs^+ variiert. Die Daten in D wurden Abbildung 68 entnommen und zum besseren Vergleich erneut gezeigt. Wiederholungsexperimente ergaben eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit. Zur besseren Übersicht ist nur jeder fünfte Datenpunkt gezeigt. Nachgedruckt mit Erlaubnis von Drawe, P.; Buback, M.; Lacík, I. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 1333, Copyright 2015 Wiley VCH.

Wie aus Abbildung 73 ersichtlich, sinkt die Polymerisationsrate mit steigendem α und entlang der homologen Reihe der Alkalimetalle von Lithium nach Cäsium. Bei $\alpha = 0,3$ (A in Abbildung 73) kann der Einfluss

der Gegenionen im Rahmen der Messgenauigkeit nicht sicher festgestellt werden. Bei größeren Ionisationsgraden $\alpha = 0,5$, $\alpha = 0,7$ und $\alpha = 1,0$ (B, C und D in Abbildung 73) wird hingegen der Einfluss der Gegenionen deutlich, wobei CsAA am langsamsten und LiAA am schnellsten polymerisiert.

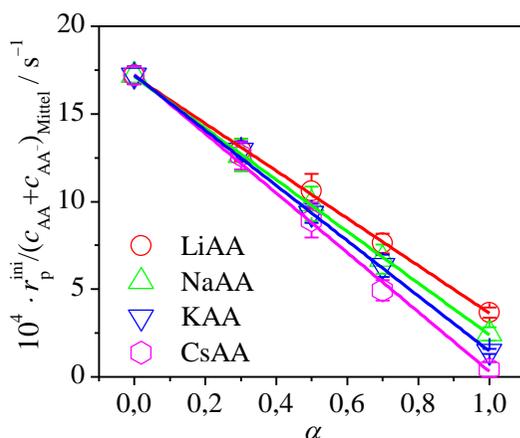


Abbildung 74. Gemittelte reduzierte initiale Polymerisationsrate, $r_p^{\text{ini}} / (c_{\text{AA}} + c_{\text{AA}^-})_{\text{Mittel}}$, als Funktion des Ionisationsgrads, α , für die radikalische Polymerisation von $0,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ teilionisierter AA und $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ nicht- und vollständig ionisierter AA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator. Das Gegenion wurde innerhalb der Familie der Alkalimetalle von Lithium nach Cäsium variiert. Die Streuung resultiert aus der Mittelung der Wiederholexperimente. Die Daten für NaAA als Funktion von α sind bereits in Abbildung 65 und die Werte bei $\alpha = 1$ für verschiedene Gegenionen sind ebenfalls bereits in Abbildung 71 gezeigt. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus Drawe, P.; Buback, M.; Lacík, I. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 1333, Copyright 2015 Wiley VCH.

Die den Umsatz-Zeit-Verläufen in Abbildung 73 zugehörigen gemittelten reduzierten Polymerisationsraten sind in Abbildung 74 als Funktion des Ionisationsgrads α dargestellt. Die Daten für Natrium sind bereits in Abbildung 65 gezeigt und zum besseren Vergleich erneut aufgeführt. $r_p^{\text{ini}} / (c_{\text{AA}^-})_{\text{Mittel}}$ nimmt linear mit α für alle Gegenionen ab, wobei die Stärke der Abnahme entlang der homologen Reihe von Lithium nach Cäsium zunimmt. Dieses Ergebnis stimmt mit den zuvor dargestellten Daten überein und zeigt, dass der Effekt der Gegenionen auch für Polymerisationen von teilionisierter AA nicht vernachlässigt werden darf.

10.3 Vergleich von ionisierter Acrylsäure und ionisierter Methacrylsäure

Da die phänomenologische Betrachtung der experimentellen Daten in Kapitel 10.2 zeigt, dass die MCR-Kinetik eine wichtige Rolle bei der radikalischen Polymerisationskinetik von vollständig ionisierter AA spielt, wird im folgenden Kapitel ionisierte AA mit ionisierter MAA verglichen, um ein tieferes Verständnis für den Einfluss der MCR-Kinetik zu erhalten.

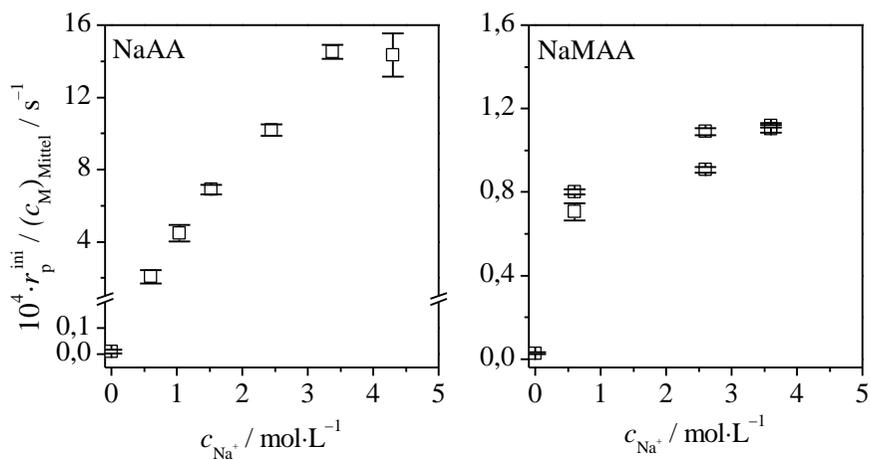


Abbildung 75. Vergleich der reduzierten Polymerisationsraten von $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Natriumacrylat und Natriummethacrylat in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator. Die Natriumkonzentration wurde durch Zugabe von NaCl, 15-Krone-5 und 2.2.2-Kryptand zwischen ~ 0 und $3,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ variiert.

Die ionisierten Formen der Acryl- und Methacrylsäure ähneln sich strukturell und besitzen beide eine Carboxylat-Funktion als Seitengruppe. Aus diesem Grund sollten sich die Effekte der Gegenionen ähnlich stark auf die Polymerisation beider Monomere auswirken. Der einzige Unterschied besteht in der α -Methylgruppe von NaMAA. Sie führt zu einem generell um eine bis zwei Größenordnungen kleinerem k_p des Methacrylats aufgrund der Einschränkung der Rotationsfreiheitsgrade im Übergangszustand durch die sterische Hinderung der Methyl-Gruppe.^{12,14,16,34,54} Zudem verhindert die α -

Methylgruppe das *backbiting*, sodass das Methacrylat im Gegensatz zum Acrylat keine MCRs aufweist.

In Abbildung 75 werden die reduzierten Polymerisationsraten von $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAA und NaMAA in D_2O bei 50°C hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Gegenionenkonzentration verglichen. Dazu wurde die Natriumkonzentration durch Zugabe von NaCl, 15-Krone-5 bzw. 2.2.2-Kryptand zwischen ~ 0 und $3,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ variiert. Die zu den Werten gehörigen Umsatz-Zeit-Verläufe sind in Abbildung 64 für NaAA und in Abbildung 52 für NaMAA gezeigt. Wie in Abbildung 75 zu erkennen, erhöht sich die reduzierte Polymerisationsrate beider Monomere mit steigender Natriumkonzentration, wobei jedoch der relative Anstieg für NaAA deutlich stärker ausgeprägt ist als für NaMAA. Die Zugabe von 15-Krone-5 und 2.2.2-Kryptand führt bei beiden Monomeren zu einer erheblichen Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit bis zu einem ähnlichen geringen Absolutwert von $r_p^{\text{ini}}/(c_{\text{AA}^-})_{\text{Mittel}}$ bei $c_{\text{M}^+} = \sim 0$.

Der qualitative Trend von $r_p^{\text{ini}}/(c_{\text{AA}^-})_{\text{Mittel}}$ bei Variation der Gegenionenkonzentration, ist für beide Monomere identisch, jedoch ist der Effekt bei NaAA viel stärker. Die Zugabe von $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl resultiert bei NaMAA in einem Anstieg der Polymerisationsrate um den Faktor 1,5, wohingegen sie bei NaAA zu einem Anstieg von etwa Faktor 7 führt. Dies könnte ein Hinweis für den Einfluss der Gegenionen auf die MCR-Kinetik sein.

Durch die *backbiting*-Reaktion werden SPRs in MCRs umgewandelt, deren Geschwindigkeitskoeffizient der Propagation, k_p^t , um ca. drei Größenordnungen kleiner ist als der von SPRs, k_p^s .^{16,28} Dies hat zur Folge, dass der scheinbare Geschwindigkeitskoeffizient der Propagation, k_p^{app} , (siehe Gleichung (60)) kleiner ist als k_p^s wobei die Differenz beider Koeffizienten vom Verhältnis der SPRs zu den MCRs abhängt. Dieses Verhältnis liegt bei ionischen Monomeren, wie bereits in Kapitel 8.3 für TMAEA gefunden, $x_{\text{MCR}}(\text{TMAEA}) > 90\%$, stark auf der Seite der MCRs. Somit hat bereits eine geringfügige Verschiebung des Gleichgewichts zur Seite der SPRs, z.B. durch ein steigendes k_p^t oder eine höhere Monomerkonzentration (Gleichung (58) in Kapitel 8.3), einen großen Effekt auf die Polymerisationsgeschwindigkeit der ionisierten AA, da die SPRs für den Umsatz verantwortlich sind.

Da k_p und $\langle k_t \rangle$ von vollständig ionisierter Methacrylsäure, wie anhand der Auswertung in Kapitel 9 gezeigt, mit der Gegenionenkonzentration steigen, könnte dies aufgrund des ähnlichen Verlaufs in Abbildung 75 auch für die Geschwindigkeitskoeffizienten k_p^s , k_p^t , $\langle k_t^{ss} \rangle$ und $\langle k_t^{st} \rangle$ der vollständig ionisierten AA der Fall sein. Dies bedeutet, dass durch die zunehmende Gegenionenkonzentration nicht nur k_p^s steigen würde, sondern auch k_p^t , was eine Verschiebung des Gleichgewichts zu Seiten der SPRs zur Folge hätte (Gleichung (58) in Kapitel 8.3). Die daraus resultierende zusätzliche Beschleunigung der Polymerisation würde zu einem viel stärkeren Anstieg der Polymerisationsrate von NaAA im Vergleich zu NaMAA führen, was ein Verhalten wie in Abbildung 75 zur Folge haben könnte. Die MCR-Kinetik von NaAA könnte somit hauptverantwortlich für die unterschiedliche Ausprägung des Effekts der Gegenionen bei NaMAA und NaAA sein.

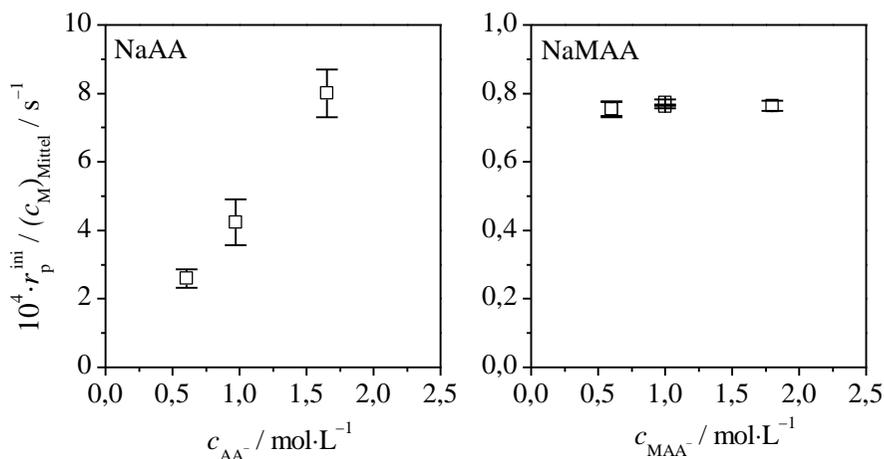


Abbildung 76. Vergleich der reduzierten Polymerisationsraten von 0,6 bis 1,7 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAA und von 0,6 bis 1,8 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaMAA in D_2O bei 50 °C mit 12 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator.

Ob der Geschwindigkeitskoeffizient des *backbitings*, k_{bb} , ebenfalls durch die Gegenionenkonzentration beeinflusst wird, lässt sich anhand der Daten nicht feststellen. Um dies zu untersuchen und zusätzlich dazu den Einfluss der Gegenionen auf k_p^s , k_p^t , $\langle k_t^{ss} \rangle$ und $\langle k_t^{st} \rangle$ zu quantifizieren, wird in Abschnitt 10.4 die radikalische Polymerisation von NaAA mittels NMR, ESR und mit einem Predici®-Modell analysiert.

Wie bei der Variation der Gegenionenkonzentration, würde der Einfluss von MCRs die unterschiedlichen Abhängigkeiten der reduzierten Polymerisationsraten für NaMAA und NaAA von der Anfangsmonomerkonzentrationen perfekt erklären, wie dies in Abbildung 76 anhand von reduzierten Polymerisationsraten für radikalische Polymerisationen von 0,6 bis 1,7 mol·L⁻¹ NaAA und von 0,6 bis 1,8 mol·L⁻¹ NaMAA in D₂O bei 50 °C mit 12 mmol·L⁻¹ V-50 als thermischen Initiator gezeigt wird. Hierbei führt die Erhöhung der Monomerkonzentration von NaAA von 0,6 auf 1,7 mol·L⁻¹ zu einem Anstieg der Polymerisationsrate um etwa das dreifache, wohingegen die gleiche Erhöhung bei NaMAA nahezu keinen Einfluss auf die Polymerisationsrate zeigt. Diese Unabhängigkeit resultiert aus einem ähnlichen Anstieg von k_p und $\langle k_t \rangle$ mit c_{MAA^-} (siehe Kapitel 9.5). Die reduzierte Polymerisationsrate von NaAA nimmt hingegen stark zu, da zusätzlich zu k_p^s und $\langle k_t^{ss} \rangle$ sowohl k_p^t als auch c_{AA^-} steigen und sich somit das Gleichgewicht zwischen SPRs und MCRs zur Seite der SPRs hin verschiebt.

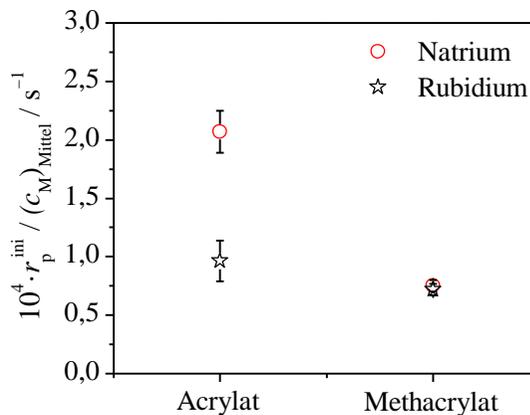


Abbildung 77. Vergleich der reduzierten Polymerisationsraten von 0,6 mol·L⁻¹ vollständig ionisierter Acryl- und Methacrylsäure in D₂O bei 50 °C mit 12 mmol·L⁻¹ V-50 als thermischen Initiator und Natrium sowie mit Rubidium als Gegenion.

Abschließend wird geprüft, wie sich die Art des Gegenions auf die MCR-Kinetik von NaAA auswirkt. Abbildung 77 zeigt dazu die reduzierten Polymerisationsraten für Polymerisationen von 0,6 mol·L⁻¹ vollständig

ionisierter Acryl- und Methacrylsäure in D₂O bei 50 °C mit Natrium sowie mit Rubidium als Gegenion.

Wie anhand von Abbildung 77 eindeutig zu erkennen, beeinflusst auch die Art des Gegenions die Wachstumskinetik. Während sich bei vollständig ionisierter MAA die Polymerisationsrate kaum verändert, könnte ein Anstieg von k_p^t für ionisierte AA beim Übergang von Rubidium zu Natrium als Gegenion das Gleichgewicht zur Seite der SPRs verschieben und so dazu führen, dass die Polymerisationsrate von vollständig ionisierter AA in der homologen Reihe von Cäsium- zu Lithium-Gegenkationen ansteigt.

10.4 Einfluss der MCR-Kinetik

Da Kapitel 10.3 viele Hinweise dafür lieferte, dass MCRs verantwortlich für die starke Abhängigkeit der Kinetik vollständig ionisierter AA von der Monomerkonzentration und der Art und Konzentration der Gegenionen sein könnte, wird im Folgenden die MCR-Kinetik mittels SP-PLP-ESR, NMR und Predici[®]-Modellierung bei 50 °C genauer untersucht.

Abbildung 78 zeigt ein ESR-Spektrum von 1,2 mol·L⁻¹ vollständig ionisierter AA in D₂O bei 50 °C mit Darocur1173 als Photoinitiator. Die Erzeugung der Radikale erfolgte mittels eines gepulsten Lasers bei einer Pulsfrequenz von 20 Hz. Die periodische Bestrahlung führt zu einer oszillierenden Struktur des SPR-Signals (z.B. Abbildung 78B), die aus der nahezu augenblicklichen Bildung und dem schnellen Abbau der SPR-Radikale resultiert. Diese Struktur erlaubt, SPR-Banden zweifelsfrei zu identifizieren. MCR-Banden zeigen diese Oszillationen nicht.

Das ESR-Spektrum in Abbildung 78A setzt sich aus einem SPR- und einem MCR-Anteil zusammen, wobei das Intensitätsverhältnis der Signale im Spektrum das Verhältnis von SPRs zu MCRs widerspiegelt. Die Kenntnis der exakten Intensitäten beider Signale erlaubt somit die Berechnung des SPR-MCR-Verhältnis‘.

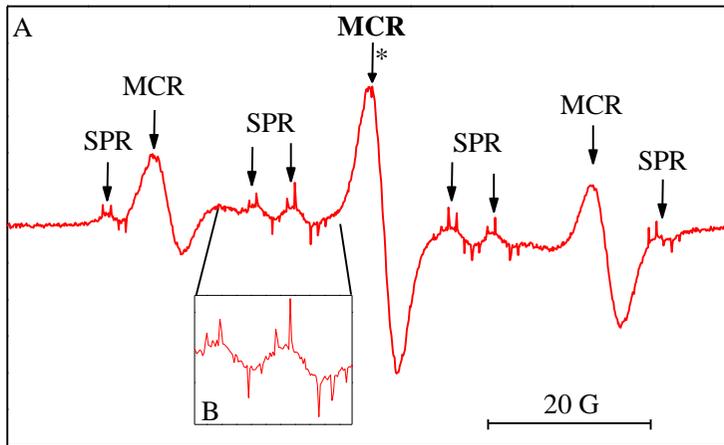


Abbildung 78. ESR-Spektrum von $1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ionisierter AA gelöst in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Der verwendete Photoinitiator war Darocur1173. Die Polymerisation wurde mittels eines gepulsten Lasers bei einer Pulsfrequenz von 20 Hz gestartet. Die Position im magnetischen Feld, bei der die zeitaufgelösten Einzelpulsexperimente durchgeführt wurden, ist durch den Stern (*) gekennzeichnet. Dieses Spektrum wurde in Zusammenarbeit mit Hendrik Kattner aufgenommen.

Die Gesamtintensität des jeweiligen SPR- und MCR-Signals wird jedoch in Teilsignale aufgespalten, was aus einer Hyperfeinkopplung des Radikalspins mit dem Kernspin der Protonen in näherer Umgebung resultiert. Die Hyperfeinkopplung der SPRs erfolgt mit zwei Protonen an β -Position und einem Proton an α -Position (Abbildung 79, links), wobei die Hyperfeinkopplung zum α -Proton stärker ist als zu den zwei β -Protonen. Daraus resultiert ein Dublett von Triplets mit der Intensitätsverteilung 1:1:1:1:1:1. Im Fall der MCRs erfolgt eine Hyperfeinkopplung mit nur zwei der vier in β -Position benachbarten Protonen (Abbildung 79, rechts), was zu einem Dublett von Dublett mit identischer Kopplungskonstante und folglich zu einem Triplet mit Intensitätsverteilung 1:2:1 führt. Dies ist nur möglich, wenn die freie Drehbarkeit entlang der $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Einfachbindung (rotierender Pfeil in Abbildung 79) eingeschränkt ist, da in diesem Fall die Hyperfeinkopplungskonstanten vom Diederwinkel des stabilsten Konformers abhängen.^{162,163}

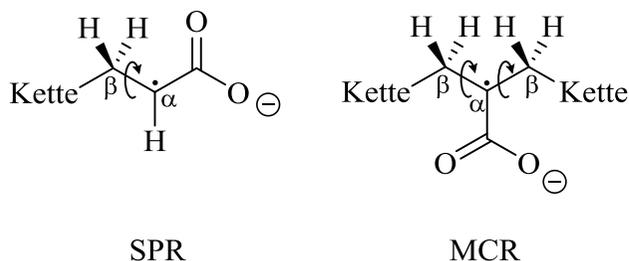


Abbildung 79. Strukturen der SPRs (links) und MCRs (rechts), die während der radikalischen Polymerisation von ionisierter AA auftreten.

Wie in Abbildung 78 zu erkennen, ist die ESR-Intensität der MCRs deutlich größer als die der SPRs und das SPR-Spektrum vom MCR-Spektrum überlagert. Dies hat zur Folge, dass die Bestimmung von $k_t^{ss}(1,1)$ durch Einzelpulsexperimente nicht ohne Näherung möglich ist. Es müsste angenommen werden, dass die relative Änderung des MCR-Signals, das das SPR-Signal überlagert, im Verhältnis zur Änderung des SPR-Signals vernachlässigt werden kann.

Der hohe Anteil von MCRs im Verhältnis zu den SPRs bestätigt die qualitative Analyse in Kapitel 10.3, in der ein hoher MCR-Anteil als Ursache für die stärkeren Abhängigkeiten der ionisierten AA von der Art und Konzentration der Gegenionen im Vergleich zu ionisierter MAA postuliert wurde.

Die individuellen Geschwindigkeitskoeffizienten von NaAA, $k_t^{ss}(1,1)$, k_p^t und k_{bb} wurden bereits für die radikalische Polymerisation von 20 wt% NaAA in H₂O von 0 bis 60 °C mittels SP-PLP-ESR untersucht.²⁸ Da bei der Aufnahme der SPR-Konzentrations-Zeit-Verläufe in der früheren Studie für die SPRs eine magnetische Feldposition gewählt wurde, die von einem Signal der MCRs überlagert wurde, kann dies die Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten der SPR-SPR-Homoterminierung, $k_t^{ss}(1,1)$ verfälschen. Da dieser Koeffizient in die Anpassung der MCR-Konzentrations-Zeit-Verläufe eingeht, kann eine fehlerhafte Bestimmung auch von k_{bb} und k_p^t nicht ausgeschlossen werden. Auch wurde der Geschwindigkeitskoeffizient der Kreuzterminierung $k_t^{st}(1,1)$ bei der früheren Anpassung der ESR-Daten vernachlässigt. Dies könnte ebenfalls k_{bb} und k_p^t verfälschen, da $k_t^{st}(1,1)$ für ionische Monomere relevant ist, wie am Beispiel von TMAEA in Kapitel 8.2 gezeigt. Aus diesen Gründen

wurden SP-PLP-ESR Experimente von $1,2$ und $2,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, in denen nur die Konzentrations-Zeit-Verläufe für MCRs bei der charakteristischen Feldposition 3345 G gemessen wurden, die mit dem Stern in Abbildung 78 gekennzeichnet ist.

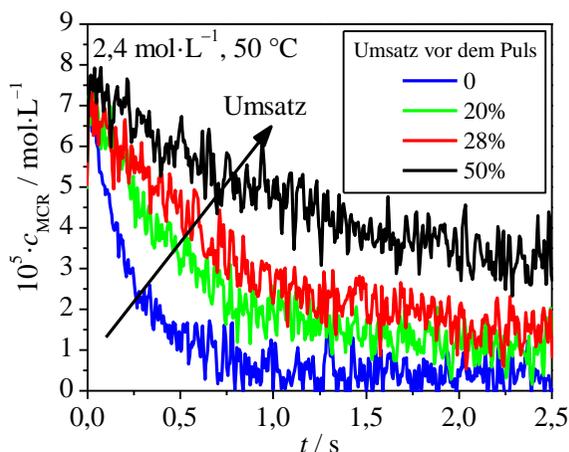


Abbildung 80. MCR-Konzentrations-Zeit-Verläufe für Polymerisationen von $2,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Darocur1173 als Photoinitiator. Die Verläufe wurden nach dem ersten, sechsten, achten bzw. zwölften Puls aufgezeichnet, wobei pro Puls in etwa 4% Umsatz generiert wird. Der Pfeil zeigt die Richtung des steigenden Umsatzes während des Experiments an.

Abbildung 80 zeigt die erhaltenen MCR-Konzentrations-Zeit-Verläufe von Einzelpuls-induzierten radikalischen Polymerisationen von ionisierter AA ($2,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ und verschiedenen Umsätzen, wobei pro Puls in etwa 4% Umsatz generiert wurde. Das Abklingen der MCR-Konzentration mit der Zeit (Abbildung 80) verläuft bei höheren Umsätzen langsamer. Dies zeigt an, dass das Wachstum der MCRs die Terminierung beeinflussen könnte, wobei ein schnelles Wachstum eine schnelle Terminierung zur Folge hat. Es ist davon auszugehen, dass die aus dem Wachstumschritt der MCRs entstehenden SPRs die wesentliche terminierende Spezies sind. Bei geringen Umsätzen dominieren daher die SPR-SPR-Homoterminierung und die SPR-MCR-Kreuzterminierung. Bei der weiteren Betrachtung kann die MCR-MCR-Homoterminierung vernachlässigt werden, da sie erst bei hohem Umsatz relevant wird.

Abbildung 80 zeigt auch, dass der MCR-Anteil mit dem Umsatz bzw. mit sinkender Monomerkonzentration ansteigt. Dies erklärt, warum bei der chemisch initiierten radikalischen Polymerisation von ionisierter AA in Kapitel 10.2 kein vollständiger Umsatz erreicht wurde. Da der Anteil der MCRs bei hohem Umsatz fast 100% beträgt, wird aufgrund des kleinen k_p^{app} und der geringen Monomerkonzentration, das Polymerwachstum sehr stark verlangsamt.

Tabelle 15. Elementarreaktionen, die zur Modellierung der radikalischen Polymerisation von ionisierter Acrylsäure verwendet wurden. I ist ein Initiatormolekül, SPR_i^\bullet ein wachsendes Radikal mit der Radikalfunktion am Kettenende, MCR_i^\bullet eine wachsendes Radikal mit der Radikalfunktion innerhalb der Kette, M das Monomer und P das Polymer.

Kinetisches Schema		
Initiatorzerfall ^a		$\text{I} \xrightarrow{k_d} 2f \cdot \text{R}_0^\bullet$
Kettenstart		$\text{R}_0^\bullet + \text{M} \xrightarrow{k_i} \text{R}_1^\bullet$
Propagation der SPRs		$\text{SPR}_i^\bullet + \text{M} \xrightarrow{k_p} \text{SPR}_{i+1}^\bullet$
SPR-SPR Homoterminierung	Kombination	$\text{SPR}_i^\bullet + \text{SPR}_j^\bullet \xrightarrow{k_{tc}} \text{P}_{i+j}$
	Disproportionierung	$\text{SPR}_i^\bullet + \text{SPR}_j^\bullet \xrightarrow{k_{td}} \text{P}_i + \text{P}_j$
Backbiting		$\text{SPR}_i^\bullet \xrightarrow{k_{bb}} \text{MCR}_i^\bullet$
Propagation der MCRs		$\text{MCR}_i^\bullet + \text{M} \xrightarrow{k_p} \text{SPR}_{i+1}^\bullet$
SPR-MCR Kreuzterminierung	Kombination	$\text{SPR}_i^\bullet + \text{MCR}_j^\bullet \xrightarrow{k_{tc}} \text{P}_{i+j}$
	Disproportionierung	$\text{SPR}_i^\bullet + \text{MCR}_j^\bullet \xrightarrow{k_{td}} \text{P}_i + \text{P}_j$
Transfer zum Monomer	SPR	$\text{SPR}_i^\bullet + \text{M} \xrightarrow{C_{tr,M} \cdot k_p^s} \text{P}_i + \text{SPR}_1^\bullet$
	MCR	$\text{MCR}_i^\bullet + \text{M} \xrightarrow{C_{tr,M} \cdot k_p^t} \text{P}_i + \text{SPR}_1^\bullet$

^a Für die Simulation des Umsatz-Zeit-Verlaufs in Kapitel 10.5 relevant.

Um die MCR-Kinetik von vollständig ionisierter AA quantitativ zu untersuchen, wird im Folgenden ein Predici[®]-Modell verwendet, dessen Reaktionsschema in Tabelle 15 zusammengefasst ist. Dieses wurde bereits erfolgreich zur Modellierung von TMAEA in Kapitel 8.2 verwendet. Der Terminierungsmechanismus (Disproportionierung oder Kombination), der Transfer und das Kettenwachstum spielen für die Auswertung der MCR-Verläufe keine signifikante Rolle. Sie sind nur aus Gründen der Vollständigkeit mit angegeben. Als Annahme im Modell wird der Geschwindigkeitskoeffizient der SPR-MCR-Kreuzterminierung, $\langle k_i^{\text{st}} \rangle$, an

den Geschwindigkeitskoeffizienten der SPR-SPR-Homoterminierung, $\langle k_t^{ss} \rangle$, gekoppelt: $\langle k_t^{st} \rangle = 0,5 \cdot \langle k_t^{ss} \rangle$, wobei der Faktor 0,5 dem Quotienten entspricht, der für $\langle k_t^{st} \rangle$ und $\langle k_t^{ss} \rangle$ von TMAEA gefunden wurde (Kapitel 8.2).¹¹⁵

Um das ESR-Einzelpulsexperiment zu simulieren, wird die Konzentration der Primärradikale im Modell, $c_{R^{\bullet}}^0$, zum Zeitpunkt des Laserpulses $t = 0$ auf den Wert gesetzt, der durch Kalibrierung mit TEMPOL bestimmt wurde (Kapitel 4.8).

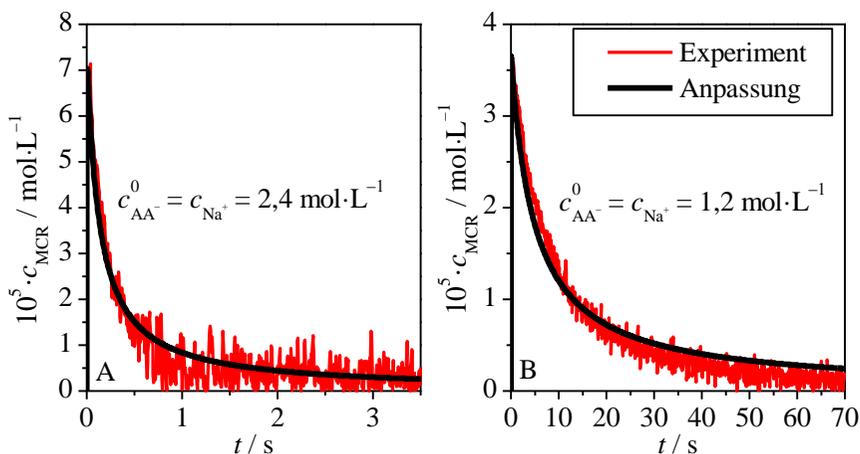


Abbildung 81. Experimentelle und simulierte MCR-Konzentrations-Zeit Verläufe von 2,4 (A) und 1,2 mol·L⁻¹ (B) NaAA in D₂O bei 50 °C mit Darocur1173 als Photoinitiator. Die Radikalkonzentration nach dem Puls beträgt $c_{SPR}^0 = 8,0 \times 10^{-5}$ mol·L⁻¹ (A) bzw. $c_{SPR}^0 = 3,5 \times 10^{-5}$ mol·L⁻¹ (B).

Da die SPR-Kinetik nicht experimentell zugänglich war, werden kettenlängengemittelte $\langle k_t \rangle$ -Werte zur Simulation verwendet. Aus demselben Grund können keine Absolutwerte für k_{bb} und k_p^t bestimmt werden, da hierzu die exakte Kenntnis von $k_t^{ss}(1,1)$ nötig ist. Die Anpassung der experimentellen Daten erfolgt daher über die gekoppelten Parameter $k_{bb}/\langle k_t^{ss} \rangle$ und k_p^t/k_{bb} , wobei $k_{bb}/\langle k_t^{ss} \rangle$ die maximale MCR-Konzentration kurz nach dem Puls widerspiegelt und k_p^t/k_{bb} hauptsächlich durch den Abbau der MCR-Konzentration mit der Zeit bestimmt wird.

Abbildung 81 zeigt mittels SP-PLP-ESR gemessene MCR-Konzentrations-Zeit-Verläufe für 1,2 und 2,4 mol·L⁻¹ NaAA in D₂O bei

50 °C. Die durch den Laserpuls erzeugte Radikalkonzentration beträgt $c_{R,}^0 = 8,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei (A) und $c_{R,}^0 = 3,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei (B). Die gekoppelten Parameter $k_{bb}/\langle k_t^{ss} \rangle$ und k_p^t/k_{bb} , die aus der Anpassung der experimentellen Daten mit Hilfe des oben beschriebenen Predici[®]-Modells resultieren, sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Die zugehörigen simulierten MCR-Konzentrations-Zeit-Verläufe sind als schwarze Linien Abbildung 81 enthalten.

Aus dem gekoppelten Parameter $k_{bb}/\langle k_t^{ss} \rangle$ ergibt sich, dass $\langle k_t^{ss} \rangle$ nur ca. drei Größenordnungen größer ist als k_{bb} . Dieser geringe Unterschied ist außergewöhnlich im Vergleich mit anderen ionischen¹¹⁵ $k_{bb}/\langle k_t^{ss} \rangle(\text{TMAEA}) = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Kapitel 8.2) und nicht-ionischen²⁷ Monomeren $k_{bb}/\langle k_t^{ss} \rangle(\text{AA}) = 2,9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Er belegt die Dominanz der MCR-Kinetik bei vollständig ionisierter AA.

Tabelle 16. Gekoppelte Parameter $k_{bb}/\langle k_t^{ss} \rangle$ und k_p^t/k_{bb} für die radikalische Polymerisation von NaAA in D₂O bei 50 °C und verschiedenen Anfangsmonomerkonzentrationen, c_{NaAA}^0 .

$c_{\text{NaAA}}^0 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$(k_{bb}/\langle k_t^{ss} \rangle) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$(k_p^t/k_{bb}) / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
2,4	$(9,2 \pm 6,5) \times 10^{-4}$	$(5,2 \pm 3,3) \times 10^{-2}$
1,2	$(9,2 \pm 6,5) \times 10^{-4}$	$(1,6 \pm 1,0) \times 10^{-2}$

Der gekoppelte Parameter $k_{bb}/\langle k_t^{ss} \rangle$ ist identisch für die beiden Start-Monomerkonzentrationen in Abbildung 81 A und B. Dies bedeutet, dass sich k_{bb} mit der Gegenionenkonzentration ähnlich wie $\langle k_t^{ss} \rangle$ ändert. Aus dem Vergleich der Daten für NaAA und NaMAA in Kapitel 10.3 wurde deutlich, dass $\langle k_t^{ss} \rangle$ mit der Gegenionenkonzentration steigt, sodass folglich auch k_{bb} mit der Gegenionenkonzentration zunimmt.

Setzt man für $\langle k_t^{ss} \rangle$ von NaAA einen Wert an, der in der Größenordnung anderer ionischer Monomere, wie z.B. von TMAEA, liegt, $\langle k_t^{ss} \rangle = 7 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (berechnet aus der Kettenlängenabhängigkeit von TMAEA für eine mittlere Kettenlänge von $i = 500$), würde daraus ein $k_{bb}(\text{NaAA}) = 670 \text{ s}^{-1}$ resultieren, das nahe bei dem Wert für nicht-ionisierte AA liegt $k_{bb}(\text{AA}) = 650 \text{ s}^{-1}$.²⁷

Der gekoppelte Parameter k_p^t/k_{bb} liegt in der Größenordnung, die auch für TMAEA gefunden wurde. Der Vergleich der Werte in Tabelle 16 zeigt, dass k_p^t/k_{bb} mit steigender Gegenionenkonzentration zunimmt. Dies bedeutet, dass k_p^t stärker als k_{bb} mit der Gegenionenkonzentration steigt. Damit verschiebt sich auch das Verhältnis von SPRs zu MCRs zugunsten der SPRs, wodurch die Polymerisation stark beschleunigt wird. Dies erklärt den starken Anstieg von $r_p^{ini}/(c_{AA^-})_{Mittel}$, der in Abbildung 71 gefunden wurde.

Jeder *backbiting*-Schritt mit darauf folgendem MCR-Wachstum führt zu einem Verzweigungspunkt (BP, englisch: *branching points*) entlang der Polymerkette. Die Struktur einer solchen Kurzkettenverzweigung ist anschaulich in Abbildung 82 dargestellt. Die farbigen Sterne symbolisieren dabei die einzelnen C-Atome des Polymerrückrats, die im ^{13}C -NMR unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen.

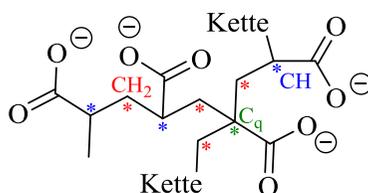


Abbildung 82. Kennzeichnung der Kurzkettenverzweigung entlang der Polymerkette (grüner Stern, C_q), die durch einen *backbiting*-Schritt mit anschließendem MCR-Wachstum entsteht. Die Kohlenstoffatome des Polymerrückrats sind den zugehörigen NMR-Signalen in Abbildung 83 zugeordnet.

Der Anteil dieser BPs kann unter der Annahme vernachlässigbarer Kreuzterminierung und vernachlässigbaren Transfer mittels Gleichung (61) berechnet werden,

$$x_{BP} = \frac{r_{bb}}{r_p} = \frac{k_{bb} \cdot c_R^{\text{ges}} \cdot x_{\text{SPR}}}{k_p^s \cdot c_M \cdot c_R^{\text{ges}} \cdot x_{\text{SPR}} + k_p^t \cdot c_M \cdot c_R^{\text{ges}} \cdot x_{\text{MCR}}} \quad (61)$$

wobei x_{SPR} der Anteil der SPRs an der Gesamtradikalkonzentration c_R^{ges} ist.

Da k_p^t mit der Gegenionenkonzentration stärker steigt als k_{bb} , muss nach Gleichung (61) die Zahl der Verzweigungspunkte entlang der Polymerkette abnehmen. Das simultane Verschieben des SPR-MCR-Gleichgewichts auf die Seite der SPRs wirkt in dieselbe Richtung, da k_p^s um drei

Größenordnungen größer ist als k_p^t und durch ein zunehmendes x_{SPR} an Bedeutung gewinnt.

Um diese Vorhersage zu prüfen, wurden ^{13}C -NMR-Messungen an Polymerproben durchgeführt, die durch radikalische Polymerisation von $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAA in Wasser bei 50°C mit $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl bzw. ohne zusätzliches Salz generiert wurden. Der Initiator war Darocur1173 und die Radikalbildung erfolgte photochemisch mit einer 100 W UV-Lampe in einem Abstand von 30 cm zur Probe. Der Umsatz, bei dem die Polymerprobe entnommen wurde, betrug 20% und die Aufreinigung der Polymerproben erfolgte mittels Dialyse. Abbildung 83 zeigt einen Ausschnitt aus den resultierenden NMR-Spektren. Die vollständigen Spektren sind in Abbildung 7 in Kapitel 4.10 und Abbildung 105 im Anhang gezeigt.

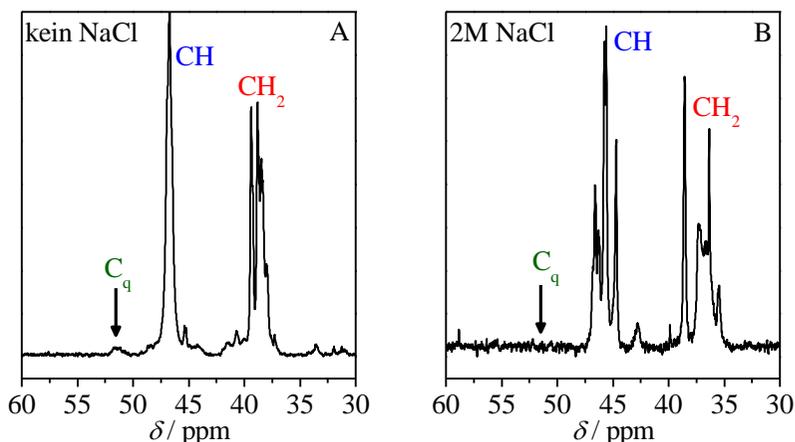


Abbildung 83. ^{13}C -NMR des Polymers in D_2O , das durch radikalische Polymerisation von $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAA in D_2O bei 50°C ohne (A) bzw. mit $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl (B) generiert wurde. Der Initiator war Darocur1173. Die Radikalbildung erfolgte photochemisch mit einer 100 W UV-Lampe in einem Abstand von 30 cm. Der Umsatz bei dem die Polymerprobe entnommen wurde, betrug 20%. Die Aufreinigung der Polymerproben erfolgte durch Dialyse. Die Position des quartären Kohlenstoffs ist mit C_q gekennzeichnet. Die Akquisitionszeit des FID betrug 0,53 s, die Relaxationszeit 2,5 s und der Pulswinkel 36° . Pro NMR-Spektrum wurden 16000 Einzelmessungen gemittelt.

Die Zuordnung der NMR-Signale in Abbildung 83 zu den Kohlenstoffatomen des Polymerrückrats ist in Abbildung 82 enthalten. Diese Zuordnung findet sich auch für nicht-ionisierte AA in der Literatur.¹⁴⁹

Die chemische Verschiebung des Signals des Carboxylat-Kohlenstoffs der Seitengruppe, $\delta(\text{O}=\text{C}-\text{O}^-) = 182,5 / \text{ppm}$, kann Abbildung 7 in Kapitel 4.10 und Abbildung 105 im Anhang entnommen werden.

Der Anteil an Verzweigungspunkten innerhalb der Polymerkette lässt sich aus dem Quotienten der Intensitäten der Signale des quartären und des CH-Kohlenstoffs ermitteln, da jeder Wachstumsschritt eines SPRs zu einem CH und jeder *backbiting*-Schritt mit darauffolgendem MCR-Wachstum zu einem C_q führt. Ein Vergleich der C_q - und CH-Signalintensitäten in Abbildung 83A ergibt einen Anteil von $x_{\text{BP}} = 1,5\%$ Verzweigungspunkten innerhalb der Polymerkette. Dies bedeutet, dass bei einer beispielhaften mittleren Kettenlänge von 500 ca. acht Verzweigungspunkte auftreten. In Abbildung 83B ist die Intensität des C_q -Signals so gering, dass sie im Rahmen der Messempfindlichkeit des NMRs nicht zu detektieren ist.

Der Vergleich von Abbildung 83 A und B in Kombination mit Gleichung (61) belegt, dass die Anzahl der Verzweigungspunkte bei konstanter Monomerkonzentration mit steigender Gegenionenkonzentration abnimmt. Hierdurch wird bestätigt, dass k_p^s und k_p^t mit der Gegenionenkonzentration steigen.

Die Ergebnisse dieses Kapitels zeigen eindeutig, dass die Art und Konzentration der Gegenionen die MCR-Kinetik der ionisierten AA beeinflusst, was zu den in Kapitel 10.2 beobachteten starken Abhängigkeiten der Polymerisationsgeschwindigkeit führt.

10.5 Kritische Prüfung der Ergebnisse

Die Ergebnisse aus Kapitel 10.4 werden im Folgenden am Beispiel eines gemessenen Umsatz-Zeit-Verlaufs für $1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAA in D_2O bei 50°C mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator mittels Predici[®]-Simulation kritisch überprüft.

Das Predici[®]-Modell basiert auf dem kinetischen Schema, das in Tabelle 15 dargestellt ist, wobei zusätzlich die Terminierung von Primärradikalen mit SPRs und MCRs berücksichtigt wird. Dieser zusätzliche Reaktionsschritt ist vor allem bei hohen Umsätzen relevant.

Im Modell wird angenommen, dass die gemittelten Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung, $\langle k_t^{ss} \rangle$ und $\langle k_t^{st} \rangle$, für NaAA, von denen für

1,4 mol·L⁻¹ TMAEA in Wasser bei 50 °C (siehe Kapitel 8.2) bei einer mittleren Kettenlänge von $i=500$ übernommen werden können: $\langle k_t^{ss} \rangle = 7 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und $\langle k_t^{st} \rangle = 1 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, da beide Monomere ionisch sind und vermutlich ein ähnliches Diffusionsverhalten in Wasser aufweisen. Als Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung von Primärradikalen mit SPRs und MCRs werden entsprechend die $k_{t(1,1)}$ -Werte der SPR-SPR-Homoterminierung und SPR-MCR-Kreuzterminierung von 1,4 mol·L⁻¹ TMAEA in Wasser bei 50 °C (siehe Kapitel 8.2) verwendet: $k_t^{ss}(1,1) = 1,2 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und $k_t^{st}(1,1) = 1,7 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Wie bereits erfolgreich zur Modellierung von nicht-ionisierter AA in wässriger Lösung angewandt, wird der Geschwindigkeitskoeffizient der MCR-MCR-Homoterminierung über den Faktor 10^{-2} an $\langle k_t^{ss} \rangle$ gekoppelt: $\langle k_t^{tt} \rangle = \langle k_t^{ss} \rangle \cdot 10^{-2}$.¹⁵¹

Die Nutzung der gekoppelten Parameter aus Kapitel 10.4 ermöglicht die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten des *backbitings* und des MCR-Wachstums zu: $k_{bb} = 670 \text{ s}^{-1}$ und $k_p^t = 11 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Als Geschwindigkeitskoeffizient des SPR-Wachstums wird der literaturbekannte Wert für 1,5 mol·L⁻¹ nicht-ionisierte AA in Wasser bei 50 °C verwendet,¹³ der jedoch um eine Größenordnung reduziert wird: $k_p^s(\text{NaAA}) = 0,1 \cdot k_p^s(\text{AA}) = 1,7 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, da sowohl für AA als auch für MAA gefunden wurde, dass k_p bei vollständiger Ionisierung um eine Größenordnung unter dem Wert des nicht-ionischen Monomers liegt.^{14,16} Transfer zum Monomer wird über die Transferkonstante $C_{tr} = 1 \times 10^{-5}$ berücksichtigt, die dem Wert von vollständig ionisierter MAA entspricht (Kapitel 9.3). Die Zerfallskinetik von V-50 ist literaturbekannt.¹⁵⁹

Abbildung 84 zeigt den experimentellen und simulierten Umsatz-Zeit-Verlauf für 1,2 mol·L⁻¹ NaAA in D₂O bei 50 °C mit 12 mmol·L⁻¹ V-50 als thermischen Initiator, sowie den Anteil an MCRs, x_{MCR} , über den gesamten Umsatzbereich.

In Tabelle 17 sind die experimentellen und simulierten Zahlenmittel, M_n , bzw. Gewichtsmittel, M_w , der Molmassenverteilungen des nach Polymerisation zu vollständigem Umsatz erhaltenen Polymers verglichen. Die zugehörige MMD findet sich in Abbildung 106 im Anhang. Bei der simulierten MMD wurde eine Gauss-Verbreiterung von $\sigma \cdot b = 0,01$ berücksichtigt (vgl. Kapitel 5.3).

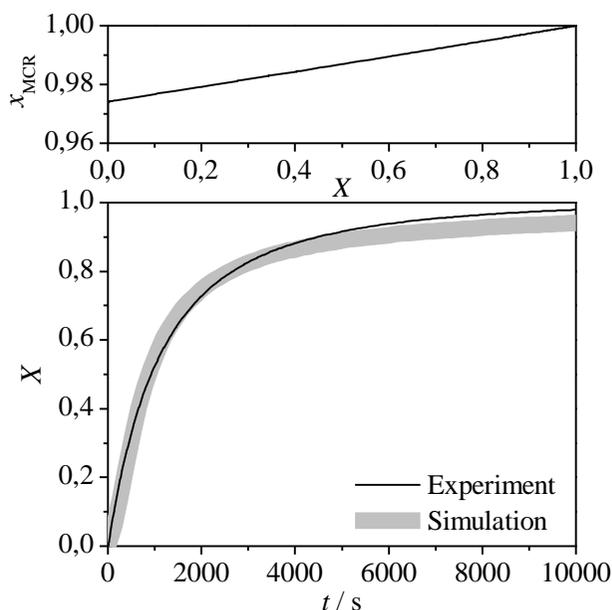


Abbildung 84. Experimentelle und simulierte Umsatz-Zeit-Verläufe von $1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator (unten) sowie der Anteil der MCRs an der Gesamtradikalkonzentration, x_{MCR} , in Abhängigkeit vom Monomerumsatz (oben).

Tabelle 17. Experimentelle und simulierte Zahlenmittel, M_n , und Gewichtsmittel, M_w , der MMDs des Polymers aus der radikalischen Polymerisation von $1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAA in D_2O bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischen Initiator nach Polymerisation zu vollständigem Umsatz. Eine Gauss-Verbreiterung der simulierten MMDs von $\sigma_b = 0,01$ wurde berücksichtigt.

	Experiment	Simulation
$M_n / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$(1,0 \pm 0,2) \times 10^5$	$(8 \pm 2) \times 10^4$
$M_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$(5 \pm 1) \times 10^5$	$(6 \pm 2) \times 10^5$

Experiment und Simulation stimmen, wie Abbildung 84 und Tabelle 17 zeigen, gut überein. Dieses Ergebnis ist sehr zufriedenstellend, da die zur Simulation gewählten Geschwindigkeitskoeffizienten nicht genau bestimmt werden konnten und von verwandten Systemen übernommen wurden.

Der MCR-Anteil in Abbildung 84 (oben) von über 97% bereits zu Beginn der Polymerisation zeigt weiterhin, wie dominant die MCR-Kinetik bei vollständig ionisierter AA ist. Diese Dominanz erklärt die in Kapitel 10.2 beobachteten starken Einflüsse der Art der Gegenionen, sowie der Gegenion- und Monomerkonzentration.

10.6 SP–PLP–NIR von vollständig ionisierter AA

Die Einflüsse der Art und Konzentration der Gegenionen und der Monomerkonzentration auf die radikalische Polymerisation von vollständig ionisierter Acrylsäure werden im Folgenden zusätzlich in SP–PLP–NIR-Experimenten untersucht. Dabei wird auf die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten eingegangen.

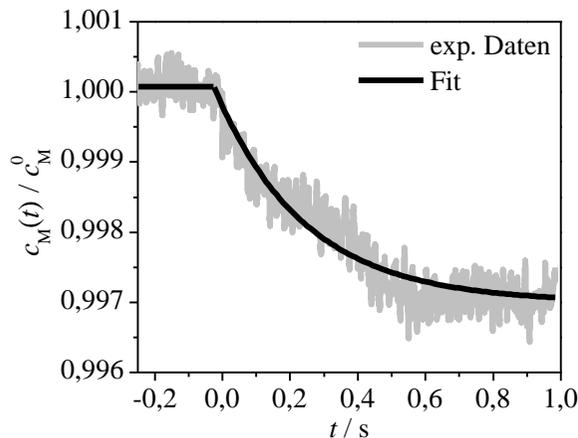


Abbildung 85. Relative Monomerkonzentration, $c_M(t) / c_M^0$ als Funktion der Zeit, t , gemessen während eines SP–PLP–NIR-Experiments von $2,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiAA in wässriger Lösung bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 150 bar mit Darocur1173 als Photoinitiator. Der Laserpuls erfolgt zum Zeitpunkt $t = 0$. Der gekoppelte Parameter $\langle k_t^{\text{app}} \rangle / k_p^{\text{app}}$ wurde durch Anpassung der experimentellen Daten mit Gleichung (48) (Kapitel 4.12) bestimmt.

Die Messgröße des SP–PLP–NIR-Experiments ist der gekoppelte Parameter, $\langle k_t^{\text{app}} \rangle / k_p^{\text{app}}$, der durch Anpassung des Verlaufs der relativen Monomerkonzentration gegen die Zeit, wie in Abbildung 85 (schwarze Linie) gezeigt, über Gleichung (48) (Kapitel 4.12) bestimmt wird.^{19,20,128,129}

Abbildung 85 zeigt beispielhaft für alle Messungen ein SP-PLP-NIR-Experiment für $2,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiAA in wässriger Lösung bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 150 bar mit Darocur1173 als Photoinitiator. Da das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis des SP-PLP-NIR-Experiments mit dem Druck steigt, wurde die Messung bei 150 bar durchgeführt. Dieser Überdruck ist dabei so gering, dass eine mögliche Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten, wie z.B. bei TMAEMA (Kapitel 6) gezeigt, vernachlässigt werden kann, sodass die Daten bei 150 bar auch für Umgebungsdruck gelten. Der Zeitpunkt des Laserpulses entspricht $t = 0$. Der horizontale Bereich vor dem Puls zeigt, dass das Experiment nicht durch Monomerumsatz aufgrund des vorherigen Pulses beeinflusst wird und dass keine Hintergrundpolymerisation auftritt. Mehrere aufeinander folgende Einzelpulseexperimente wurden gemittelt, sodass der mittlere Monomerumsatz etwa 4% pro Pulssequenz betrug.

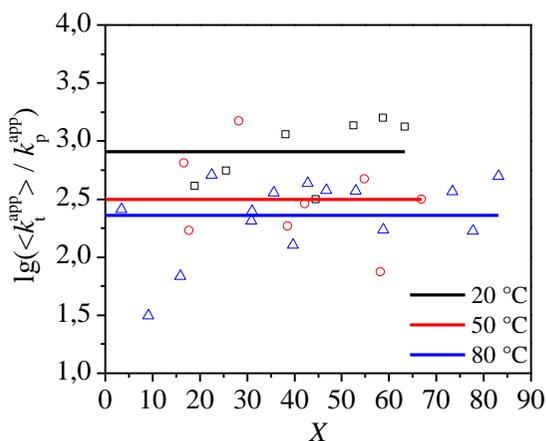


Abbildung 86. Beispielhafte Auftragung des Quotienten der Geschwindigkeitskoeffizienten der kettenlängengemittelten Terminierung, $\langle k_t^{app} \rangle$, und Propagation, k_p^{app} , als Funktion des Umsatzes, X , bestimmt durch SP-PLP-NIR-Experimente von $2,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiAA in D_2O bei 150 bar im Temperaturintervall von 20 bis $80 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Darocur1173 als Photoinitiator (Symbole). Die durchgezogenen Linien entsprechen den gemittelten $\langle k_t^{app} \rangle / k_p^{app}$ -Werten über den gesamten Umsatzbereich.

In Abbildung 86 ist der erhaltene gekoppelte Parameter, $\langle k_t^{app} \rangle / k_p^{app}$, als Funktion des Umsatzes für eine radikalische Polymerisation von $2,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiAA in D_2O bei 150 bar im Temperaturintervall von 20 bis $80 \text{ }^\circ\text{C}$ gezeigt. Weitere entsprechende Auftragungen sind im Anhang zu

finden (Abbildung 107 bis 109). Die $\langle k_t \rangle / k_p$ -Werte wurden bei den jeweiligen Temperaturen über den gesamten Umsatzbereich gemittelt (durchgezogene Linien).

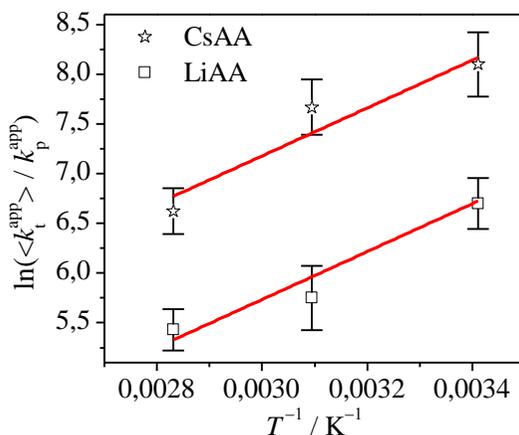


Abbildung 87. Arrhenius-Auftragung der gemittelten Quotienten $\langle k_t^{\text{app}} \rangle / k_p^{\text{app}}$ erhalten durch SP-PLP-NIR-Experimente für $2,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiAA und CsAA in D_2O bei 150 bar. Die Differenz der Aktivierungsenergien beträgt $\Delta E_A = -20 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Abbildung 87 zeigt die resultierenden gemittelten $\langle k_t \rangle / k_p$ -Werte als Funktion der Temperatur. Zusätzlich dazu sind die gemittelten gekoppelten Parameter von $2,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CsAA in D_2O bei 150 bar zwischen 20 und $80 \text{ }^\circ\text{C}$ gezeigt, deren Umsatzabhängigkeit im Anhang in den Abbildung 107 bis 109 dargestellt ist.

Wie aus Abbildung 87 ersichtlich, nimmt der Quotient $\langle k_t^{\text{app}} \rangle / k_p^{\text{app}}$ mit der Temperatur ab. Die Differenz der Aktivierungsenergien von $\langle k_t^{\text{app}} \rangle$ und k_p^{app} ergibt sich aus der linearen Regression der Daten zu: $\Delta E_A = -20 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, sodass $E_A(k_p^{\text{app}})$ um $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ größer ist als $E_A(\langle k_t^{\text{app}} \rangle)$. Sie entspricht der Differenz der Aktivierungsenergien von k_t und k_p^t für TMAEA, die ebenfalls $-20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt.¹¹⁵ Der große MCR-Anteil von vollständig ionisierter AA während der Polymerisation (siehe Abbildung 84) scheint demnach dazu zu führen, dass die Temperaturabhängigkeit von k_p^{app} von der Temperaturabhängigkeit von k_p^t dominiert wird.

Um den Einfluss der Konzentration der Gegenionen auf die radikalische Polymerisation von vollständig ionisierter AA weiter zu untersuchen, wurden SP–PLP–NIR-Experimente von 0,6 bis 2,6 mol·L⁻¹ LiAA in D₂O bei 50 °C und 150 bar, sowie von 1,3 mol·L⁻¹ NaAA in D₂O bei 50 °C und 150 bar durchgeführt. Bei den SP–PLP–NIR-Experimenten von NaAA wurde die Gegenionenkonzentration durch Zugabe von 15-Krone-5 und NaCl zwischen ~0,6 und 2,3 mol·L⁻¹ variiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 88 zusammengefasst. Die zugehörigen individuellen Abhängigkeiten von $\langle k_t^{\text{app}} \rangle / k_p^{\text{app}}$ vom Umsatz bei der jeweiligen Bedingung sind im Anhang dargestellt (Abbildung 107 und 108).

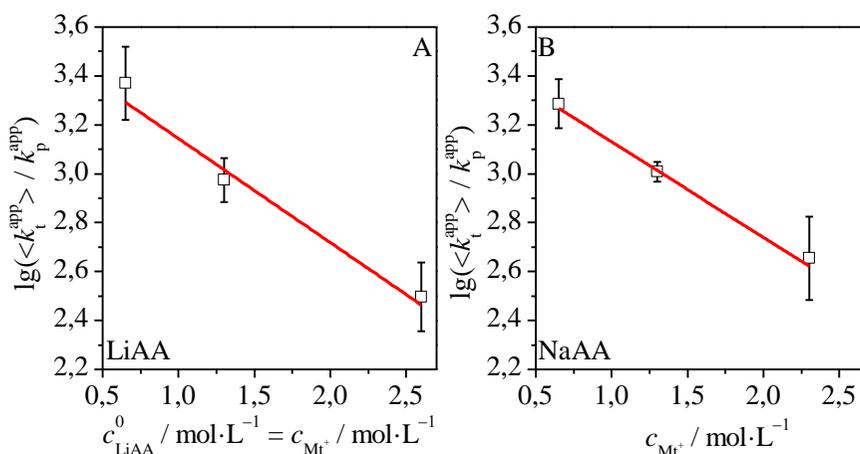


Abbildung 88. (A) Gemittelter Quotient, $\langle k_t^{\text{app}} \rangle / k_p^{\text{app}}$, als Funktion der Monomerkonzentration für die radikalische Polymerisation von 0,6 bis 2,6 mol·L⁻¹ LiAA in D₂O bei 50 °C und 150 bar. (B) Gemittelter Quotient, $\langle k_t^{\text{app}} \rangle / k_p^{\text{app}}$, als Funktion der Gegenionenkonzentration der radikalischen Polymerisation von 1,3 mol·L⁻¹ NaAA in D₂O bei 50 °C. Die Konzentration der Gegenionen wurde durch Zugabe von 1 mol·L⁻¹ NaCl bzw. 1,3 mol·L⁻¹ 15-Krone-5 zwischen ~0,6 und 2,3 mol·L⁻¹ variiert.

Abbildung 88 zeigt, dass die Erhöhung der Gegenionenkonzentration durch die Zugabe von Monomer (A) oder Salz (B) dazu führt, dass der gekoppelte Parameter $\langle k_t^{\text{app}} \rangle / k_p^{\text{app}}$ sinkt. Dieser Befund und der Vergleich der verschiedenen Gegenionen in Abbildung 87 bestätigen die Ergebnisse der vorherigen Abschnitte: Durch die starke Zunahme von k_p^{\ddagger} im Vergleich zu k_p^s , k_{bb} , $\langle k_t^{\text{ss}} \rangle$ und $\langle k_t^{\text{st}} \rangle$ mit der Art und Konzentration der Gegenionen, wird die Polymerisation beschleunigt, da das SPR-MCR-Verhältnis zur

Seite der SPRs hin verschoben wird. Dabei steigt k_p^{app} stärker als $\langle k_t^{\text{app}} \rangle$, wodurch der gekoppelte Parameter $\langle k_t^{\text{app}} \rangle / k_p^{\text{app}}$ in Abbildung 87 und Abbildung 88 sinkt.

10.7 Fazit

Wie in der Literatur bereits diskutiert wurde, verändert sich die Polymerisationskinetik von Acrylsäure, wenn diese neutralisiert wird, erheblich.^{16,29–31} Die offensichtlichsten Effekte sind dabei die Abnahme der Polymerisationsrate um etwa eine Größenordnung von nicht-ionisierter zu vollständig ionisierter AA und die Zunahme der Polymerisationsrate bei Zugabe von weiterem Neutralisationsagens oder von Salz. Die Frage, ob diese Effekte alleine aus der Veränderung von k_p resultieren oder ob weitere Geschwindigkeitskoeffizienten beeinflusst werden, konnte in dieser Arbeit eindeutig dahingehend beantwortet werden, dass alle Geschwindigkeitskoeffizienten von der Art und Konzentration der Gegenionen abhängen.

Tabelle 18. Gekoppelte Parameter $k_{\text{bb}}/\langle k_t^{\text{ss}} \rangle$, $k_p^{\text{t}}/k_{\text{bb}}$ und Anteil der MCRs an der Gesamtradikalkonzentration, x_{MCR} , für die radikalische Polymerisation von $1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ nicht-ionisierter und vollständig ionisierter AA in D_2O bei 50°C .

	nicht-ionisierte AA ²⁷	vollständig ionisierte AA
$(k_{\text{bb}}/\langle k_t^{\text{ss}} \rangle) / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$2,9 \times 10^{-6}$	$9,2 \times 10^{-4}$
$(k_p^{\text{t}}/k_{\text{bb}}) / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$	0,22	0,016
x_{MCR}	80%	98%

Die Ergebnisse aus Kapitel 10.4 liefern einen vollständigen Satz an gekoppelten Parametern, sodass sich bei der Kenntnis eines einzigen Geschwindigkeitskoeffizienten k_p^{s} , k_p^{t} , $\langle k_t^{\text{ss}} \rangle$ oder k_{bb} alle anderen Koeffizienten ergeben.

Der Vergleich der gekoppelten Parameter $k_{\text{bb}}/\langle k_t^{\text{ss}} \rangle$ in Tabelle 18 für die Polymerisation von $1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ nicht-ionisierter und vollständig ionisierter AA in wässriger Lösung zeigt, dass $\langle k_t^{\text{ss}} \rangle$ von ionisierter AA bei einem ähnlich großen k_{bb} um etwa den Faktor 32 kleiner ist als der der nicht-

ionisierten AA. Eine vergleichbare Abnahme von $\langle k_t \rangle$ um etwa den Faktor 40 wurde auch zwischen nicht-ionisierter und vollständig ionisierter MAA gefunden.^{115,160} Die einzigartige Kombination eines großen Geschwindigkeitskoeffizienten des *backbitings* mit einem kleinen Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung für ionisierte AA, zeigt den starken Einfluss der MCR-Kinetik. Dieser wird ebenfalls beim Vergleich der gekoppelten Parameter k_p^t/k_{bb} in Tabelle 18 deutlich. Das Wachstum der MCRs ist im Fall der ionisierten AA um mehr als eine Größenordnung langsamer als das für nicht-ionisierte AA. Dies hat zur Folge, dass der Anteil der MCRs an der Gesamtradikalkonzentration zu Beginn der Polymerisation von ionisierter AA etwa 98% beträgt, wohingegen der MCR-Anteil zu Beginn der Polymerisation von nicht-ionisierter AA nur 80% beträgt. Da trotz einer so hohen MCR-Konzentration die SPR-Konzentration für das Wachstum entscheidend ist ($k_p^s \approx 10^3 \cdot k_p^t$),^{13,27} führt dies im Fall der ionisierten AA zu einer Verlangsamung der Polymerisation. Für die Abnahme der Polymerisationsrate mit steigendem Ionisationsgrad von AA ist somit nicht nur das sinkende k_p^s verantwortlich, zumal dies zum Teil durch ein ebenfalls sinkendes k_t kompensiert wird, sondern der steigende MCR-Anteil.

Die Polymerisation von vollständig ionisierter AA hängt von der Art und Konzentration der Gegenionen ab, wobei eine höhere Gegenionenkonzentration und weniger polarisierbare Gegenionen zu einer steigenden Polymerisationsrate führen. Es ist dabei irrelevant, ob die Erhöhung der Gegenionenkonzentration durch die Zugabe von Monomer oder dem jeweiligen Alkalimetallchloridsalz erfolgt. Dies führt zu der Frage, welche Geschwindigkeitskoeffizienten und wie stark diese durch die Gegenionen beeinflusst werden. Reicht dabei die Änderung eines einzelnen Geschwindigkeitskoeffizienten aus oder werden mehrere gleichzeitig verändert?

Würde nur k_p^s durch die Gegenionen beeinflusst, könnten so die mit steigender Gegenionenkonzentration sich erhöhenden Polymerisationsraten und Molmassen erklärt werden. Jedoch würde eine Änderung von k_p^s die MCR-Konzentration-Zeit-Verläufe nicht beeinflussen, sodass eine Änderung nur von k_p^s ausgeschlossen werden kann. Ändert sich zusätzlich zu k_p^s ebenfalls k_p^t , hätte dies zur Folge, dass auch die Änderung der MCR-Konzentration-Zeit-Verläufe besser wiedergegeben würde. Jedoch zeigt sich, dass auch die Änderung von k_p^s und k_p^t nicht ausreicht, um die

Änderung der MCR-Konzentration-Zeit-Verläufe vollständig zu erklären. Erst wenn zusätzlich zu k_p^s und k_p^t auch $\langle k_t^{ss} \rangle$, $\langle k_t^{st} \rangle$ und k_{bb} durch die Gegenionenkonzentration beeinflusst werden, ist eine exakte Wiedergabe aller experimentellen Befunde, Polymerisationsraten, MCR-Konzentration-Zeit-Verläufe, $\langle k_t^{app} \rangle / k_p^{app}$ -X-Verläufe, Anzahl der Verzweigungspunkte und Molmassenverteilungen, möglich. Dabei nehmen alle Geschwindigkeitskoeffizienten mit steigender Gegenionenkonzentration und mit der Art der Gegenionen von Cäsium nach Lithium zu. Dies hat zur Folge, dass durch die Art und Konzentration der Gegenionen nicht nur die Wachstumsgeschwindigkeit der SPRs und MCRs, sondern auch das Konzentrationsverhältnis von SPRs zu MCRs gesteuert werden kann. Dieser Befund ist sehr wichtig, da die SPR-Konzentration für das Wachstum entscheidend ist. Bereits eine geringe Verschiebung des Gleichgewichts z.B. von 98% MCRs zu 94% MCRs durch ein stärker als k_{bb} steigendes k_p^t , führt zu einer erheblichen Beschleunigung der Polymerisation, da die SPR-Konzentration verdreifacht wird. Diese rein rechnerisch aus den gekoppelten Parametern bestimmte Änderung des MCR-Anteils sollte in weiterführenden Arbeiten durch SP-PLP-ESR-Experimente geprüft werden.

Die MCR-Kinetik hat einen enormen Einfluss auf die Polymerisation von ionisierter AA, da bereits geringe Verschiebungen des SPR-MCR-Verhältnis‘ durch geringe Veränderungen von Geschwindigkeitskoeffizienten zu großen Effekten in der Polymerisationsrate und in den Molmassen führen. Die MCR-Kinetik ist somit essenziell für das Verständnis der in Kapitel 10.2 vorgestellten Einflüsse der Neutralisation, der Gegenionen- und Monomerkonzentration sowie der Art der Gegenionen.

11. Einfluss von Gegenionen auf Wachstum und Terminierung ionischer Monomere

Die Wirkung von Gegenionen auf die Geschwindigkeitskoeffizienten der radikalischen Polymerisation ionischer Monomere ist im Detail noch nicht geklärt. Die Experimente zeigen, dass die Konzentration und die Art der Gegenionen Einfluss nehmen. Bei ionischen Monomeren in wässriger Lösung ist zu beachten, dass ein Gleichgewicht zwischen Kontaktionenpaaren und Solvens-separierten Ionenpaaren vorliegt (Kapitel 3.8).^{104,105}

Um den Dissoziationsgrad von Ionen in Lösung zu bestimmen, eignen sich Leitfähigkeitsmessungen.¹⁰⁴ Diese wurden in wässriger Lösung für 0,14 bis 3,46 mol·L⁻¹ Natriumacrylat bei 25 bis 70 °C und für 0,18 bis 1,42 mol·L⁻¹ TAMEA bei 21 °C durchgeführt. Da es sich bei beiden Monomeren um schwache Elektrolyte handelt, kann mit Hilfe des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes (Gleichung (40))¹⁰⁴ die Gleichgewichtskonstante zwischen Kontaktionenpaar und Solvens-separiertem Ionenpaar (siehe Kapitel 3.8) aus einer Auftragung der inversen molaren Leitfähigkeit, Λ_m^{-1} , gegen die Konzentration, c_M , (Abbildung 110 und Abbildung 111 im Anhang) bestimmt werden. Die daraus resultierenden Dissoziationsgrade, α_{ion} , (Gleichung (36)) sind für beide Monomere in den Abbildungen 89 und 90 gezeigt.

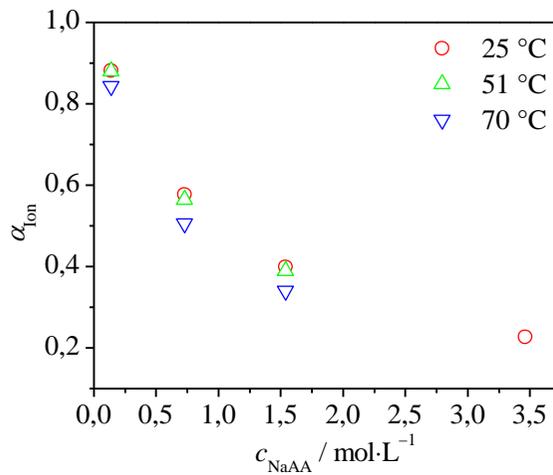


Abbildung 89. Dissoziationsgrad des Natriumacrylats, α_{ion} , als Funktion der Konzentration in wässriger Lösung, c_{NaAA} , bei 25, 51 und 70 °C.

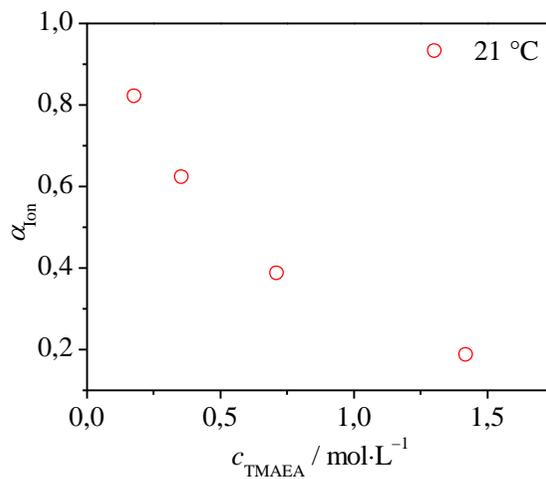


Abbildung 90. Dissoziationsgrad des TMAEA-Salzes, α_{ion} , als Funktion der Konzentration in wässriger Lösung, c_{TMAEA} , bei 21 °C.

Der Anteil an Kontaktionenpaaren nimmt mit steigender Monomerkonzentration bzw. steigender Ionenkonzentration für beide Monomere zu. Für ionisierte Acrylsäure bei 25 °C erhöht sich dieser von 12% bei $0,14 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ auf 77% bei $3,46 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Für TMAEA bei 21 °C

erfolgt ein Anstieg von 18% bei $0,18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ auf 83% bei $1,42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Weiterhin nimmt der Anteil der Kontaktionenpaare mit steigender Temperatur für ionisierte AA zu, da die Dielektrizitätskonstante des Wassers, und damit die Fähigkeit des Wassers, Solvens-separierte Ionen zu lösen, abnimmt.^{164–167}

Der höhere Anteil an Kontaktionenpaaren sollte, wie im Folgenden erläutert, sowohl eine Erhöhung von k_p als auch von k_t für vollständig ionisierte AA und vollständig ionisierter MAA mit steigender Monomerkonzentration zur Folge haben.

Im Kontaktionenpaar wird die negative Ladung durch die räumliche Nähe des Kations abgeschirmt, wodurch sich das ionische Monomer näherungsweise wie ein ungeladenes Monomer mit starkem Dipolmoment verhält. Eine Erhöhung der Kontaktionenpaarkonzentration könnte daher dazu führen, dass der präexponentielle Faktor und folglich k_p steigen, da das ionisierte Monomer, aufgrund des Ladungsausgleichs, wie ein nicht-ionisiertes Monomer agiert, dessen k_p -Wert eine Größenordnung über dem des ionisierten Monomers liegt. Dies würde erklären, warum oberhalb einer LiAA-Konzentration von $1,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ oder bei einem Na^+ -Überschuss von von 5,7:1 bezogen auf die Monomerkonzentration, wie in Abbildung 71 gezeigt, die Erhöhung der jeweiligen Gegenionenkonzentration die Polymerisationsrate kaum beschleunigt, da nahezu alle Monomere-Anionen bereits als formal ungeladene Kontaktionenpaare vorliegen. Auch würde verständlich, weshalb der r_p -Wert des nicht-ionischen Monomers erreicht wird. Außerdem können die großen Ähnlichkeiten der Umsatz-Zeit-Verläufe (Abbildung 64 und Abbildung 69) sowie der Molmassenverteilungen (Abbildung 66) von ionisierter AA bei großem Gegenionenüberschuss und von nicht-ionisierter AA hierdurch erklärt werden.

Bei ionischen Monomeren, wie z.B. TMAEMA, bei denen die Ladung nicht direkt am reaktiven Zentrum, sondern am Ende der Seitenkette lokalisiert ist, sollte die Bildung von Kontaktionenpaaren nahezu keinen Effekt auf k_p ausüben. Dies konnte durch ESR-Untersuchungen bestätigt werden.¹¹⁵

Auch der beobachtete Einfluss der Art der Gegenionen passt sehr gut in dieses Bild. Die Größe und die Polarisierbarkeit der Kationen (Abbildung 72) nimmt entlang der homologen Reihe der Alkalimetalle von

Cäsium nach Lithium ab, ihre effektive Ladung hingegen zu.^{161,168–170} Das Lithium-Kation bildet aus diesem Grund wesentlich stärkere und konkretere Kontaktionenpaare aus, woraus eine effektivere Abschirmung der negativen Ladung des Acrylat-Anions resultiert. Erhöht sich die Konzentration der Kontaktionenpaare durch Zugabe von Monomer oder Salz, sollte dies zu einem stärkeren Anstieg von k_p der vollständig ionisierten AA führen, wenn Lithium anstelle von Cäsium als Gegenion wirkt. Die Ergebnisse in Abbildung 71 stimmen mit diesem Befund überein.

Das Ergebnis ist auch im Einklang mit dem von Kabanov *et al.* postuliertem „ion-pair“-Konzept, bei dem der Propagationsschritt von ionisierter MAA und ionisierter AA über einen Anion-Kation-Anion-Komplex verläuft, was zu einem Anstieg von k_p führt.^{29,30}

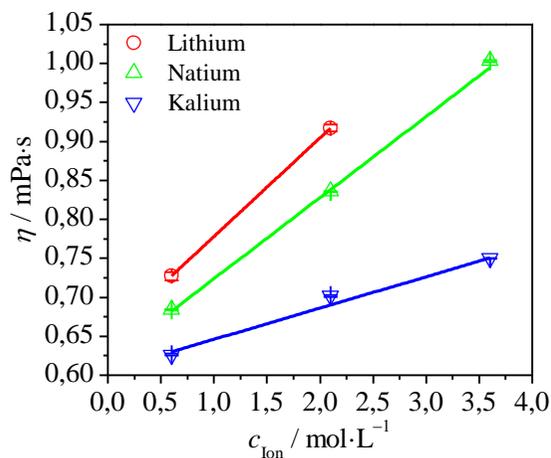


Abbildung 91. Viskosität als Funktion Gegenionenkonzentration für $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ vollständig ionisierte Acrylsäure in wässriger Lösung bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Als Gegenionen wurden Lithium, Natrium und Kalium untersucht.

Die Erhöhung der Konzentration an Kontaktionenpaaren führt ebenfalls zu einem Anstieg von k_t , was durch ESR-Messungen von radikalischen Polymerisationen für ionisierte MAA¹⁵⁷ (Kapitel 9) und ionisierte AA (Kapitel 10) bei verschiedenen Monomerkonzentrationen bestätigt werden konnte.

Die räumliche Nähe von Anion und Kation im Kontaktionenpaar führt zu einer Kompensation der Ladung und damit zu einer Verringerung der

effektiven Ladung der individuellen Ionen. Da die Größe der Hydrathülle, und damit der hydrodynamische Radius zu kleineren effektiven Ladungen der Ionen abnimmt (Gleichungen (9) und (10)),¹⁶⁸ steigt dadurch der Diffusionskoeffizient und folglich k_t . Gleichzeitig erhöht sich auch der Einfangradius, was ebenfalls zu einem Anstieg von k_t führt. Beiden Effekten wirkt die Viskosität entgegen, die, wie in Abbildung 91 gezeigt, mit steigender Gegenionenkonzentration und mit der Art der Gegenionen von Kalium nach Lithium zunimmt.

Da die steigende Monomerkonzentration bzw. Kontaktionenpaarkonzentration zu einer Erhöhung von k_t führt, muss der Einfluss der sich ändernden Viskosität auf k_t durch den abnehmenden hydrodynamischen Radius und den zunehmenden Einfangradius (siehe Gleichung (7)) überkompensiert werden.

Inwiefern die Art der Gegenionen k_t beeinflusst, kann nicht eindeutig beantwortet werden. Lithium-Kationen bilden konkretere und stärkere Kontaktionenpaare als z.B. die größeren Kalium-Kationen. Dadurch sollte der hydrodynamische Radius von LiAA kleiner sein als von KAA, was zu einem größeren k_t führt. Allerdings ist die Viskosität von KAA kleiner als die von LiAA und der Einfangradius des KAA-Kontaktionenpaars größer als der des LiAA-Kontaktionenpaars. Beides bewirkt, dass k_t von KAA größer ist als von LiAA. Aus diesem Grund wäre auch eine Unabhängigkeit von k_t von der Art der Gegenionen möglich, wenn sich beide Effekte gerade kompensieren. Um dies zu prüfen, sollte in weiteren Studien k_t in Abhängigkeit verschiedener Gegenionen, z.B. mittels SP-PLP-ESR, untersucht werden. Ob und wie stark auch die Hydratation der Kontaktionenpaare eine Rolle spielt, muss ebenfalls geprüft werden.

Die Bildung von Kontaktionenpaaren wird als verantwortlich für den Einfluss der Art und Konzentration der Gegenionen sowie der Monomerkonzentration auf die Geschwindigkeitskoeffizienten der radikalischen Polymerisation ionischer Monomere in wässriger Lösung angesehen. Da es sich bei Kontaktionenpaaren formal um ungeladene Spezies handelt, könnte eine steigende Kontaktionenpaarkonzentration dazu führen, dass das Polymerisationsverhalten ionischer Monomere stärker dem ihrer nicht-ionisierten Form ähnelt, wies es auch bei zwitterionischen Monomeren der Fall ist.¹⁵

12. Ausblick

Um detailliertere Untersuchungen des Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation ionischer Monomere mit der PLP–SEC-Methode zu ermöglichen, wäre es vorteilhaft, Photoinitiatoren mit hoher Wasserlöslichkeit zu entwickeln. Durch die damit zugängliche, hohe Initiatorkonzentration könnte der Einfluss des geringen Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung auf β kompensiert und die PLP–SEC-Methode vom ungünstigen LTRL-Bereich in den Terminierungsbereich verschoben werden, in dem sie sehr gut einsetzbar ist. Es würden dann PLP-Strukturen sichtbar, die eine genaue und verlässliche Bestimmung von k_p ermöglichen.

Theoretische und experimentelle Untersuchungen der Bildung von Monomeren-Ionenpaaren könnten dazu beitragen, das Verständnis des Gegenioneneffekts auf die radikalische Polymerisation ionischer Monomere zu vertiefen.

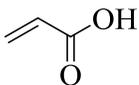
Durch PLP–SEC-Messungen von k_p , etwa für ionische Methacrylsäure in Gegenwart verschiedener Gegenionen und bei verschiedenen Temperaturen, sollte festgestellt werden, ob sich die Art der Gegenionen auf die Aktivierungsenergie und/oder den präexponentiellen Faktor auswirkt. Dadurch könnte geklärt werden, in wie weit der signifikante Effekt der Gegenionen auf k_p enthalpischer und/oder entropischer Natur ist.

Auch der Effekt der Gegenionencondensation auf der Oberfläche von Polyelektrolyten könnte sich auf die Polymerisationskinetik ionischer Monomere in wässriger Phase auswirken.¹⁶⁵ Aus diesem Grund sind theoretische und experimentelle Untersuchungen dieses Effekts wünschenswert.

13. Experimentelles

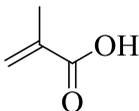
13.1 Monomere

Acrylsäure (AA)



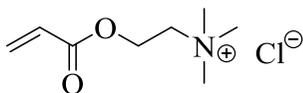
Acrylsäure (Prop-2-ensäure, CAS: 79-10-7, $M = 72,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Merck, Reinheit $\geq 99\%$, Stabilisiert mit Hydrochinonmonomethylether, $\leq 3\%$ Dimer) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Methacrylsäure (MAA)



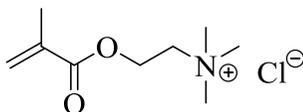
Methacrylsäure (2-Methylpropensäure, CAS: 79-41-4, $M = 100,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Merck, Reinheit $\geq 99\%$, Stabilisiert mit Hydrochinonmonomethylether, $\leq 3\%$ Dimer) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

TMAEA



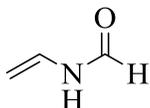
TMAEA ([2-(Acryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid, CAS: 44992-01-0), $M = 193,67 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 80% in Wasser, Stabilisiert mit 600 ppm Hydrochinonmonomethylether) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

TMAEMA



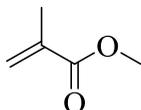
TMAEA ([2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid, CAS: 5039-78-1), $M = 207,70 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, 80% in Wasser, Stabilisiert mit 600 ppm Hydrochinonmonomethylether) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

N-Vinylformamid (NVF)



N-Vinylformamid (CAS: 13162-05-5, $M = 71,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Reinheit 98%, Stabilisiert mit Hydrochinonmonomethylether) wurde durch Destillation bei 8 mbar und 110 °C gereinigt.

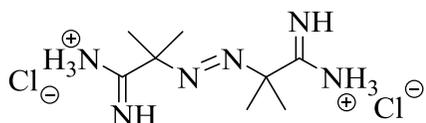
Methacrylsäuremethylester (MMA)



Methacrylsäuremethylester (CAS: 80-62-6, $M = 100,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Reinheit 99%, Stabilisiert mit Hydrochinonmonomethylether) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

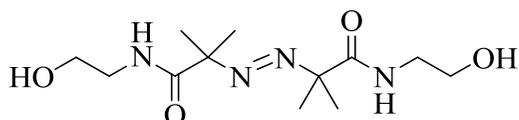
13.2 Initiatoren

2,2'-Azobis-(2-Methylpropionamidin)dihydrochlorid (V-50)



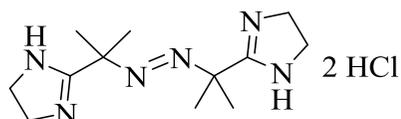
2,2'-Azobis-(2-Methylpropionamidin)dihydrochlorid (2-[(E)-2-(1-carbamimidoyl-1-methylethyl)diazen-1-yl]-2-methylpropanimidamididihydrochlorid, CAS: 2997-92-4, $M = 271,19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Reinheit 97%) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

2,2'-Azobis[2-Methyl-*N*-(2-hydroxyethyl)propionamid] (VA-086)



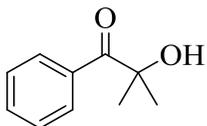
2,2'-Azobis[2-Methyl-*N*-(2-hydroxyethyl)propionamid] (CAS: 61551-69-7, $M = 288,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Wako, Reinheit >98%) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

2,2'-Azobis[2-(2-Imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid (VA-044)



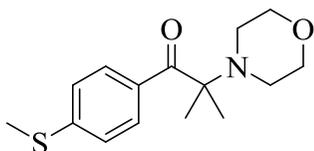
2,2'-Azobis[2-(2-Imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid (CAS: 27776-21-2, $M = 323,27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Wako, Reinheit >98%) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on (Darocur1173)



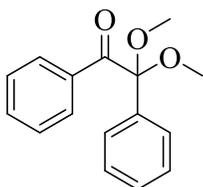
2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on (CAS: 7473-98-5, $M = 164,20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Reinheit >97%) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

2-Methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiophenon (MMMP)



2-Methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiophenon (CAS: 71868-10-5, $M = 279,40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Reinheit >98%) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

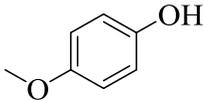
2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on (DMPA)



2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on (CAS: 24650-42-8, $M = 256,30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Reinheit 99%) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

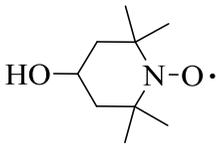
13.3 Inhibitoren

Hydrochinonmonomethylether (MEHQ)



Hydrochinonmonomethylether (4-Methoxyphenol, CAS: 150-76-5, $M = 124,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Fluka) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

4-Hydroxy-TEMPO (TEMPOL)



4-Hydroxy-TEMPO (4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, CAS: 2226-96-2, $M = 172,24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

13.4 Lösungsmittel

Demineralisiertes Wasser

Demineralisiertes Wasser (CAS: 7732-18-5, $M = 18,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) wurde dem Hauskreislauf entnommen.

Deuteriumoxid

Deuteriumoxid (CAS: 7789-20-0, $M = 20,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Euriso-Top oder Deutero, 99,9%) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

13.5 Neutralisationsagenzien

Lithiumhydroxid

LiOH

Lithiumhydroxid (CAS: 1310-65-2, $M = 23,95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Reinheit 98%) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Natriumhydroxid

NaOH

Natriumhydroxid (CAS: 1310-73-2, $M = 40,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Reinheit 99,9%) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Kaliumhydroxid

KOH

Kaliumhydroxid (CAS: 1310-58-3, $M = 56,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Reinheit 99,9%) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Rubidiumhydroxid

RbOH

Rubidiumhydroxid Lösung (50% in Wasser, CAS: 1310-82-3, $M = 102,48 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Reinheit 99,9%) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Cäsiumhydroxid

CsOH·H₂O

Cäsiumhydroxid Hydrat ($\geq 90\%$ CsOH, CAS: 12260-45-6, $M = 149,91 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Reinheit 99,5%) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

13.6 Chloridsalze

Lithiumchlorid



Lithiumchlorid (CAS: 7447-41-8, $M = 42,39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Reinheit $\geq 99\%$) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Natriumchlorid



Natriumchlorid (CAS: 7647-14-5, $M = 58,44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Reinheit $\geq 99,5\%$) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Kaliumchlorid



Kaliumchlorid (CAS: 7447-40-7, $M = 74,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Reinheit $\geq 99,0\%$) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Rubidiumchlorid



Rubidiumchlorid (CAS: 7791-11-9, $M = 120,92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Reinheit 99,8%) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

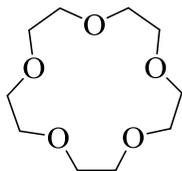
Cäsiumchlorid



Cäsiumchlorid (CAS: 7647-17-8, $M = 168,36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Reinheit $\geq 99,5\%$) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

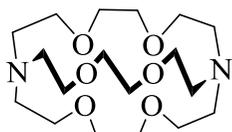
13.7 Sonstige Chemikalien

15-Krone-5



15-Krone-5 (1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadekan, CAS: 33100-27-5, $M = 220,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Reinheit 98%) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

2.2.2-Kryptand



2.2.2-Kryptand (4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyklo[8.8.8]hexazonan, CAS: 23978-09-8, $M = 376,49 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Reinheit 98%) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

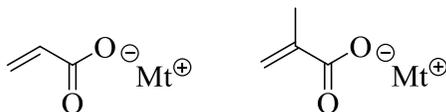
Argon

Argon (CAS: 7440-37-1, Reinheit $\geq 99,999\%$) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

n-Heptan

n-Heptan (CAS: 142-82-5, Carl Roth, Reinheit $\geq 99\%$) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

13.8 Neutralisation von Acrylsäure und Methacrylsäure



Mt⁺ = Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ oder Cs⁺.

Nicht-ionisierte Acrylsäure oder nicht-ionisierte Methacrylsäure wurden in D₂O gelöst und in einen doppelwandigen Rundkolben gegeben. Die Lösung wurde unter Verwendung eines Thermostaten (Haake CH, Haake F) mit Ethanol als Kühlflüssigkeit, dass die äußere Wand des Kolbens durchströmt, auf 0 °C temperiert. Das Alkalimetallhydroxid wurde bei 0 °C in D₂O gelöst und anschließend langsam zu der Säure-Lösung gegeben, wobei der pH-Wert und die Temperatur online mit einem pH-Meter (Kapitel 4.3) kontrolliert wurden. Es wurde darauf geachtet, dass die Polymerisation im Verlauf der Neutralisation 15 °C nicht überstieg. Bei pH ≈ 9 wurde die Zugabe des Hydroxids gestoppt.

14. Literaturverzeichnis

- (1) Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H. *Makromolekulare Chemie*; 3. Edition; Birkhäuser: Basel, **2003**.
- (2) Elias, H.-G. *Makromoleküle*; 6. Edition; WILEY-VCH: Weinheim, **1999**.
- (3) Olaj, O. F.; Bitai, I.; Hinkelmann, F. *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 1689–1702.
- (4) Olaj, O. F.; Bitai, I.; Gleixner, G. *Makromol. Chemie* **1987**, *155*, 177–190.
- (5) Buback, M.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Klumperman, B.; Kutcha, F.-D.; F, M. K.; O'Driscolie, K. F.; Russello, G. T.; Schweg, J. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 3267–3280.
- (6) Beuermann, S.; Buback, M.; Davis, T. P.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Olaj, O. F.; Russell, G. T.; Schweer, J.; van Herk, A. M. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1545.
- (7) Beuermann, S.; Buback, M.; Davis, T. P.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Kajiwara, A.; Klumperman, B.; Russell, G. T. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1355–1364.
- (8) Beuermann, S.; Buback, M.; Davis, T. P.; García, N.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Kajiwara, A.; Kamachi, M.; Lacík, I.; Russell, G. T. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1338–1350.
- (9) Asua, J. M.; Beuermann, S.; Buback, M.; Castignolles, P.; Charleux, B.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Leiza, J. R.; Nikitin, A. N.; Vairon, J. P.; Van Herk, A. M. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 2151–2160.

- (10) Hutchinson, R. A.; Aronson, M. T.; Richards, J. R. *Macromolecules* **1993**, *26*, 6410–6415.
- (11) Beuermann, S.; Buback, M.; Hesse, P.; Kuchta, F.-D.; Lacík, I.; van Herk, A. M. *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 1463–1469.
- (12) Beuermann, S.; Buback, M.; Hesse, P.; Kukučková, S.; Lacík, I. *Macromol. Symp.* **2007**, *248*, 23–32.
- (13) Lacík, I.; Beuermann, S.; Buback, M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9355–9363.
- (14) Lacík, I.; Učňová, L.; Kukučková, S.; Buback, M.; Hesse, P.; Beuermann, S. *Macromolecules* **2009**, *42*, 7753–7761.
- (15) Lacík, I.; Sobolčiak, P.; Stach, M.; Chorvát, D.; Kasák, P. *Polymer* **2016**, *87*, 38–49.
- (16) Lacík, I.; Beuermann, S.; Buback, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1080–1087.
- (17) Kattner, H.; Drawe, P.; Buback, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 1737–1745.
- (18) Drawe, P.; Buback, M. *Macromol. Theory Simulations* **2016**, *25*, 74–84.
- (19) Buback, M.; Hippler, H.; Schweer, J.; Vögele, H.-P. *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun.* **1986**, *7*, 261–265.
- (20) Beuermann, S.; Buback, M.; Hesse, P.; Hutchinson, R. A.; Kukučková, S.; Lacík, I.; Kukučková, S.; Lacík, I. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3513–3520.
- (21) Beuermann, S.; Buback, M.; Schmaltz, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 3338–3344.
- (22) Buback, M.; Egorov, M.; Junkers, T.; Panchenko, E. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1004–1009.
- (23) Barth, J.; Buback, M. *Macromol. React. Eng.* **2010**, *4*, 288–301.
- (24) Gilbert, B.; Smith, J.; Milne, E.; Whitwood, A.; Taylor, P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 1759–1769.
- (25) Buback, M.; Hesse, P.; Lacík, I. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 2049–2054.
- (26) Kattner, H.; Buback, M. *Macromolecules* **2015**, *48*, 7410–7419.

- (27) Barth, J.; Meiser, W.; Buback, M. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1339–1345.
- (28) Barth, J.; Buback, M. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4152–4157.
- (29) Kabanov, V.; Topchiev, D.; Karaputadze, T. M. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **1973**, *183*, 173–183.
- (30) Kabanov, V.; Topchiev, D.; Karaputadze, T. M.; Mkrtchian, L. A. *Eur. Polym. J.* **1975**, *11*, 153–159.
- (31) Cutié, S. S.; Smith, P. B.; Henton, D. E.; Staples, T. L. L.; Powell, C. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1997**, *35*, 2029–2047.
- (32) Drawe, P.; Buback, M.; Lacík, I. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 1333–1340.
- (33) Lacík, I.; Beuermann, S.; Buback, M. *Macromolecules* **2001**, *3*, 6224–6228.
- (34) Beuermann, S.; Buback, M.; Hesse, P.; Lacík, I. *Macromolecules* **2006**, *39*, 184–193.
- (35) Kuchta, F.-D.; van Herk, A. M.; German, A. L. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3641–3649.
- (36) Stach, M.; Lacík, I.; Kasák, P.; Chorvát, D.; Saunders, A. J.; Santanakrishnan, S.; Hutchinson, R. A. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 580–593.
- (37) Seabrook, S. a.; Tonge, M. P.; Gilbert, R. G. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1357–1368.
- (38) Stach, M.; Lacík, I.; Chorvát, D.; Buback, M.; Hesse, P.; Hutchinson, R. A.; Tang, L. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5174–5185.
- (39) Schrooten, J. Investigations into the Propagation and Termination Kinetics of the Radical Polymerization of Polar Monomers in Aqueous Solution, Georg-August-Universität Göttingen, **2012**.
- (40) Penczek, S.; Moad, G. *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 2163–2193.
- (41) Beer, A. *Ann. der Phys. und Chemie* **1852**, *86*, 78–88.
- (42) Lambert, J. H. *Photometria sive de Mensura et Gradibus Luminis, Colorum et Umbrae*; Klett, E., Augsburg, **1760**.
- (43) Bouguer, P. *Essai d'Optique, sur la gradation de la lumiere*; Jombert, C., Paris, **1729**.

- (44) von Smoluchowsky, M. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1917**, 92, 129–168.
- (45) Einstein, A. *Ann. Phys.* **1905**, 17, 549–560.
- (46) Ballard, M. J.; Napper, D. H.; Gilbert, R. G. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1984**, 22, 3225–3253.
- (47) Carswell, T. G.; Hill, D. J. T.; Londero, D. I.; O'Donnell, J. H.; Pomery, P. J.; Winzor, C. L. *Polymer* **1992**, 33, 137–140.
- (48) Yamazoe, H.; Zetterlund, P. B.; Yamada, B.; Hill, D. J. T.; Pomery, P. J. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 824–829.
- (49) Ballard, M. J.; Gilbert, R. G.; Napper, D. H.; Pomery, P. J.; O'Sullivan, P. W.; O'Donnell, J. H. *Macromolecules* **1986**, 19, 1303–1308.
- (50) Zhu, S.; Tian, Y.; Hamielec, A. E.; Eaton, D. R. *Polymer* **1990**, 31, 154–159.
- (51) Ganachaud, F.; Balic, R.; Monteiro, M. J.; Gilbert, R. G. *Macromolecules* **2000**, 33, 8589–8596.
- (52) Ganachaud, F.; Monteiro, M. J.; Gilbert, R. G. *Macromol. Symp.* **2000**, 150, 275–281.
- (53) Beuermann, S.; Buback, M.; Hesse, P.; Kukučková, S.; Lacík, I. *Macromol. Symp.* **2007**, 248, 41–49.
- (54) Thickett, S. C.; Gilbert, R. G. *Polymer* **2004**, 45, 6993–6999.
- (55) Laidler, K. J.; King, M. C. *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 2657–2664.
- (56) Eyring, H. *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 107–115.
- (57) Cohen, E. R.; Cvitaš, T.; Frey, J. G.; Holmström, B.; Kuchitsu, K.; Marquardt, R.; Mills, I.; Pavese, F.; Quack, M.; Stohner, J.; Strauss, H. L.; Takami, M.; Thor, A. J. *IUPAC Green Book – Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*; 3. Edition; IUPAC & RSC Publishing: Cambridge, **2008**.
- (58) Heuts, J. P. A.; Gilbert, R. G.; Radom, L. *Macromolecules* **1995**, 28, 8771–8781.
- (59) Olaj, O. F.; Vana, P.; Zoder, M.; Kornherr, A.; Zifferer, G. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 913–920.
- (60) Willemse, R. X. E.; Staal, B. B. P.; van Herk, A. M.; Pierik, S. C. J.;

- Klumperman, B. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9797–9803.
- (61) Smith, G. B.; Russell, G. T.; Yin, M.; Heuts, J. P. A. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 225–230.
- (62) Cuccato, D.; Mavrouidakis, E.; Dossi, M.; Moscatelli, D. *Macromol. Theory Simulations* **2013**, *22*, 127–135.
- (63) Cuccato, D.; Dossi, M.; Moscatelli, D.; Storti, G. *Macromol. React. Eng.* **2012**, *6*, 330–345.
- (64) Elias, H.-G. *Macromolecules – Chemical Structures and Synthesis*; 6. Edition; WILEY-VCH: Weinheim, **2005**.
- (65) Nikitin, A. N.; Hutchinson, R. A. *Macromol. Theory Simulations* **2007**, *16*, 29–42.
- (66) Buback, M.; Gilbert, R. G.; Russell, G. T.; Hill, D. J. T.; Moad, G.; O’Driscoll, K. F.; Shen, J.; Winnik, M. A. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1992**, *30*, 851–863.
- (67) Szymanski, R. *Macromol. Theory Simulations* **2011**, *20*, 8–12.
- (68) Achilias, D. S. *Macromol. Theory Simulations* **2007**, *16*, 319–347.
- (69) Buback, M.; Egorov, M.; Gilbert, R. G.; Kaminsky, V.; Olaj, O. F.; Russell, G. T.; Vana, P.; Zifferer, G. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2570–2582.
- (70) Barner-Kowollik, C.; Buback, M.; Egorov, M.; Fukuda, T.; Goto, A.; Olaj, O. F.; Russell, G. T.; Vana, P.; Yamada, B.; Zetterlund, P. B. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 605–643.
- (71) Buback, M.; Garcia-Rubio, L. H.; Gilbert, R. G.; Napper, D. H.; Guillot, J.; Hamielec, A. E.; Hill, D.; O’Driscoll, K. F.; Olaj, O. F.; Shen, J.; Solomon, D.; Moad, G.; Stickler, M.; Tirrell, M.; Winnik, M. A. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1988**, *26*, 293–297.
- (72) Benson, W.; Benson, S. W.; North, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1339–1345.
- (73) Benson, S. W.; North, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 935–940.
- (74) Buback, M. *Die Makromol. Chemie* **1990**, *191*, 1575–1587.
- (75) Soh, S. K.; Sundberg, D. C. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1982**, *20*, 1315–1329.
- (76) Schulz, G. V. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1956**, *8*, 290–317.

- (77) Buback, M.; Huckestein, B.; Russell, G. T. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 539–554.
- (78) Schuh, H.-H.; Fischer, H. *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2130–2164.
- (79) Fischer, H. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *100*, 255–258.
- (80) Schuh, H.; Fischer, H. *Int. J. Chem. Kinet.* **1976**, *8*, 341–356.
- (81) Fischer, H.; Paul, H. *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 200–206.
- (82) Russell, G. T.; Gilbert, R. G.; Napper, D. H. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3538–3552.
- (83) Buback, M.; Schweer, J. *Zeitschrift für Phys. Chemie Neue Folge* **1989**, *161*, 153–165.
- (84) Schweer, J. Bestimmung individueller Geschwindigkeitskoeffizienten radikalischer Polymerisationen aus Laserpuls-experimenten mit Infrarotspektroskopischer Umsatzdetektion im Mikrosekunden-Bereich, Georg-August-Universität Göttingen, **1988**.
- (85) Allen, P. E. M.; Patrick, C. R. *Die Makromol. Chemie* **1964**, *72*, 106–118.
- (86) Russell, G. T.; Napper, D. H.; Gilbert, R. G. *Macromolecules* **1988**, *21*, 2133–2140.
- (87) Norrish, R. G. W.; Smith, R. R. *Nature* **1942**, *150*, 336–337.
- (88) Trommsdorff, V. E.; Köhle, H.; Lagally, P. *Die Makromol. Chemie* **1948**, *1*, 169–198.
- (89) Beuermann, S.; Buback, M.; Russell, G. T. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 2493–2516.
- (90) Santanakrishnan, S.; Tang, L.; Hutchinson, R. A.; Stach, M.; Lacík, I.; Schrooten, J.; Hesse, P.; Buback, M. *Macromol. React. Eng.* **2010**, *4*, 499–509.
- (91) Schrooten, J.; Buback, M.; Hesse, P.; Hutchinson, R. A.; Lacík, I. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 1400–1409.
- (92) Moad, G.; Solomon, D. H. *The Chemistry of Radical Polymerization*; 2. Edition; Elsevier Ltd: Amsterdam, **2006**.
- (93) Smith, G. B.; Russell, G. T.; Heuts, J. P. A. *Macromol. Theory Simulations* **2003**, *12*, 299–314.

- (94) Barth, J.; Buback, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1805.
- (95) Johnston-Hall, G.; Theis, A.; Monteiro, M. J.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 2047–2053.
- (96) Van't Hoff, J. H. *Études de dynamique chimique*; Frederik Muller & Co: Amsterdam, **1884**.
- (97) Arrhenius, S. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1889**, *4*, 226–248.
- (98) Ewell, R. H.; Eyring, H. *J. Chem. Phys.* **1937**, *5*, 726–736.
- (99) Powell, R. E.; Roseveare, W. E.; Eyring, H. *Ind. Eng. Chem.* **1941**, *33*, 430–435.
- (100) Van Eldik, R.; Asano, T.; Le Noble, W. J. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 549–688.
- (101) Eyring, H. *Chem. Rev.* **1935**, *17*, 65–77.
- (102) Asano, T.; Le Noble, W. J. *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 407–489.
- (103) Troe, J. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 357–365.
- (104) Atkins, P.; de Paula, J. *Physical Chemistry*; 8. Edition.; Oxford University Press: Oxford, **2006**.
- (105) Winstein, S.; Clippinger, E.; Fainberg, A. H.; Heck, R.; Robinson, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 328–335.
- (106) Anton Paar, Informationsbroschüre. *DMA Externe Meßzellen 4*.
- (107) Tanaka, N.; Girard, G.; Davis, R.; Peuto, A.; Bignell, N. *Metrologia* **2001**, *38*, 301–309.
- (108) Kohlrausch, F. *Praktische Physik*; 22. Edition, Vol. 3, B. G. Teubner: Stuttgart, **1968**.
- (109) Vogel, H. *Gerthsen Physik*; 18. Edition; Springer-Verlag: Berlin, **1995**.
- (110) Verhoeven, J. W. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2223–2286.
- (111) Wartewig, S. *IR and Raman Spectroscopy – Fundamental Processing*; WILEY-VCH: Weinheim, **2003**.
- (112) Harris, F. J. *Proc. IEEE* **1978**, *66*, 51–83.
- (113) Michaelian, K. H. *Infrared Phys.* **1989**, *29*, 87–100.

- (114) Harris, R. K.; Becker, E. D.; Cabral de Menezes, S. M.; Granger, P.; Hoffman, R. E.; Zilm, K. W. *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 59–84.
- (115) Kattner, H. Radical Polymerization Kinetics of non-ionized and fully-ionized Monomers Studied by Pulsed-Laser EPR, Georg-August-Universität Göttingen, **2016**.
- (116) Buback, M.; Hinton, C. *High Pressure Techniques in Chemistry and Physics*; Holzappel, W. B.; Isaacs, N. S., Eds.; Oxford University Press: Oxford, **1997**.
- (117) Buback, M.; Lendle, H. *Zeitschrift für Naturforsch. A* **1979**, *34*, 1482.
- (118) Buchholz, V. Wachstums- und Terminierungskinetik der Homopolymerisation von stickstoffhaltigen Monomeren in wässriger Lösung, Georg-August-Universität Göttingen, **2012**.
- (119) Gu, L.; Zhu, S.; Hrymak, A. N. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 3412–3419.
- (120) Yamamoto, K.; Imamura, Y.; Nagatomo, E.; Serizawa, T.; Muraoka, Y.; Akashi, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 1277–1283.
- (121) Pinschmidt, Jr., R. K. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2010**, *48*, 2257–2283.
- (122) Rolf, F.; Kroener, M. Anionically polymerized N-vinylformamide and the preparation thereof. US Patent 5,155,270, **1992**.
- (123) Spange, S.; Madl, A.; Eismann, U.; Utecht, J. *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 1075–1083.
- (124) Madl, A.; Spange, S. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5325–5335.
- (125) Gu, L.; Zhu, S.; Hrymak, A. N.; Pelton, R. H. *Polymer* **2001**, *42*, 3077–3086.
- (126) Schmidt, C.-U.; Hungenberg, K.-D.; Hübinger, W. *Chemie Ing. Tech.* **1996**, *68*, 953–958.
- (127) Santanakrishnan, S.; Hutchinson, R. a.; Učňová, L.; Stach, M.; Lacík, I.; Buback, M. *Macromol. Symp.* **2011**, *302*, 216–223.
- (128) Beuermann, S.; Buback, M. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 191–254.
- (129) Beuermann, S.; Buback, M.; Hesse, P.; Junkers, T.; Lacík, I. *Macromolecules* **2006**, *39*, 509–516.

- (130) Sack-Kouloumbris, R.; Meyerhoff, G. *Die Makromol. Chemie* **1989**, *190*, 1133–1152.
- (131) Buback, M.; Junkers, T. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 1640–1650.
- (132) Sadeghi, R.; Taghi Zafarani-Moattar, M. *J. Chem. Thermodyn.* **2004**, *36*, 665–670.
- (133) Buback, M. *Macromol. Symp.* **2009**, *275-276*, 90–101.
- (134) Sarnecki, J.; Schweer, J. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4080–4088.
- (135) Beuermann, S. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9300–9305.
- (136) Beuermann, S.; Paquet, D. A.; McMinn Jr., J. H.; Hutchinson, R. A. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4206–4215.
- (137) O’Driscoll, K. F.; Kuindersma, M. E. *Macromol. Theory Simulations* **1994**, *3*, 469–478.
- (138) Buback, M.; Busch, M.; Lämmel, R. A. *Macromol. Theory Simulations* **1996**, *5*, 845–861.
- (139) Nikitin, A. N.; Evseev, A. V.; Buback, M.; Feldermann, A.; Jürgens, M.; Nelke, D. *Macromol. Theory Simulations* **2002**, *11*, 961–968.
- (140) Deady, M.; Mau, A. W. H.; Moad, G.; Spurling, T. H. *Makromol. Chemie* **1993**, *194*, 1691–1705.
- (141) Hutchinson, R. A.; Paquet, D. A., J.; McMinn, J. H. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5655–5663.
- (142) Hutchinson, R. A.; Richards, J. R.; Aronson, M. T. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4530–4537.
- (143) Kornherr, A.; Olaj, O. F.; Schnöll-Bitai, I.; Zifferer, G. *Macromol. Theory Simulations* **2003**, *12*, 332–338.
- (144) Evseev, A. V.; Nikitin, A. N. *Laser Chem.* **1995**, *16*, 83–99.
- (145) Gilbert, R. G. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1491–1494.
- (146) Billiani, J.; Rois, G.; Lederer, K. *Chromatographia* **1988**, *26*, 372–376.
- (147) Barth, J.; Buback, M.; Hesse, P.; Sergeeva, T. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4023–4031.

- (148) Vana, P.; Yee, L. H.; Davis, T. P. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3008–3016.
- (149) Wittenberg, N. F. G. Kinetics and Modeling of the Radical Polymerization of Acrylic and Methacrylic Monomers in Aqueous Solution, Georg-August Universität Göttingen, **2014**.
- (150) Buback, M.; Hesse, P.; Hutchinson, R. A.; Kasák, P.; Lacík, I.; Stach, M.; Utz, I. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 8197–8204.
- (151) Wittenberg, N. F. G.; Preusser, C.; Kattner, H.; Stach, M.; Lacík, I.; Hutchinson, R. A.; Buback, M. *Macromol. React. Eng.* **2015**, DOI:10.1002/mren.201500017.
- (152) Torii, H.; Fujimoto, K.; Kawaguchi, H. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1996**, *34*, 1237–1243.
- (153) Wako Chemicals VA-086 <http://www.wako-chem.co.jp/specialty/waterazo/VA-086.htm>.
- (154) Wako Chemicals VA-044 <http://www.wako-chem.co.jp/specialty/waterazo/VA-044.htm>.
- (155) Barth, J.; Buback, M.; Barner-Kowollik, C.; Junkers, T.; Russell, G. T. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2012**, *50*, 4740–4748.
- (156) Minari, R. J.; Caceres, G.; Mandelli, P.; Yossen, M. M.; Gonzalez-Sierra, M.; Vega, J. R.; Gugliotta, L. M. *Macromol. React. Eng.* **2011**, *5*, 223–231.
- (157) Smolne, S. Cu- and Fe-mediated Atom-Transfer Radical Polymerization in aqueous solution, Georg-August-Universität Göttingen, **2016**.
- (158) Heuts, J. P. A.; Gilbert, R. G.; Maxwell, I. A. *Macromolecules* **1997**, *30*, 726–736.
- (159) Brochure ,V-50 – 2,2'-Azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride. *Wako, Osaka*, 3.
- (160) Barth, J.; Buback, M. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1292–1297.
- (161) Shanker, J.; Verma, M. P. *J. Phys. Chem. Solids* **1976**, *37*, 883–885.
- (162) Hermosilla, L.; Calle, P.; Sieiro, C.; García, N.; Tiemblo, P.; Guzmán, J. *Chem. Phys.* **2007**, *340*, 237–244.
- (163) Dai, S. *J. Chem. Educ.* **1991**, *68*, 894–895.

- (164) Falkenhagen, H. *Theorie der Elektrolyte*; S. Hirzel Verlag: Leipzig, **1971**.
- (165) Dobrynin, A. V.; Rubinstein, M. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 1049–1118.
- (166) Archer, D. G.; Wang, P. *J. Phys. Chem.* **1990**, *19*, 371–411.
- (167) Malmberg, C. G.; Maryott, A. A. *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934)*. **1956**, *56*, 1–8.
- (168) Kielland, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1675–1678.
- (169) Bhattacharyya, D. N.; Lee, C. L.; Smid, J.; Szwarc, M. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 612–623.
- (170) Szwarc, M. *Science* **1970**, *170*, 23–31.
- (171) Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*; Holt, Rineheart and Winston: New York, 1988.
- (172) Barth, J.; Buback, M.; Hesse, P.; Sergeeva, T. *Macromolecules* **2009**, *42*, 481–488.
- (173) Buback, M.; Müller, E.; Russell, G. T. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3222–3230.

Anhang

Tabellen und Abbildungen

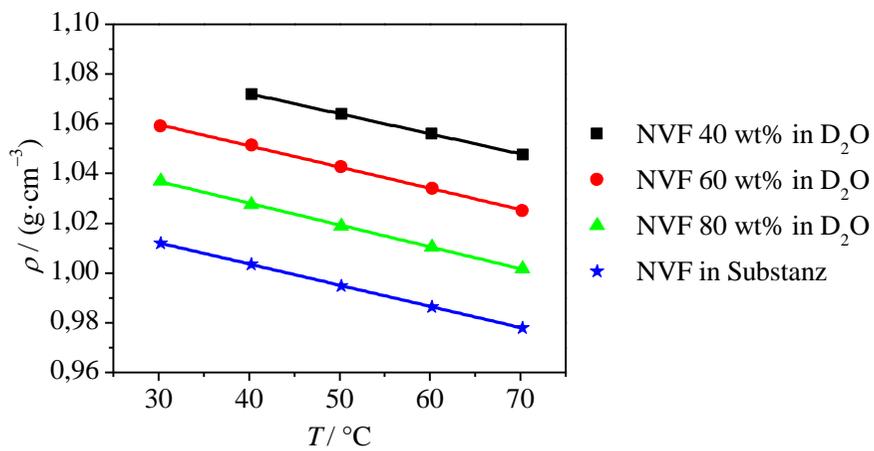


Abbildung 92. Dichte als Funktion der Temperatur für 40 bis 80 wt% NVF in wässriger Lösung und für NVF in Substanz bei Normaldruck.

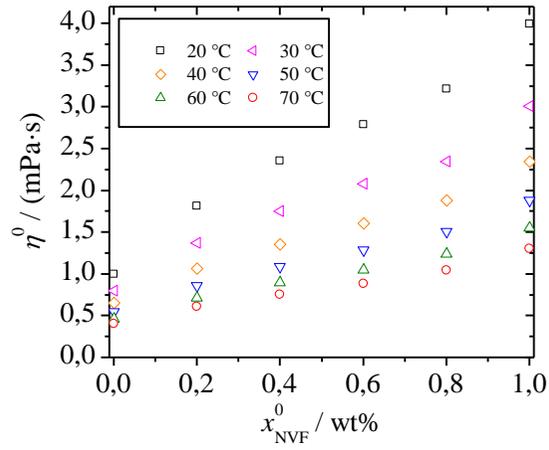


Abbildung 93. Viskosität als Funktion der Zusammensetzung von NVF in wässriger Phase und in Substanz bei Normaldruck im Temperaturintervall 20 bis 70 °C.

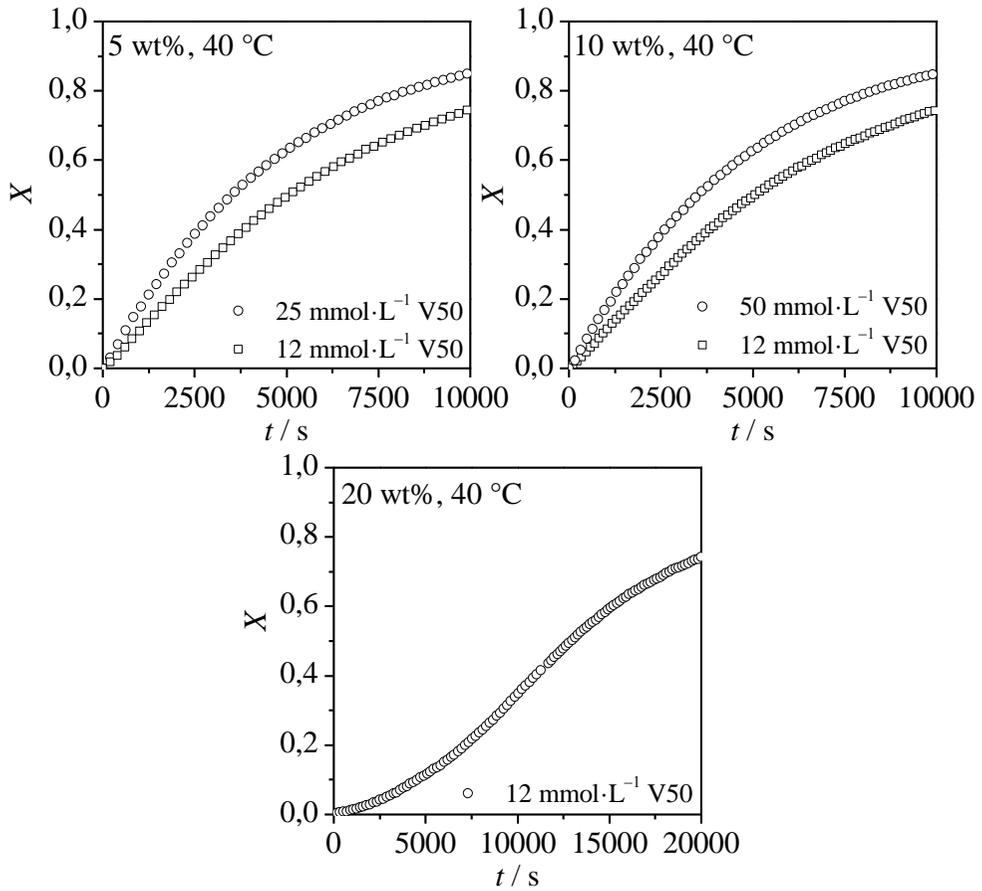


Abbildung 94. Monomerumsatz-Zeit-Verläufe von 5 bis 20wt% NVF in wässriger Lösung bei 40 °C und Normaldruck. Die Konzentration des thermischen Initiators wurde zwischen 12 und $50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ variiert. Zur besseren Übersicht ist nur jeder siebte bis dreizehnte Datenpunkt gezeigt.

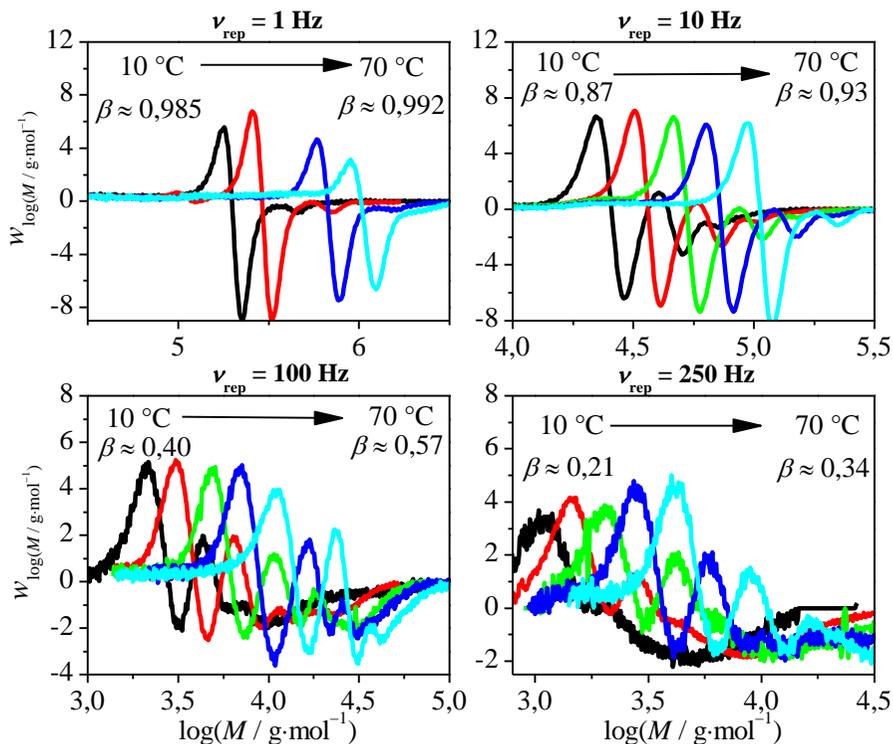


Abbildung 95. Experimentelle, normierte erste Ableitungen der Molmassenverteilungen erzeugt durch PLP-SEC von MMA in Substanz bei Temperaturen von 10°C , 25°C , 40°C , 55°C und 70°C . Als Photoinitiator wurde MMMP mit einer Konzentration von $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ verwendet. Die Pulsfrequenz wurde zwischen 1 Hz und 250 Hz variiert. Die Proben wurden im Rahmen des MMC-Praktikums im Sommersemester 2015 generiert und mittels SEC ausgewertet.

Tabelle 19. Elementarreaktionen, die zur Modellierung der radikalischen Polymerisation von Alkylmethacrylaten in Substanz bei 40 °C verwendet wurden. I ist ein Initiatormolekül, R_i^\bullet ein wachsendes Radikal, M das Monomer und P das Polymer.

Kinetisches Schema	
Initiatorzerfall	$I \xrightarrow{k_d} 2f \cdot R_0^\bullet$
Kettenstart	$R_0^\bullet + M \xrightarrow{k_i} R_1^\bullet$
Propagation	$R_i^\bullet + M \xrightarrow{k_p} R_{i+1}^\bullet$
Terminierung	Kombination $R_i^\bullet + R_j^\bullet \xrightarrow{k_c} P_{i+j}$
	Disproportionierung $R_i^\bullet + R_j^\bullet \xrightarrow{k_{td}} P_i + P_j$
Transfer zum Monomer	$R_i^\bullet + M \xrightarrow{k_{tr,M}} P_i + R_1^\bullet$

Tabelle 20. Geschwindigkeitskoeffizienten, die zur Simulation von PLP-Strukturen von MMA, BMA und DMA in Substanz bei 40 °C verwendet wurden: k_p ist der Geschwindigkeitskoeffizient der Propagation, $k_t(1,1)$, α_s , α_i und i_c sind die vier Parameter des *compiste modells* und C_{tr} ist die Transferkonstante. Das dazugehörige kinetische Schema ist in Tabelle 19 gezeigt.

	MMA ^{6,94,142}	BMA ^{7,172}	DMA ^{7,173}
$k_p / L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	501	575	789
$k_t(1,1) / L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	7.3×10^8	2.3×10^8	1.8×10^7 ^a
α_s	0.65	0.65	0.64
α_i	0.16	0.20	0.18
i_c	100	50	50
C_{tr}	8×10^{-6}	1×10^{-5} ^b	1×10^{-5} ^b

^a extrapoliert von 0 °C mit $E_A/R = 1278K$

^b angenommene Transferkonstanten

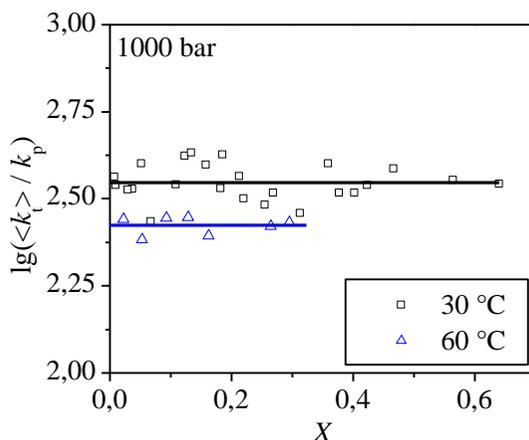


Abbildung 96. Quotient des Geschwindigkeitskoeffizienten der kettenlängengemittelten Terminierung, $\langle k_t \rangle$, und der Propagation, k_p , als Funktion des Monomerumsatzes, X , bestimmt durch SP-PLP-NIR-Experimente für $1,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TMAEMA in D_2O bei 1000 bar im Temperaturintervall von 30 bis 60 °C mit DMPA als Photoinitiator (Symbole). Die durchgezogenen Linien entsprechen den über den gesamten Umsatzbereich gemittelten $\langle k_t \rangle / k_p$ -Werten, die in Abbildung 42 als Funktion der Temperatur zusammengefasst sind.

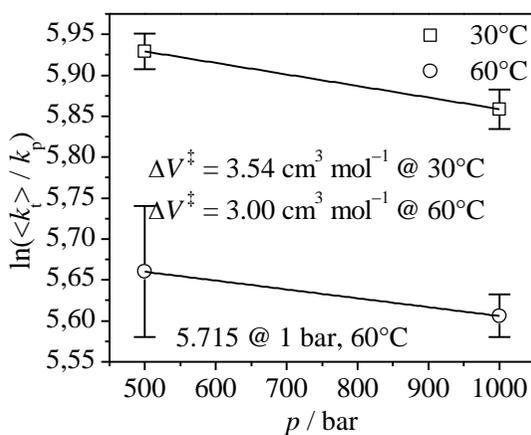


Abbildung 97. Druckabhängigkeit von $\langle k_t \rangle / k_p$ für $1,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TMAEMA in wässriger Lösung bei 30 und 60 °C. Das resultierende Aktivierungsvolumen beträgt $\Delta V^\ddagger = 3,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

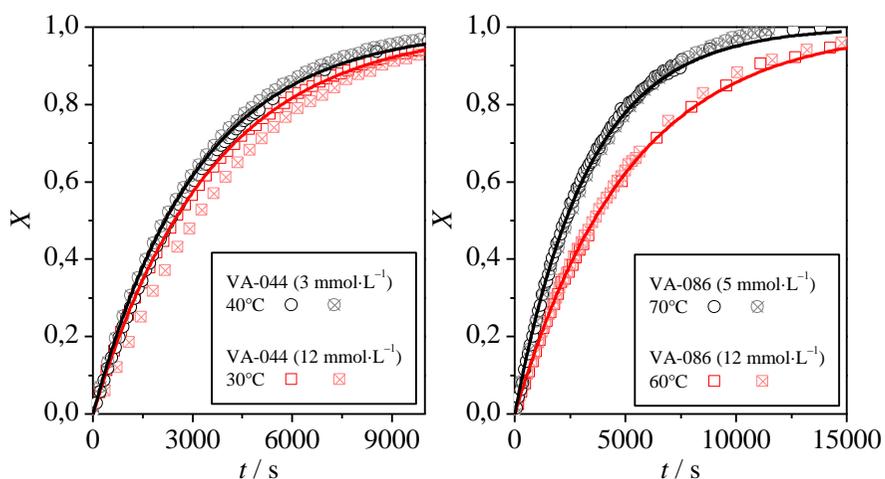


Abbildung 98. Experimentelle (Symbole) und simulierte (Linien) Monomerumsatz-Zeit-Verläufe für Polymerisationen von $1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEMA in D_2O von 30 bis $70 \text{ }^\circ\text{C}$ mit VA-044 (links) bzw. VA-086(rechts) als thermischem Initiator. Die Zerfallskinetik von VA-044 und von VA-086 kann Tabelle 5 entnommen werden Zur besseren Übersicht wird nur jeder fünfte Messwert dargestellt. Wiederholexperimente ergaben eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Die Umsatz-Zeit Kurve bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde mit Erlaubnis aus Kattner, H.; Drawe, P.; Buback, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 1737, Copyright 2015 Wiley VCH nachgedruckt. Die Modellierung erfolgte mittels Predici[®] unter Verwendung der Geschwindigkeitskoeffizienten aus Tabelle 5.

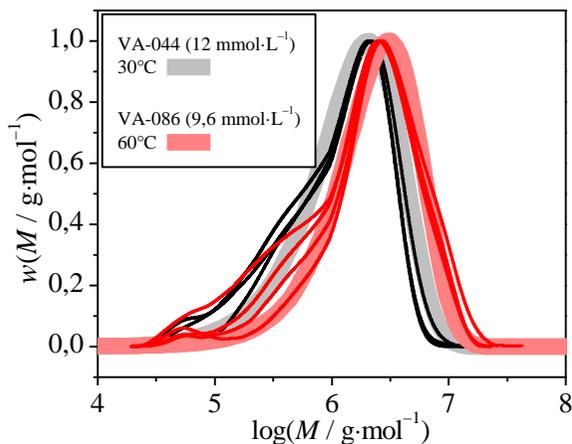


Abbildung 99. Molmassenverteilungen für Produkte aus Polymerisationen von $1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TMAEMA in D_2O bei 30 und 60 °C (schmale Linien). Die Zerfallskinetik von VA-044 und von VA-086 kann Tabelle 5 entnommen werden. Die breiten Linien repräsentieren simulierte Molmassenverteilungen unter Verwendung der in Tabelle 5 gelisteten Geschwindigkeitskoeffizienten. Die simulierten MMDs wurden mit einer Gauss-Verbreiterung von $\sigma_v \cdot b = 0,02$ analog zur Vorgehensweise in Kapitel 5.3 verbreitert.

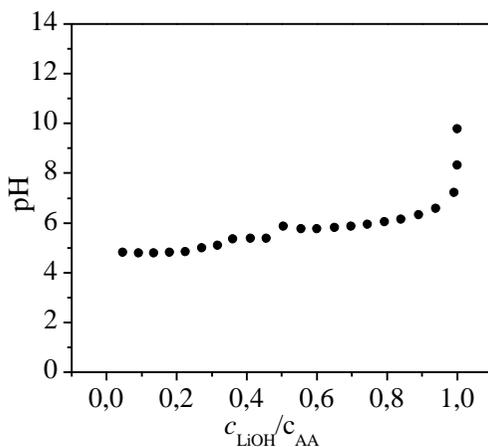


Abbildung 100. Titrationskurve von Acrylsäure mit Lithiumhydroxid als Neutralisationsagens zur Herstellung von LiAA.

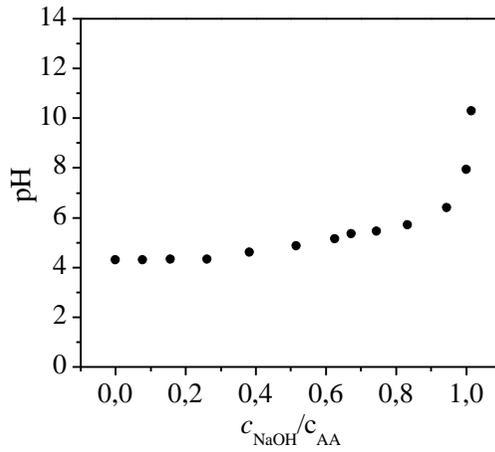


Abbildung 101. Titrationskurve von Acrylsäure mit Natriumhydroxid als Neutralisationagens zur Herstellung von NaAA.

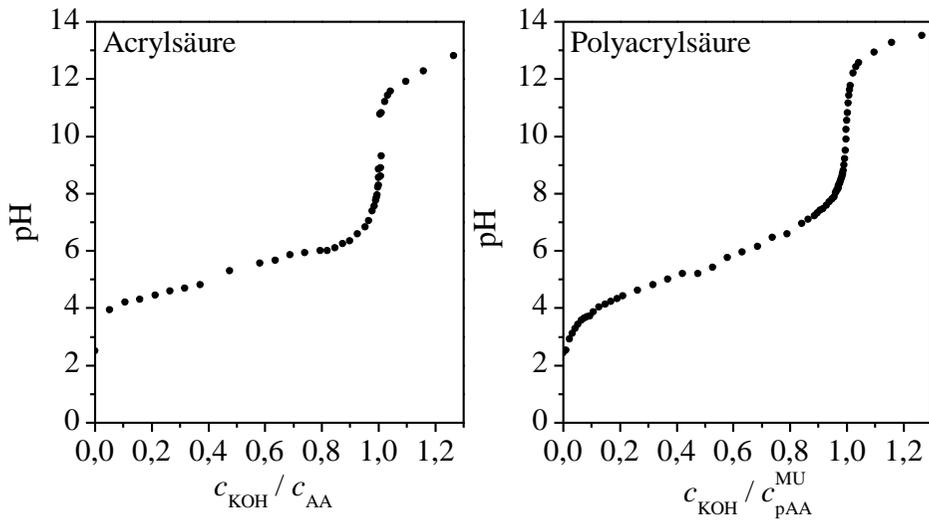


Abbildung 102. Links: Titrationskurve von Acrylsäure mit Kaliumhydroxid als Neutralisationagens zur Herstellung von LiAA. Rechts: Titrationskurve von Polyacrylsäure mit Kaliumhydroxid als Neutralisationagens.

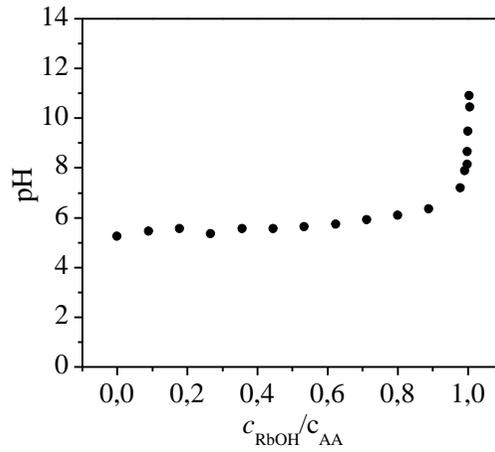


Abbildung 103. Titrationskurve von Acrylsäure mit Rubidiumhydroxid als Neutralisationagens zur Herstellung von RbAA.

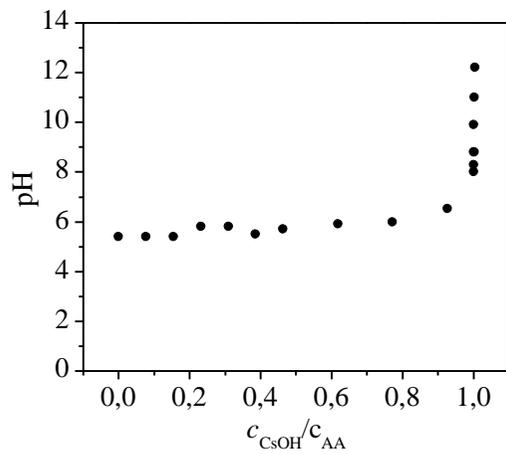


Abbildung 104. Titrationskurve von Acrylsäure mit Cäsiumhydroxid als Neutralisationagens zur Herstellung von CsAA.

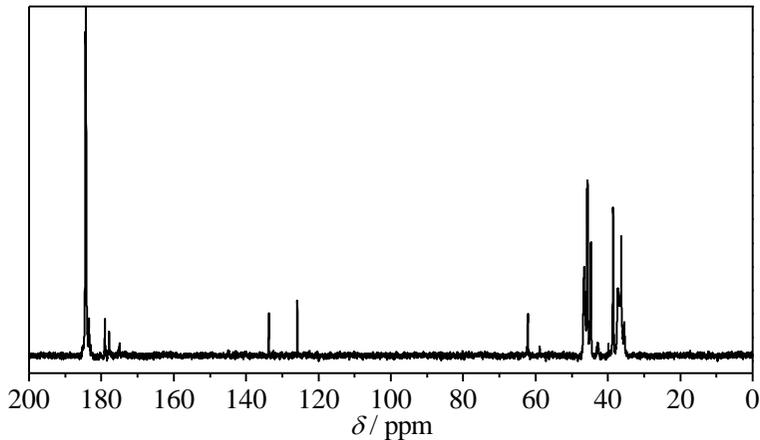


Abbildung 105. ^{13}C -NMR des Polymers in D_2O , das durch radikalische Polymerisation von $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAA in D_2O bei 50°C mit Zugabe von $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl generiert wurde. Der Initiator war Darocur1173 und die Radikalbildung erfolgte Photochemisch mittels einer UV-Lampe mit 100 W, die in einem Abstand von 30 cm zur Probe positioniert wurde. Der Umsatz bei dem die Polymerprobe entnommen wurde betrug 20% und die Aufreinigung der Polymerproben erfolgte mittels Dialyse. Die Akquisitionszeit des FID betrug 0,53 s, die Relaxationszeit 2,5 s und der Pulswinkel 36° . Das NMR-Spektrum wurde aus 16000 Einzelmessungen gemittelt.

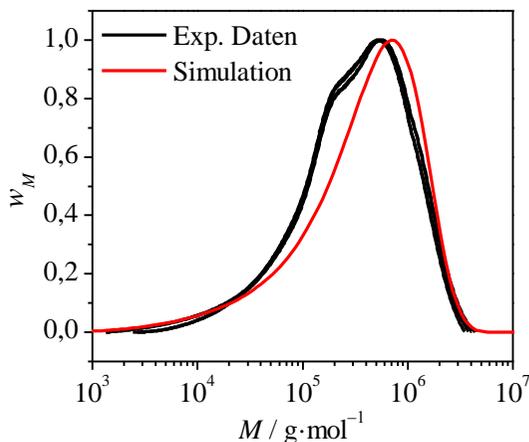


Abbildung 106. Experimentelle und simulierte Molmassenverteilungen des Polymers, das durch die radikalische Polymerisation von $1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAA in D_2O bei 50°C mit $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ V-50 als thermischer Initiator generiert wurde.

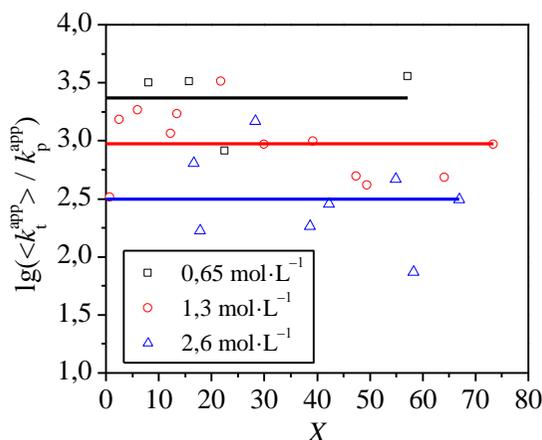


Abbildung 107. Der Quotient der Geschwindigkeitskoeffizienten der kettenlängen-gemittelten Terminierung, $\langle k_t^{app} \rangle$, und Propagation, k_p^{app} , als Funktion des Umsatzes, X , bestimmt durch SP-PLP-NIR von 0,65 bis 2,6 mol·L⁻¹ LiAA in D₂O bei 150 bar bei 50 °C mit Darocur1173 als Photoinitiator (Symbole). Die durchgezogenen Linien entsprechen den gemittelten $\langle k_t^{app} \rangle / k_p^{app}$ -Werten über den gesamten Umsatzbereich.

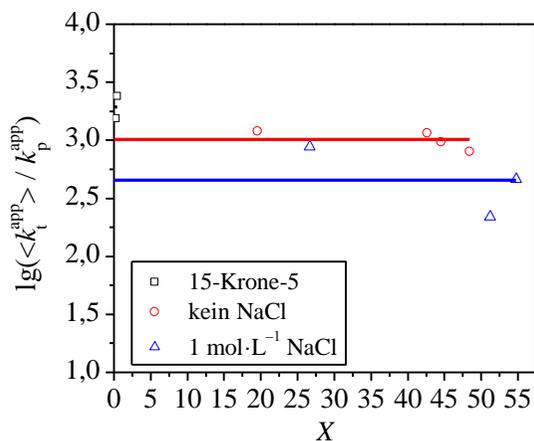


Abbildung 108. Der Quotient der Geschwindigkeitskoeffizienten der kettenlängen-gemittelten Terminierung, $\langle k_t^{app} \rangle$, und Propagation, k_p^{app} , als Funktion des Umsatzes, X , bestimmt durch SP-PLP-NIR von 1,3 mol·L⁻¹ NaAA in D₂O bei 150 bar bei 50 °C mit Darocur1173 als Photoinitiator (Symbole). Die Gegenionenkonzentration wurde durch Zugabe von 15-Krone-5 und NaCl zwischen 0,65 und 2,3 mol·L⁻¹ variiert. Die durchgezogenen Linien entsprechen den gemittelten $\langle k_t^{app} \rangle / k_p^{app}$ -Werten über den gesamten Umsatzbereich.

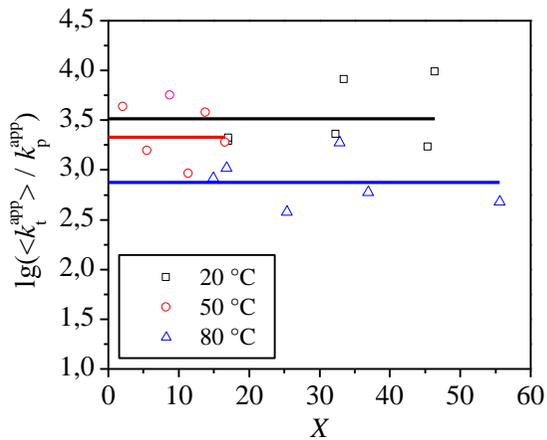


Abbildung 109. Der Quotient der Geschwindigkeitskoeffizienten der kettenlängen-gemittelten Terminierung, $\langle k_t^{app} \rangle$, und Propagation, k_p^{app} , als Funktion des Umsatzes, X , bestimmt durch SP-PLP-NIR von $2,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CsAA in D_2O bei 150 bar im Temperaturintervall von 20 bis 80 °C mit Darocur1173 als Photoinitiator (Symbole). Die durchgezogenen Linien entsprechen den gemittelten $\langle k_t^{app} \rangle / k_p^{app}$ -Werten über den gesamten Umsatzbereich.

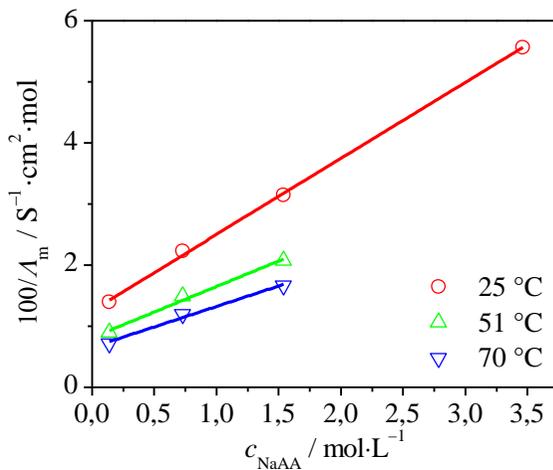


Abbildung 110. Molare Grenzleitfähigkeit, A_m , als Funktion der Konzentration von ionisierter AA in wässriger Lösung, c_{NaAA} . Die durchgezogenen Linien beschreiben die Anpassung der experimentellen Daten durch das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz für schwache Elektrolyte. Die resultierenden Dissoziationsgrade sind in Abbildung 89 gezeigt.

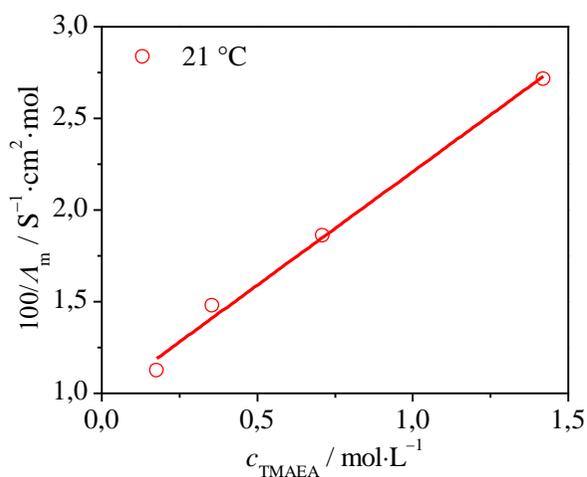


Abbildung 111. Molare Grenzleitfähigkeit, Λ_m , als Funktion der Konzentration von TMAEA in wässriger Lösung, c_{TMAEA} . Die durchgezogenen Linien beschreiben die Anpassung der experimentellen Daten durch das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz für schwache Elektrolyte. Die resultierenden Dissoziationsgrade sind in Abbildung 90 gezeigt.

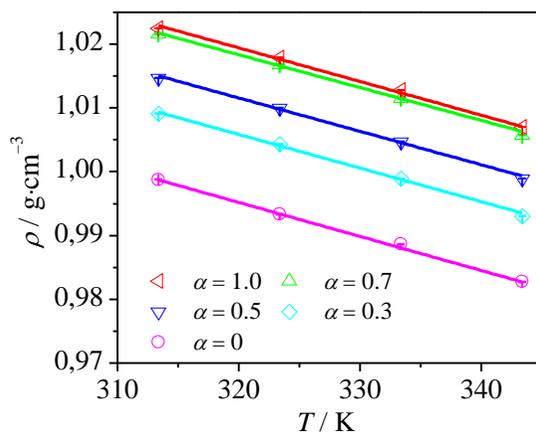


Abbildung 112. Dichte als Funktion der Temperatur für $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Acrylsäure in wässriger Lösung. Der Ionisationsgrad wurde zwischen nicht-ionisiert ($\alpha = 0$) und vollständig ionisiert ($\alpha = 1$) variiert.

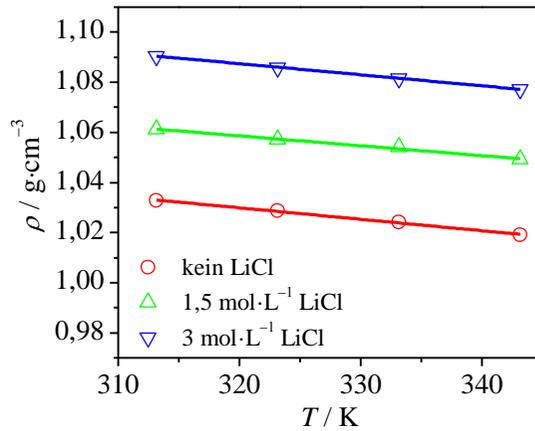


Abbildung 113. Dichte als Funktion der Temperatur für $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Lithiumacrylat in wässriger Lösung. Die Konzentration der Gegenionen wurde durch Zugabe von $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ bzw. $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiCl erhöht.

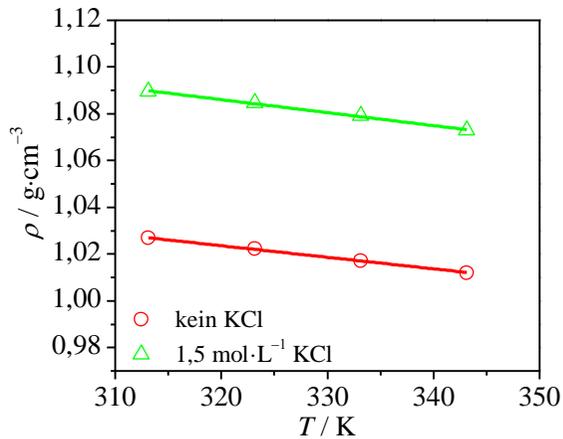


Abbildung 114. Dichte als Funktion der Temperatur für $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Kaliumacrylat in wässriger Lösung. Die Konzentration der Gegenionen wurde durch Zugabe von $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl erhöht.

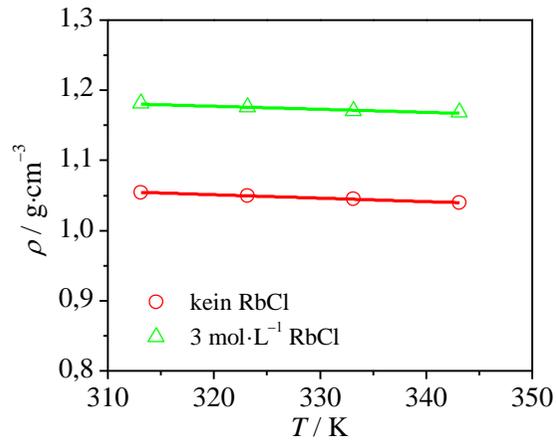


Abbildung 115. Dichte als Funktion der Temperatur für 0,6 mol·L⁻¹ Rubidiumacrylat in wässriger Lösung. Die Konzentration der Gegenionen wurde durch Zugabe von 3 mol·L⁻¹ RbCl erhöht.

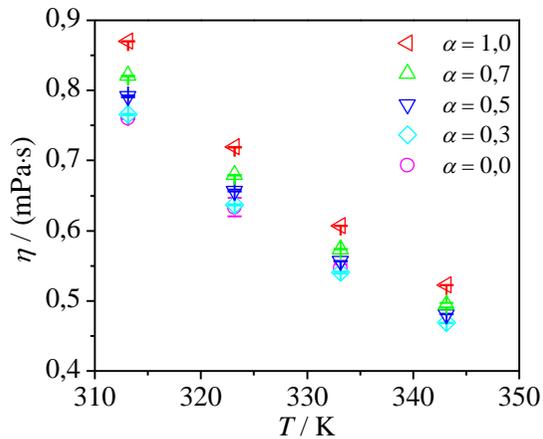


Abbildung 116. Viskosität als Funktion der Temperatur für 0,6 bis 0,8 mol·L⁻¹ Acrylsäure in wässriger Phase. Der Ionisationsgrad wurde zwischen nicht-ionisiert ($\alpha = 0$) und vollständig ionisiert ($\alpha = 1$) variiert.

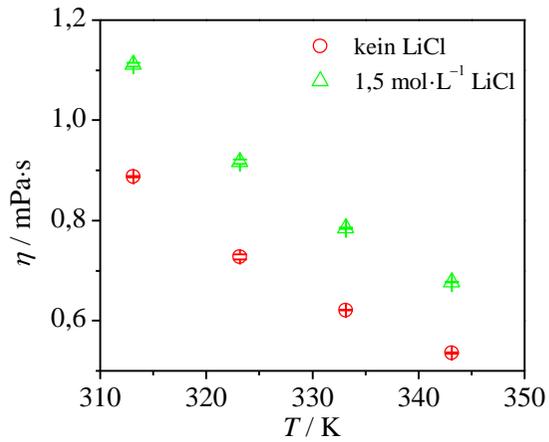


Abbildung 117. Viskosität als Funktion der Temperatur für $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Lithiumacrylat in wässriger Lösung. Die Konzentration der Gegenionen wurde durch Zugabe von $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiCl erhöht.

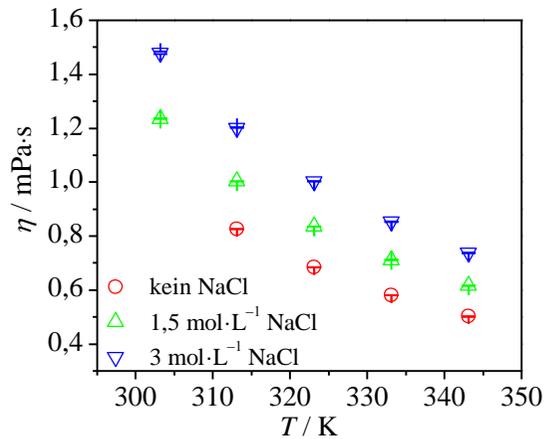


Abbildung 118. Viskosität als Funktion der Temperatur für $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Natriumacrylat in wässriger Lösung. Die Konzentration der Gegenionen wurde durch Zugabe von $1,5$ bzw. $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl erhöht.

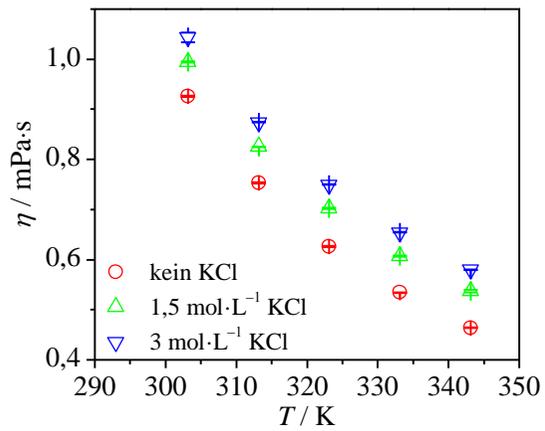


Abbildung 119. Viskosität als Funktion der Temperatur für 0,6 mol·L⁻¹ Kaliumacrylat in wässriger Lösung. Die Konzentration der Gegenionen wurde durch Zugabe von 1,5 bzw. 3 mol·L⁻¹ KCl erhöht.

Abkürzungsverzeichnis

Die folgende Liste enthält Abkürzungen von Wörtern und Sätzen sowie physikalische Größen. Die Sortierung erfolgt alphabetisch, wobei das griechische Alphabet auf das lateinische Alphabet folgt.

A	Präexponentieller Faktor
AA	Acrylsäure
A_{10}	Dekadische Absorbanz
A_{Int}	Integrierte dekadische Absorbanz
b	Steigung der linearen Kalibrationskurve der SEC
B	Blenden
BA	Butylacrylat
BMA	Butylmethacrylat
BP	Verzweigungspunkt
c	Konzentration
CAS	Chemistry Abstracts Service Registry Nummer
C_{η}	Proportionalitätsfaktor zwischen der relativen dynamischen Viskosität und der Monomerumsatz
CI	Chemisch Initiiert
CLD	Kettenlängenabhängigkeit
C_{RD}	Reaktionsdiffusions-Konstante
CTL	<i>Chain-transfer limit</i>
$C_{\text{tr},X}$	Transferkonstante zu Spezies X
D	Detektor
DA	Dodecylacrylate
d	Durchmesser des Makroradikals
Darocur1173	2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on

DDM	<i>n</i> -Dodecylmercaptan
DMA	Dodecylmethacrylat
DMPA	2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on
D_s	Diffusionskoeffizient
E	Ellipsoider Spiegel
E	Elektrisches Feld
E_0	Differenz der Nullpunktsenergien der Reaktanten und des Übergangszustands
E_A	Aktivierungsenergie
E_λ	Energie eines Photons der Wellenzahl $\tilde{\nu}$
EHA	2-Ethylhexylacrylat
EMA	Ethylmethacrylat
E_p	Energie des Laserpulses
ESR	Elektronenspinresonanzspektroskopie
f	Initiatoreffizienz
f_L	Fokuslänge
f_n	Natürliche Frequenz
F	Filter
FID	<i>Free induction decay</i> (Messgröße des NMR-Experiments)
FT	Fourier-Transformation
FT-NIR	Fourier-Transformation Nah-Infrarot Spektroskopie
g	Erdbeschleunigung
h	Planck-Konstante
HPC	Hochdruckzelle
HTRL	<i>High-termination rate limit</i>
i	Kettenlänge

i_c	<i>Crossover chain length</i>
$i_{1/2}$	Halbwertszeit-Kettenlänge
i_{tr}	Charakteristische Kettenlänge eines Transferschritts
I	Initiator
InAs	Indiumarsenid
InSb	Indiumantimonid
IR	Infrarot
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
$I(\tilde{\nu})$	Lichtintensität bei Wellenzahl $\tilde{\nu}$ nach der Probe
$I_0(\tilde{\nu})$	Lichtintensität bei Wellenzahl $\tilde{\nu}$ vor der Probe
j	Index-Nummer
k	Geschwindigkeitskoeffizient
K_a	Gleichgewichtskonstante der Ionenseparation
KAA	Kaliumacrylat
k_B	Boltzmann-Konstante
k_{bb}	Geschwindigkeitskoeffizient des <i>backbitings</i>
k_d	Geschwindigkeitskoeffizient des Initiatorzerfalls
k_D	Diffusionskontrollierter Geschwindigkeitskoeffizient
k_{Osz}	Instrumentenkonstante des Dichtemessgeräts
k_p	Geschwindigkeitskoeffizient der Propagation
$k_{p,D}$	Diffusionskontrollierter Geschwindigkeitskoeffizient der Propagation
$k_{p,C}$	Reaktionskontrollierter Geschwindigkeitskoeffizient der Propagation
k_t	Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung
$\langle k_t \rangle$	Kettenlängengemittelter Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung

k_t^0	Hypothetischer Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung zweier ineinander verschlaufte Makroradikale mit Kettenlänge eins
$k_t(1,1)$	Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung zweier Radikale mit Kettenlänge eins
k_{tc}	Geschwindigkeitskoeffizient der Kombination
k_{td}	Geschwindigkeitskoeffizient der Disproportionierung
$k_{t(i,j)}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung zweier Makroradikale mit Kettenlänge i bzw. j
$k_{t,RD}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktionsdiffusion
$k_{tr,X}$	Geschwindigkeitskoeffizient des Transfers zu Spezies X
$k_{t,SD}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Segmentdiffusion
$k_{t,TD}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Translationsdiffusion
$k_{t,TD}^0$	Geschwindigkeitskoeffizient der Translationsdiffusion bei einem Monomerumsatz von Null
l	Optische Weglänge innerhalb der Zelle
L	Linsen
LTRL	<i>Low-termination rate limit</i>
M	Monomer
M_n	Zahlenmittel der MMD
M_w	Gewichtsmittel der MMD
MAA	Methacrylsäure
MEHQ	Hydrochinonmonomethylether
MMA	Methylmethacrylat
MMD	Molmassenverteilung
MMMP	2-Methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiophenon
M	Molmasse

M_i	Charakteristisches Maximum der MMD
MCR	<i>Mid-chain radical</i>
n	Stoffmenge
n_{Abs}	Anzahl absorbierter Photonen
n_{Tot}	Gesamtanzahl aller Photonen, die in die Probe eindringen
N_A	Avogadro-Zahl
NaAA	Natriumacrylate
NaMAA	Natriummethacrylat
NIR	Nah-Infrarot Spektroskopie
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
NVF	<i>N</i> -Vinylformamid
pH	Negativer dekadischer Logarithmus der Protonenkonzentration
p	Druck
P	Polymer
PEGMA	Polyethylenglycolmethacrylat
PID	Proportional–Integral–Derivative
PLP	Pulslaserpolymerisation
POI	Position des Wendepunkts der MMD
POM	Position des Maximums der MMD
PTFE	Polytetrafluoroethylen
P_i^{H}	Polymer mit Kettenlänge i und einem Proton als Endgruppe
P_{i+j}	Polymer mit Kettenlänge $i+j$
$P_j^{\text{=}}$	Ungesättigtes Polymer mit Kettenlänge j
q	Ladung

q^\ddagger	Zustandssumme des aktiven Komplexes im Übergangszustand
q_M	Zustandssumme des Monomers
q_R	Zustandssumme des Radikals
r	Rate der Elementarreaktion
r_C	Einfangradius
r_K	Radius der Kugel
$r_{h,i}$	Hydrodynamischer Radius
r_p^{ini}	Anfängliche Polymerisationsrate
r_p^{red}	Reduzierte anfängliche Polymerisationsrate
®	Registered Trade Mark
R	Organische Seitengruppe
R	Universelle Gaskonstante
R_0^\bullet	Primärradikal
R_1^\bullet	Radikal mit Kettenlänge eins
R_i^\bullet	Radikal mit Kettenlänge i
R_j^\bullet	Radikal mit Kettenlänge j
RD	Reaktionsdiffusion
s	Sprungweite
S	UV-Spiegel
SD	Segmentdiffusion
SEC	Größenausschlusschromatographie
SP	Einzelimpuls
SP-PLP	Einzelimpuls-Pulslaser-Polymerisation
SP-PLP-ESR	Einzelimpuls-Pulslaser-Polymerisation in Kombination mit ESR-Spektroskopie
SP-PLP-NIR	Einzelimpuls-Pulslaser-Polymerisation in Kombination

	mit NIR-Spektroskopie
SPR	Sekundäres Kettenendradikal
t	Zeit
t_0	Zeitintervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Laserpulsen
$t_{1/2}$	Halbwertszeit der Radikale
T	Temperatur
TD	Translationsdiffusion
TEMPOL	4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy
TMAEA	[2-(Acryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid
TMAEMA	[2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid
UV	Ultraviolett
v	Geschwindigkeit
V	Ventil
V	Volumen
V-50	2,2'-Azobis-(2-Methylpropionamidin)dihydrochlorid
VA-044	2,2'-Azobis[2-(2-Imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid
VA-086	2,2'-Azobis[2-Methyl- <i>N</i> -(2-hydroxyethyl)propionamid]
VAc	Vinylacetat
VEE	Visual Engineering Environment
vol%	Volumenprozent
w_{NVF}^0	Monomer-Gewichtsanteil von NVF in Lösung zu Beginn der Polymerisation
wt%	Gewichtsprozent
X	Molekül zu dem die Radikalfunktion bei einem Transferschritt übertragen wird

X	Umsatz
x_{MCR}	Anteil der MCRs an der Gesamtradikalkonzentration
α	Ionisationsgrad
α_{ion}	Dissoziationsgrad eines schwachen Elektrolytsalzes in Lösung
α_l	Exponen für den Langkettenbereich des <i>composite models</i>
α_s	Exponen für den Kurzkettenbereich des <i>composite models</i>
β	Anteil der Radikale, der im Zeitintervall zwischen zwei Pulsen terminiert
β_{M^+}	Polarisierbarkeit der Alkalimetallkationen
δ	Chemische Verschiebung im NMR-Experiment
ΔV^\ddagger	Aktivierungsvolumen
$\varepsilon(\tilde{\nu})$	Molarer dekadischer Extinktionskoeffizient bei Wellenzahl $\tilde{\nu}$
Φ	Quantenausbeute
η	Dynamische Viskosität
η_r	Relative dynamische Viskosität
κ	Transmissionskoeffizient
λ	Wellenlänge
Λ_m	Molare Leitfähigkeit
Λ_m^0	Molare Grenzleitfähigkeit
μ	Molekülbeweglichkeit
μ_q	Beweglichkeit eines Ions
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ν_n	Resonanzfrequenz

ν_{Ref}	Resonanzfrequenz eines Standards
ν_{rep}	Pulsfrequenz
ρ	Dichte
σ	Wurzel der Varianz

Danksagung

Mein herzlicher und besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Michael Buback für das anspruchsvolle und herausfordernde Thema, dem ich meine ganze Energie widmen durfte. Weiterhin möchte ich mich für seine Unterstützung und die zahlreichen Diskussionen, die maßgeblich zu dieser Arbeit beigetragen haben, bedanken.

Herrn Prof. Dr. Philipp Vana, MBA danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Martin Suhm, Prof. Dr. Ricardo Mata, Prof. Dr. Burkhard Geil und Dr. Florian Ehlers für die Teilnahme am Prüfungskomitee.

I would like to thank Prof. Robin A. Hutchinson, Ph.D. for inviting me to Canada and the great time I had in his group, for lots of helpful discussions and altogether for a very beneficial collaboration.

Many thanks go to Igor Lacík, DSc. for your support, for lots of discussions about SEC analysis and the great time we had at your visits. I am really excited about the Fujara! I would especially like to thank Marek Stach, Ph.D. and Anna Chovancová for measuring many of my polymer samples. I would also like to thank further coworkers at the Polymer Institute of the Slovak Academy of Science in Bratislava who had contributed to our collaboration.

I would like to thank Dr. Hugo Vale (BASF SE), Prof. Dr. Giuseppe Storti and Dr. Danilo Cuccato for helpful discussions and altogether for a very fruitful collaboration.

Special thanks got to Calista Preusser, Ph.D. for many interesting discussions about Predici[®] modelling and to the other members of the Hutchinson group for the great time I had at Queens.

Mahalo nui loa Hendrik K. für die gute Zusammenarbeit, das Teilen von Ergebnissen und für die vielen hilfreichen Diskussionen, die wir im Verlauf der dreieinhalb Jahre geführt haben.

Ganz herzlich möchte ich mich auch bei Sebastian Smolne, Dr. Hendrik Schröder, Dr. Nils Wittenberg und Dr. Jens Schrooten für die tatkräftige Unterstützung und die unermüdliche Diskussionsbereitschaft bedanken. Ein herzlicher Dank gilt den Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Vana und Buback für die tolle Arbeitsatmosphäre, die Unterstützung und Motivation und für die vielen schönen Momente. Besonders bedanken möchte ich mich bei Sebastian Smolne, Hendrik Kattner, Dr. Hendrik Schröder, Annika Nitschke, Christian Rossner, Radka Tomečková, Daniel Falkowski und Oliver Mitevski für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Herrn Dr. Hans-Peter Vögele danke ich für die sehr kompetente Unterstützung bei IR-technischen Problemen und Fragestellungen. Weiterhin möchte ich mich bei den Mitarbeitern der NMR-Abteilung für die tatkräftige Hilfe beim Messen der Polymerproben und bei den Mitarbeitern unserer Institutswerkstätten für die große Hilfsbereitschaft und die zuverlässige Arbeit bedanken.

Der BASF SE danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Mein größter Dank gilt meinen Freunden, speziell Philipp Rudolph, Daniel Falkowski, Jonathan Hubrich und Oliver Mitevski, meiner Verlobten Anne-Sarah Schmidt und meiner Familie, die mich mit ihrer Begeisterung, ihrem Zusammenhalt, ihrer Geduld und ihrem Vertrauen durch mein Studium und meine Promotion getragen haben. Euch widme ich diese Arbeit.

Biographie des Autors

Patrick Drawe

* 18. November 1987 in Hameln

Deutsche Staatsangehörigkeit



Werdegang

11/2012 –
heute

Georg-August-Universität Göttingen

Promotion, Chemie

- ❖ „Kinetik radikalischer Polymerisationen ionischer Monomere in wässriger Lösung: Spektroskopische Analyse und Modellierung“
- ❖ Prof. Dr. M. Buback

09/2014 –
12/2014

Queen's University Kingston, Canada

Forschungsaufenthalt, Polymer Reaction Engineering

- ❖ Simulation und Modellierung der Kinetik radikalischer Polymerisationen
- ❖ Prof. R. A. Hutchinson, Ph.D

09/2010 – 11/2012	Georg-August-Universität Göttingen Master of Science, Chemie <ul style="list-style-type: none">❖ Masterarbeit: „Kontrollierte radikalische RAFT-Polymerisation von Ruß-Oberflächen“❖ Abschlussnote: 1,5❖ Prof. Dr. P. Vana
10/2007 – 09/2010	Georg-August-Universität Göttingen Bachelor of Science, Chemie <ul style="list-style-type: none">❖ Bachelorarbeit: “Mechanical properties of chain molecules from spectroscopic data”❖ Abschlussnote: 1,8❖ Prof. Dr. M. Suhm
08/1998 – 06/2007	Städtisches Gymnasium Bartrup Abitur <ul style="list-style-type: none">❖ Abschlussnote: 1,7

Publikationen

- P. Drawe, N.O.B. Lüttschwager, M. A. Suhm, *ScienceOpen Research* **2014**, 5–9.
- P. Drawe, M. Buback, I. Lacík, *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, 216, 1333–1340.
- H. Kattner, P. Drawe, M. Buback, *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, 216, 1737–1745.
- P. Drawe, M. Buback. *Macromol. Theory Simul.* **2016**, 25, 74–84.

Internationale Vorträge

- “Kinetics and Modelling of the Radical Polymerization of Ionized Monomers in Aqueous Solution”
Vortrag, 7th International Chemical Congress of Pacific Basin Societies “PacificChem”, Honolulu, Hawaii, USA, **Dezember 2015**.

