

Terminierungskinetik radikalischer Homo- und Copolymerisationen bis zu hohen Monomerumsätzen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Achim Feldermann

aus Bremen

Göttingen 2003

D 7

Referent: Prof. Dr. M. Buback

Korreferent: Prof. Dr. K. Hoyer mann

Tag der mündlichen Prüfung: 03.07.2003

INHALTSVERZEICHNIS

1 ZUSAMMENFASSUNG	1
2 EINLEITUNG	3
3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	7
3.1 Ideale Polymerisationskinetik	7
3.2 Umsatzabhängigkeit der Terminierungsreaktion	9
3.3 Kettenübertragungsreaktionen	13
3.4 Literatur Kapitel 3	14
4 EXPERIMENTELLE TECHNIKEN	15
4.1 Hochdruckmesszelle	15
4.2 Druckerzeugung	17
4.3 Temperaturregelung der optischen Hochdruckzellen	18
4.4 IR/NIR-Spektrometer	18
4.5 Detektoren	19
4.6 Messanordnung für Experimente mit zeitaufgelöster Umsatzdetektion (SP-PLP)	19
4.7 Auswertung der Signale	22
4.8 Gelpermeationschromatographie	25
4.9 Literatur Kapitel 4	25
5 DURCHFÜHRUNG DER EXPERIMENTE	26
5.1 Vorbereitung der Substanzen	26
5.2 Auswahl der Messbedingungen	29
5.2.1 Messbedingungen der zeitaufgelösten Messung	29
5.2.2 Vorpolymerisation	30
5.3 Ablauf eines typischen zeitaufgelösten Experiments	32
5.4 Ablauf der Vorpolymerisation	33
5.5 Fehlerbetrachtung	33
5.6 Literatur Kapitel 5	34

6 MMA-HOMOPOLYMERISATIONEN	35
6.1 Vorbemerkungen zur Auswertung	35
6.1.1 Signal-Rausch-Verhältnis	35
6.1.2 Homogenität der Reaktionsmischung	37
6.2 Erweiterung des zugänglichen Umsatzbereiches	38
6.3 Untersuchungen im Bereich der „Reaktionsdiffusionskontrolle“	42
6.4 Untersuchungen mit dem Transferagens DDM	45
6.5 Untersuchungen zur Kettenlängenabhängigkeit von k_t mit DMPA	49
6.6 Literatur Kapitel 6	53
7 COPOLYMERISATIONEN	54
7.1 Bestimmung von k_t aus SP-PLP-Experimenten	54
7.2 Ergebnisse und Modellierungen	61
7.3 Literatur Kapitel 7	65
8 KETTENLÄNGENABHÄNGIGKEIT VON k_t	66
8.1 Auswahl des Photoinitiators	66
8.2 Auswertung der Messsignale	68
8.3 Ergebnisse und Diskussion	83
8.3.1 Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient k_t^0	83
8.3.2 Parameter α bei niedrigen Monomerumsätzen	86
8.3.3 α für Methacrylate bis zu höheren Monomerumsätzen	88
8.3.4 α für Acrylate bis zu höheren Monomerumsätzen	89
8.3.5 DA und BA in überkritischem CO ₂	99
8.3.6 α für MA–DA Copolymerisationen	106
8.5 Schlussfolgerungen	107
8.6 Literatur Kapitel 8	111
9 AUSBLICK	114
10 ANHANG	116
10.1 Verzeichnis der Abkürzungen	116
10.2 Betriebsanweisung der Anlage zur Aufnahme zeitaufgelöster IR- Signale	119

1 ZUSAMMENFASSUNG

Die Terminierungskinetik radikalischer Homo- und Copolymerisationen wurde mit der SP-PLP-Technik bis zu hohen Monomerumsätzen untersucht. Durch die Modifizierung der bestehenden SP-PLP-Anlage konnte die pro Messsignal zur Verfügung stehende Datenpunktzahl sowie die Genauigkeit deutlich gesteigert werden.

Für Methylmethacrylat (MMA) konnte durch Hinzufügen einer Vorpolymerisation der Photoinitiatorverbrauch und das Problem von Inhomogenität in der Reaktionsmischung verringert werden. Auf diese Weise ließ sich der Bereich, in dem SP-PLP-Messungen durchgeführt werden können, auf bis etwa 60 % Monomerumsatz erweitern. Als die günstigste Methode erwies sich eine rein thermische Vorpolymerisation ohne zusätzlichen Initiator. In Übereinstimmung mit durch andere Techniken erhaltenen Literaturdaten wurde die Reaktionsdiffusionskonstante mit $C_{RD} = 95 \pm 40$ bestimmt. Mit der Zugabe des Übertragungsgagens Dodecylmercaptan (DDM) zur Reaktionsmischung wurde die Bedeutung der Polymermatrix auf die Kinetik durch ein Ausbleiben des Geleffekts mit konstant hohem Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_t gezeigt.

Es wurden die Copolymerisationen der Systeme Methylmethacrylat–Dodecylacrylat und Dodecylmethacrylat–Methylacrylat diskutiert. Dabei ergab sich durch die stark unterschiedlichen Copolymerisationsparameter r_i der beiden Monomere eine Abhängigkeit des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p vom Umsatz, was bei der Bestimmung des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_t aus den bei SP-PLP-Messungen erhaltenen gekoppelten Parameter k_t/k_p zu beachten ist. Die so erhaltenen Werte für die Copolymerisationen, $k_{t,copo}$, lassen sich mit einem „penultimate“ Modell beschreiben, bei dem zur Reduzierung der Zahl der Koeffizienten eine geometrischen Mittelung einiger Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten vorgenommen wird.

Durch den Einsatz des Photoinitiators α -Methyl-4-(methyl-mercapto)- α -morpholinopropiophenon (MMMP) konnte die Kettenlängenabhängigkeit von k_t für verschiedene Monomere aus einzelnen Messsignalen bis zu höheren Monomerumsätzen untersucht werden. Zur Auswertung wurde die Kettenlängenabhängigkeit über das Potenzgesetz $k_t^{i,i} = k_t^0 \cdot i^{-\alpha}$ modellabhängig bestimmt, wobei i die Kettenlänge, k_t^0 der Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient für sehr kleine Radikale und α das Ausmaß der Kettenlängenabhängigkeit ist. Für die untersuchten Methacrylate ergab sich bei niedrigen Umsätzen ein Parameter α um 0.15. Zu höheren Umsätzen hin steigt α deutlich an, was auf die Bestimmung von k_t durch andere

Diffusionsprozesse als zu Beginn der Polymerisation hindeutet. Acrylate zeigen aufgrund der höheren Reaktivität und größeren Flexibilität der Makroradikale ein abweichendes Verhalten. Bei diesen Monomeren nimmt α mit der Anzahl von abstrahierbaren Wasserstoffatomen in der Esterseitenkette bzw. der Stabilität der durch Abstraktion gebildeten Radikale und dem Monomerumsatz zu. Für niedrige Umsätze ergibt sich für Acrylate mit wenig verfügbaren Wasserstoffatomen analog den Methacrylaten ein Wert um $\alpha = 0.15$. Bei höheren Umsätzen oder bei vielen abstrahierbaren H-Atomen erreicht α Werte bis 0.43. Der hohe Wert von α deutet auf einen großen Anteil von wachsenden Spezies mit der Radikalfunktion in der Mitte der Kette („mid-chain“ Radikale) hin. Diese Radikale werden durch Übertragungsreaktionen gebildet, deren Wahrscheinlichkeit mit der Anzahl von verfügbaren H-Atomen und dem Umsatz zunimmt. In Einklang mit dieser Erklärung stehen Resultate aus SP-PLP-Experimenten mit BA bei Zusatz von überkritischem CO_2 als Lösungsmittel. Es zeigt sich für dieses Monomer, bei dem die Kettenlängenabhängigkeit von k_t in Substanz gering ist, eine deutliche Steigerung des Anteils von „mid-chain“ Radikalen und damit auch von α . Bei Dodecylacrylat mit bereits erreichtem Grenzwert von α hingegen führt die Lösungsmittelzugabe zu keiner Veränderung dieses Parameters.

2 EINLEITUNG

Polymere Werkstoffe sind in der modernen Welt allgegenwärtig. Die Produktionszahlen dieser Substanzklasse liegen im Bereich von Millionen Jahrestonnen. Dabei sind Polyacrylate und Copolymere von Acrylaten und Methacrylaten besonders für die Herstellung von Klebstoffen, Lacken und Coatings von großer Bedeutung. Aufgrund der engen Verknüpfung von Produktstruktur und Reaktionskinetik bei Polymerisationen ist zur Optimierung der Polymereigenschaften sowie der Herstellungsverfahren die Kenntnis von kinetischen Koeffizienten von entscheidender Wichtigkeit.

Die Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Terminierungsreaktion k_t ist eine besondere Herausforderung, da dieser Koeffizient neben Druck und Temperatur von weiteren Parametern wie Monomerumsatz, Viskosität der Reaktionsmischung und Kettenlänge der Radikale abhängt. Die SP-PLP-Technik (Single Pulse-Pulsed Laser Polymerization) stellt die zur Zeit weitreichendste Methode zur experimentellen Bestimmung von k_t dar. Dabei wird durch Anregung eines Photoinitiators mittels eines kurzen Laserpulses eine Radikalpopulation erzeugt und anschließend die Abnahme der Monomerkonzentration NIR-spektroskopisch mit einer Zeitauflösung im Mikrosekundenbereich verfolgt. Aus der Analyse der Signale ergibt sich das Verhältnis von Terminierungs- zu Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient, k_t/k_p , als Funktion des Monomerumsatzes. Zusammen mit unabhängig bestimmten Daten für k_p ist somit k_t zugänglich, wobei k_t ein kettenlängengemittelter Wert ist. Ursprünglich für die Untersuchung der Polymerisation von Ethen entwickelt [1], wurde diese Technik in den letzten Jahren für zahlreiche Studien verschiedener Homo- und Copolymerisationen von Acrylaten und Methacrylaten angewendet [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9].

Die Qualität der Messsignale verbessert sich mit steigendem k_p und fallendem k_t . Innerhalb der Familie der Acrylate und Methacrylate ist Methylmethacrylat (MMA) somit wegen des kleinen Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p bei gleichzeitig sehr großem k_t für die SP-PLP-Technik das am wenigsten geeignete Monomer. Durch den geringen Umsatz pro Laserpuls ergibt sich ein ungünstiges Signal-Rausch-Verhältnis. Andererseits besteht aus industrieller Sicht ein großes Interesse an kinetischen Daten für MMA. Polymethylmethacrylat zeichnet sich durch günstige optische Eigenschaften sowie hohe mechanische Belastbarkeit aus und wird beispielsweise zur Herstellung von Plexiglas[®] verwendet. Auch aus akademischer Sicht ist MMA ein wichtiges Monomer. Es ist bekannt, dass der Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient für dieses Methacrylat mit steigendem Umsatz um

einige Größenordnungen abnimmt [10]. Somit bietet sich MMA für mechanistische Studien zur Terminierungskinetik in weiten Umsatzbereichen an. Bislang war mit der SP-PLP-Technik wegen des geringen Umsatzes pro Laserpuls und dem damit verbundenen hohen Verbrauch an Photoinitiator die Bestimmung von k_t für MMA nur bis etwa 20 % Monomerumsatz möglich. Ein Ziel dieser Arbeit war es deshalb, den zugänglichen Umsatzbereich zu erweitern und die Terminierungskinetik von MMA bis zu hohen Umsätzen zu untersuchen. Um das Problem des Initiatorverbrauchs zu umgehen, soll vor dem eigentlichen SP-PLP-Experiment eine Polymerisation ohne Reduzierung der Photoinitiatorkonzentration durchgeführt werden.

Für ein tieferes Verständnis der Terminierungskinetik sind Studien zur Copolymerisation ein wichtiger Aspekt. Für die Terminierungsreaktion wird im Wesentlichen von einer Geschwindigkeitskontrolle durch Diffusionsprozesse ausgegangen. Im Fall von Copolymerisationen kann zusätzlich der Einfluss der letzten und vorletzten Kettenglieder auf k_t studiert und die Gültigkeit entsprechender Modelle überprüft werden. Deshalb wurden bereits einige Acrylat–Acrylat sowie Methacrylat–Methacrylat Systeme hinsichtlich k_t untersucht [5, 6, 11]. Auch für Copolymerisationen von Acrylaten mit Methacrylaten wurden in der Vergangenheit Daten aus SP-PLP-Experimenten gewonnen [5, 8]. Für solche Systeme ist jedoch bekannt, dass die wachsende Kette bevorzugt mit dem Methacrylat reagiert und demzufolge im Copolymer ein höherer Anteil an Methacrylat im Vergleich zur Monomermischung resultiert [12, 6]. Als Folge dieses Verhaltens verarmt die Monomermischung somit an Methacrylat. In dieser Arbeit soll untersucht werden, wie sich diese Erniedrigung des Methacrylat-Anteils auf die Kinetik der Copolymerisation auswirkt. Dazu ist es notwendig, jederzeit während der Polymerisation die aktuelle Monomerzusammensetzung zu berechnen und die Geschwindigkeitskoeffizienten für Wachstums- und Terminierungsreaktion zu bestimmen.

Bei den hier vorgestellten Untersuchungen zur MMA-Homopolymerisation und zur Copolymerisation von Methacrylat–Acrylat Systemen wird von der idealen Polymerisationskinetik ausgegangen. Dabei wird angenommen, dass k_t von der Kettenlänge der terminierenden Radikale unabhängig ist. In der Literatur wird jedoch seit einigen Jahren eine Kettenlängenabhängigkeit von k_t diskutiert [13, 14, 15, 16] und in Polymerisationen einiger Monomere bei meist niedrigen Umsätzen auch beobachtet [17, 18, 19, 20, 21]. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, dass k_t mit zunehmender Kettenlänge abnimmt. Es wurden auch mit der SP-PLP-Technik bereits Experimente zur Bestimmung dieser Kettenlängen-

abhängigkeit durchgeführt [20]. Dabei wurde die Nichtidealität des verwendeten Photoinitiators DMPA (2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon) ausgenutzt. Dieser Initiator liefert zwei Radikalfragmente unterschiedlicher Aktivität. Während eines der entstehenden Radikale eine große Reaktivität bezüglich der Addition an das Monomer zeigt, nimmt das andere Radikal nur an Terminierungsreaktionen teil und wirkt somit wie ein Inhibitor. Durch Experimente mit unterschiedlichen DMPA-Anfangskonzentrationen bei ansonsten gleichen Bedingungen lassen sich die SP-PLP-Signale hinsichtlich einer Kettenlängenabhängigkeit von k_t auswerten. Dieses Verfahren ist jedoch kompliziert und die Durchführung der entsprechenden Messungen unter bis auf die Initiatorkonzentration gleichen Bedingungen gerade bei höheren Monomerumsätzen schwierig. Deshalb ist der Einsatz eines Photoinitiators mit gleicher Aktivität beider Radikalfragmente und Analyse der Kettenlängenabhängigkeit von k_t aus einzelnen Signalen von Vorteil. Der von Külpmann [22] für die SP-PLP-Technik „entdeckte“ Photoinitiator MMMP (α -Methyl-4-(methyl-mercapto)- α -morpholinopropiophenon) in Verbindung mit einer entsprechenden Auswerteprozedur erlaubt die Bestimmung der Kettenlängenabhängigkeit von k_t aus einzelnen SP-PLP-Signalen. In dieser Arbeit soll diese Methodik für verschiedene Monomere angewendet und die Kettenlängenabhängigkeit von k_t bis zu hohem Umsatz studiert werden. Weitere Erkenntnisse können dabei Untersuchungen in Lösung sowie von Copolymerisationen liefern. Es muss zunächst diskutiert werden, inwieweit die Verwendung von Modellen zur Terminierungsreaktion notwendig ist und ob es die Güte der Messsignale erlaubt, eine Modelldiskriminierung durchzuführen.

Literatur Kapitel 2

- [1] M. Buback, H. Hippler, J. Schweer, H.-P. Vögele, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1986**, 7, 261.
- [2] C. Kurz, *Dissertation*, Göttingen 1995.
- [3] C. Schmaltz, *Dissertation*, Göttingen 1997.
- [4] M. Buback, C. Kowollik, *Macromolecules* **1998**, 31, 3221.
- [5] M. Buback, C. Kowollik, *Macromolecules* **1999**, 32, 1445.
- [6] C. Kowollik, *Dissertation*, Göttingen 1999.
- [7] M. Buback, C. Kowollik, C. H. Kurz, A. Wahl, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 464.
- [8] M. Buback, A. Feldermann, *Austr. J. Chem.* **2002**, 55, 475.

- [9] D. Nelke, *Dissertation*, Göttingen 2002.
- [10] R. Sack-Kouloumbri, G. Meyerhoff, *Macromol. Chem.* **1989**, *190*, 1133.
- [11] K. F. O'Driscoll, K. Ito, *J. Polym. Sci.* **1979**, *17*, 3913.
- [12] R. A. Hutchinson, J. H. McMinn, D. A. Paquet Jr., S. Beuermann, C. Jackson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1103.
- [13] A. R. Khokhlov, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **1981**, *2*, 633.
- [14] P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 3316 und 3322.
- [15] B. Friedman, B. O'Shaughnessy, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5726.
- [16] M. Buback, C. Barner-Kowollik, M. Egorov, V. Kaminsky, *Macromol. Theory Simul.* **2001**, *10*, 209.
- [17] H. K. Mahabadi, *Macromolecules* **1985**, *18*, 1319.
- [18] O. F. Olaj, G. Zifferer, G. Gleixner, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **1985**, *6*, 773.
- [19] J. B. L. de Kock, B. Klumpermann, A. M. van Herk, A. L. German, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6743.
- [20] M. Buback, M. Busch, C. Kowollik, *Macromol. Theory Simul.* **2000**, *9*, 442.
- [21] P. Vana, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 952.
- [22] A. Külpmann, *Diplomarbeit*, Göttingen 2000.

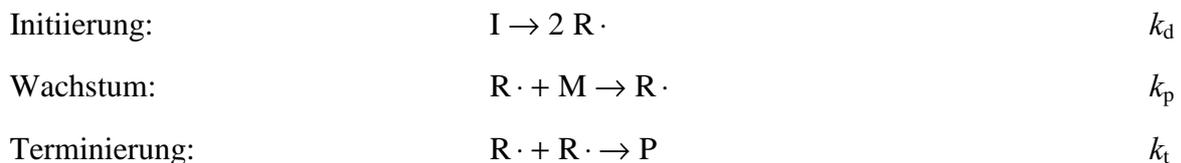
3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

3.1 Ideale Polymerisationskinetik

Die Beschreibung einer idealen Polymerisation beruht auf vier Annahmen:

- Alle Reaktionen verlaufen irreversibel
- Monomeres wird nur im Wachstumsschritt verbraucht
- Alle Radikale haben die gleiche Reaktivität, unabhängig von ihrer Kettenlänge
- Terminierung erfolgt nur durch Disproportionierung oder Radikalkombination, nicht durch Transferreaktionen

Das durch die obigen Annahmen vereinfachte Reaktionsschema sieht folgendermaßen aus:



Die Initiierung ist auf thermischem, chemischem oder photochemischem Wege möglich. Dabei kann direkt das Monomer oder ein Initiator zum Zerfall angeregt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird, außer bei der thermisch initiierten Vorphosphorisation, ausschließlich der Fall behandelt, bei dem die Initiierung photochemisch durch Anregung eines Initiators mit UV-Laserpulsen erfolgt. Bei einer Halbwertsbreite der Pulse von ca. 20 ns kann die Bildung der Radikale im Vergleich zu den nachfolgenden Wachstums- und Terminierungsschritten als augenblicklich angesehen werden. Die durch einen Laserpuls erzeugte Radikalkonzentration c_R^0 ergibt sich als:

$$c_R^0 = 2 \cdot \Phi \cdot \frac{n_{\text{abs}}}{V} \quad (3.1)$$

mit der Primärquantenausbeute Φ , der Anzahl der absorbierten Photonen n_{abs} und dem bestrahlten Volumen V . Die Primärquantenausbeute ist das Produkt aus der Lasereffektivität ϕ (Anteil der absorbierten Photonen, die zur Bildung von Radikalen führen) und der Initiatoreffektivität f , mit der beschrieben wird, welcher Anteil der gebildeten Initiatorradikale tatsächlich eine Polymerkette startet. Bei Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes lässt sich die Zahl der absorbierten Photonen berechnen:

$$n_{\text{abs}} = \frac{E_{\text{P}}}{E_{\lambda}} \cdot (1 - 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d}) \quad (3.2)$$

- E_{P} : Energie eines Laserpulses
 E_{λ} : Energie eines Mols Photonen bei der Laserwellenlänge λ
 ε : molarer dekadischer Absorptionskoeffizient des Initiators bei dieser Wellenlänge
 c : Konzentration des Initiators
 d : durchstrahlte Schichtlänge

Im Wachstumsschritt lagert sich ein Monomermolekül an ein Radikal an. Die Änderung der Monomerkonzentration wird durch folgendes Geschwindigkeitsgesetz beschrieben:

$$\frac{dc_{\text{M}}}{dt} = -k_{\text{p}} \cdot c_{\text{M}} \cdot c_{\text{R}} \quad (3.3)$$

- k_{p} : Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient
 c_{R} : Radikalkonzentration
 c_{M} : Monomerkonzentration

Bei Copolymerisationen ist diese Monomerkonzentration die Summe der Konzentrationen der Monomere. Die Terminierung erfolgt durch Rekombination oder Disproportionierung. Beide Möglichkeiten werden in dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_{t} zusammengefasst. Damit ergibt sich für die Abnahme der Radikalkonzentration:

$$\frac{dc_{\text{R}}}{dt} = -2 \cdot k_{\text{t}} \cdot c_{\text{R}}^2 \quad (3.4)$$

Einen Ausdruck für den zeitlichen Verlauf der Radikalkonzentration nach einem Laserpuls erhält man durch Integration von Gleichung 3.4.

$$c_{\text{R}} = \left(2 \cdot k_{\text{t}} \cdot t + \frac{1}{c_{\text{R}}^0} \right)^{-1} \quad (3.5)$$

Daraus folgt für die relative Monomerkonzentration $c_{\text{M}}(t)/c_{\text{M}}^0$ nach einem Laserpuls:

$$\frac{c_M(t)}{c_M^0} = \left(2 \cdot k_t \cdot c_R^0 \cdot t + 1\right)^{-k_p/2k_t} \quad (3.6)$$

c_M^0 : Monomerkonzentration vor Einstrahlung des Laserpulses

c_R^0 : durch den Laserpuls erzeugte Startradikalkonzentration

Die im Experiment ermittelten Konzentrations-Zeit-Verläufe können mit Gleichung 3.6 angepasst werden, wenn man von einer idealen Polymerisationskinetik mit konstanten Geschwindigkeitskoeffizienten ausgeht bzw. man die Geschwindigkeitskoeffizienten als über die untersuchte Zeit gemittelte Geschwindigkeitskoeffizienten ansieht. Außerdem wird der Einfluss von Transferreaktionen (siehe Abschnitt 3.3) auf das Messsignal bei diesen Anpassungen nicht berücksichtigt.

In Kapitel 8 wird abweichend von idealer Kinetik (und Gleichung 3.6) die Abhängigkeit des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_t von der Kettenlänge der reagierenden Radikale diskutiert.

Aus der Anpassung erhält man nach Gleichung 3.6 die Parameter $k_t \cdot c_R^0$ und k_t/k_p . Bei Kenntnis von c_R^0 oder k_p kann k_t bestimmt werden. Da c_R^0 nicht direkt zugänglich ist, wird das bis zu hohen Monomerumsätzen konstante k_p in separaten Experimenten ermittelt und übernommen. k_p läßt sich aus der von Olaj entwickelten Pulsed Laser Polymerizations-Size Exclusion Chromatography (PLP-SEC) Technik absolut bestimmen [1, 2]. Allerdings wird auch für k_p eine Kettenlängenabhängigkeit diskutiert [3, 4].

Die Methode der Bestimmung von k_t über Gleichung 3.6 in Kombination mit der PLP-SEC-Technik wurde bereits für zahlreiche Homo- und Copolymerisationen von Acrylaten und Methacrylaten durchgeführt [5, 6, 7, 8, 9].

3.2 Umsatzabhängigkeit der Terminierungsreaktion

Da sich im Verlauf einer radikalischen Polymerisation bis zu hohem Umsatz die Viskosität des Reaktionsmediums um mehrere Größenordnungen ändert [10], übt die Diffusionsabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionskinetik aus. Von Buback [11] wurde ein Modell mit physikalisch begründeten Parametern entwickelt, das hier vorgestellt werden soll.

Die Änderung des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p ist gering und k_p kann bis zu hohen Umsätzen als konstant angenommen werden [4].

k_p lässt sich unter Berücksichtigung von Diffusion durch folgenden Ansatz beschreiben:

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_p^0} + \frac{1}{k_{p,D}} \quad (3.7)$$

k_p^0 gibt dabei dem Wachstumskoeffizienten ohne Einfluss von Diffusion und $k_{p,D}$ den diffusionsabhängigen Beitrag von k_p an. Es wird angenommen, dass sich $k_{p,D}$ umgekehrt proportional zur Viskosität der Lösung verhält.

$$k_{p,D} = \frac{k_{p,D}^0}{\eta_r} \quad \text{mit} \quad \eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (3.8)$$

Dabei ist η_r die relative Viskosität, gegeben durch den Quotienten aus der Viskosität der Mischung (η) und der Viskosität der Lösung bei 0 % Monomerumsatz (η_0).

Für k_p ergibt sich damit:

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_p^0} + \frac{\eta_r}{k_{p,D}^0} \quad (3.9)$$

Der Terminierungskoeffizient lässt sich nicht so einfach beschreiben. Er übersteigt den Wachstumskoeffizient um mehrere Größenordnungen und ist in der Regel von Beginn an diffusionskontrolliert. Die Terminierung lässt sich in drei aufeinander folgende Schritte unterteilen:

- (I) Translationsdiffusion (TD)
- (II) Segmentdiffusion (SD)
- (III) Chemische Reaktion (CR)

(I) beschreibt die Bewegung zweier Radikale aufeinander zu, (II) die Ausrichtung der Radikalzentren und (III) die chemische Reaktion. Dieser Ansatz des durch Diffusion bestimmten Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{t,D}$ [12] wird mit folgender Gleichung beschrieben:

$$\frac{1}{k_{t,D}} = \frac{1}{k_{TD}} + \frac{1}{k_{SD}} + \frac{1}{k_{CR}} \quad (3.10)$$

Für k_{TD} wird eine umgekehrte Proportionalität zur Viskosität angenommen:

$$k_{\text{TD}} = \frac{k_{\text{TD}}^0}{\eta_r} \quad (3.11)$$

wobei k_{TD}^0 den translationsdiffusionskontrollierten Geschwindigkeitskoeffizienten bei 0 % Umsatz bezeichnet.

Gleichung 3.10 gibt jedoch nicht den gesamten Verlauf von k_t mit dem Umsatz wieder. Bei hohen Umsätzen wird die Translation der Moleküle durch die hohe Viskosität stark eingeschränkt. Die sogenannte Reaktionsdiffusion wird bestimmend für die Terminierung [13]. Dabei erfolgt die Terminierung unter wesentlicher Mitwirkung von Wachstumsschritten, durch die sich die radikalischen Zentren noch unter Bedingungen annähern können, bei denen die Translationsdiffusion weitgehend eingeschränkt ist. Dieser Prozess ist proportional zum Kettenwachstum und der Monomerkonzentration c_M .

$$k_{t,\text{RD}} = C_{\text{RD}} \cdot k_p \cdot (1 - X) \quad (3.12)$$

wobei C_{RD} = Reaktionsdiffusionskonstante und für den Umsatz X gilt:

$$X = \frac{c_M^0 - c_M}{c_M^0}$$

Die gesamte Terminierungsreaktion kann nun angegeben werden durch

$$k_t = k_{t,\text{D}} + k_{t,\text{RD}} \quad (3.13)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 3.9 in 3.10-3.13 ergibt sich unter der Bedingung, dass k_{CR} wesentlich größer als k_{TD} und k_{SD} ist:

$$k_t = \frac{1}{\frac{1}{k_{\text{SD}}} + \frac{\eta_r}{k_{\text{TD}}^0}} + \frac{C_{\text{RD}} \cdot (1 - X)}{\frac{1}{k_{\text{p},0}^0} + \frac{\eta_r}{k_{\text{p},\text{D}}^0}} \quad (3.14)$$

Betrachtet man nur Reaktionsdiffusionsprozesse, so vereinfacht sich Gleichung 3.14 zu

$$k_t = k_{t,\text{RD}} = C_{\text{RD}} \cdot k_p \cdot (1 - X) \quad (3.15)$$

Gleichung 3.14 beschreibt die Terminierungsreaktion der radikalischen Polymerisation gut. Es können 2 Klassen von Monomeren unterschieden werden [14]. Monomere vom Typ A, für

den Butylacrylat ein Beispiel ist, zeigen über einen größeren Umsatzbereich nur eine verhältnismäßig kleine Änderung von k_t . Bei Monomeren dieser Klasse fällt k_t nach einem meist etwas steileren Anfangsbereich (bis etwa 10 %) bis zu sehr hohen Umsätzen mit kleiner Steigung gleichmäßig ab.

Methylmethacrylat ist neben Styrol einer der typischen Vertreter von Typ B Monomeren. Deren Verlauf von k_t gegen den Umsatz ist schematisch in Abb. 3.1 dargestellt.

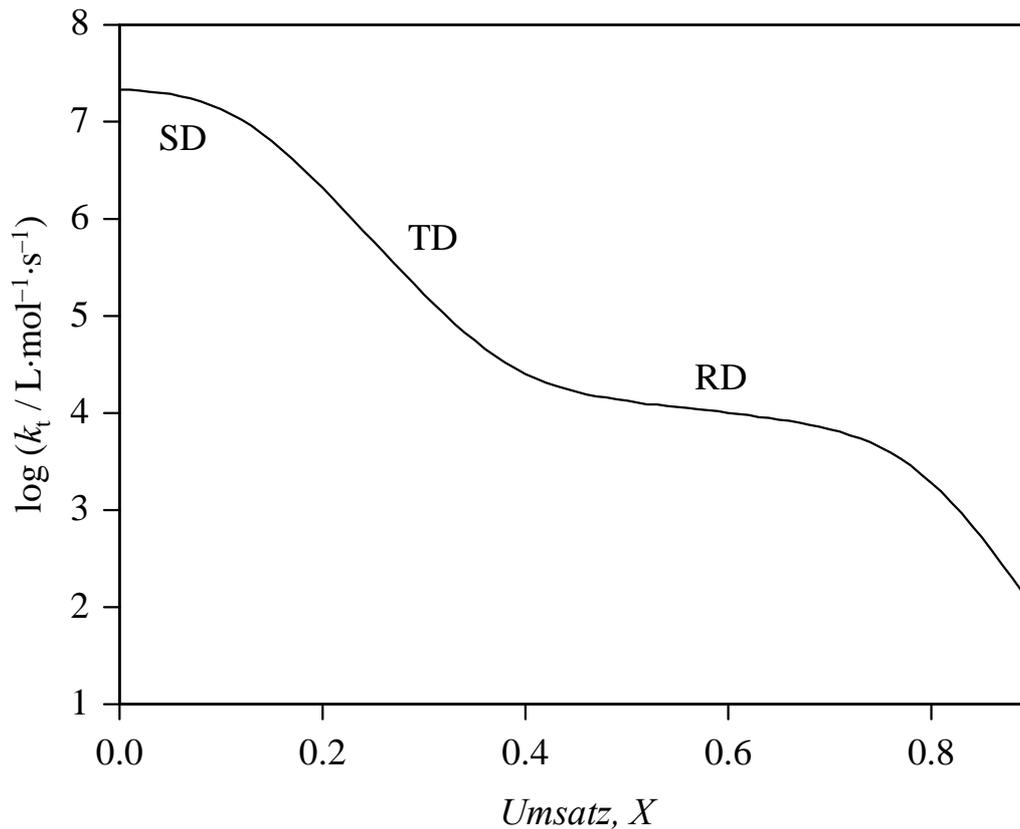


Abb. 3.1: Variation von k_t als Funktion des Umsatzes eines Monomers des Typs B.

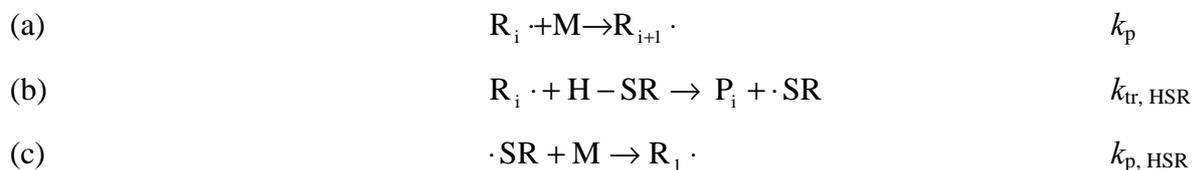
Bei geringem Umsatz ist die Segmentdiffusion geschwindigkeitsbestimmend, erst ab einem gewissen Umsatz wird durch die Viskosität die Translation langsamer als die Segmentdiffusion. Während bei der Geschwindigkeitskontrolle durch Segmentdiffusion ein eher konstantes k_t zu beobachten ist (Plateaubereich), sinkt der Geschwindigkeitskoeffizient im Bereich der Translationsdiffusionskontrolle um mehrere Größenordnungen, da die Translationsdiffusion umgekehrt proportional zur Viskosität ist. Mit weiter fortschreitendem Umsatz wird die Abnahme der Geschwindigkeit der Terminierungsreaktion teilweise durch Reaktionsdiffusion kompensiert, so dass der Verlauf von k_t mit dem Umsatz wieder abflacht. Bei hohen Umsätzen unterliegt schließlich auch k_p der Translationsdiffusionskontrolle und

sinkt. Da k_t in diesem Bereich nach Gleichung 3.12 direkt von k_p abhängt, fällt auch der Wert von k_t erneut stärker ab.

Der Bereich der Translationsdiffusionskontrolle wird oft als Geleffekt oder Norrish-Trommsdorff-Effekt [15, 16] bezeichnet. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird die Bezeichnung Geleffekt verwendet. Der Beginn dieses Bereichs wird hervorgerufen durch eine bestimmte Konzentration an Polymer in der Lösung, ab der die Polymerradikale nicht mehr isoliert, sondern ineinander „verstrickt“ vorliegen [17]. Ist diese Konzentration erreicht, tritt eine Beschleunigung der Polymerisationsgeschwindigkeit auf. Die kritische Konzentration hängt nicht allein vom Umsatz, sondern auch von Art und Größe der einzelnen Polymerketten ab. Neben diesem Erklärungsansatz gibt es in der Literatur noch weitere Vorschläge, z.B. kann das Einsetzen des Geleffekts auch als Übergang zwischen verdünnter und halbverdünnter Lösung beschrieben werden [18].

3.3 Kettenübertragungsreaktionen

Einige Substanzen erlauben die gezielte Herstellung von Polymer mit bestimmter Molmasse. Solche Stoffe werden Molmassenregler (engl. chain transfer agent) genannt. Sie erzeugen in dem unter 3.1 genannten Reaktionsschema einen zusätzlichen Schritt, bei dem die Radikalfunktion von der wachsenden Kette auf das Reglermolekül übertragen wird, das wiederum durch Reaktion mit einem Monomermolekül eine neue Kette startet. Man kann dabei zwischen nicht katalytischen und katalytischen Agenzien unterscheiden. Die nicht katalytischen sind nach der Reaktion als Endgruppe im Polymer zu finden. Das folgende Schema zeigt den Mechanismus der Kettenübertragung für den nicht katalytischen Fall von Dodecylmercaptan (DDM, H-SR).



Geschwindigkeitsbestimmend ist Reaktion (b). Der nachfolgende Wachstumsschritt verläuft schnell.

DDM ist eine gesättigte Verbindung. Die Thiolbindung ist jedoch homolytisch leicht zu spalten. Aus diesem Grund bewirkt DDM nicht nur eine Kettenübertragungsreaktion, sondern es kann auch als Initiator wirken [19, 20].

Transferreaktionen sind auch ohne Hinzufügen spezieller Reglermoleküle durch direktes Übertragen der Radikalfunktion auf ein Monomer- oder Polymermolekül mit allerdings kleineren Geschwindigkeitskoeffizienten möglich.

3.4 Literatur Kapitel 3

- [1] O. F. Olaj, I. Bitai, F. Hinkelmann, *Macromol. Chem.* **1987**, *188*, 1689.
- [2] O. F. Olaj, I. Schnöll-Bitai, *Eur. Polym. J.* **1989**, *25*, 635.
- [3] O. F. Olaj, P. Vana, M. Zoder, A. Kornherr, G. Zifferer, *Macromol. Rapid. Commun.* **2000**, *21*, 913.
- [4] S. Beuermann, M. Buback, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 191.
- [5] B. Degener, *Dissertation*, Göttingen 1992.
- [6] C. H. Kurz, *Dissertation*, Göttingen 1995.
- [7] M. Buback, C. Kowollik, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3221.
- [8] M. Buback, C. Kowollik, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1445.
- [9] M. Buback, C. Kowollik, C. H. Kurz, A. Wahl, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 464.
- [10] M. Buback, J. Schweer, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **1989**, *161*, 153.
- [11] M. Buback, *Macromol. Chem.* **1990**, *191*, 1575.
- [12] S. W. Benson, A. M. North, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 935.
- [13] G. V. Schulz, *Z. Phys. Chem.* **1956**, *8*, 290.
- [14] M. Buback, B. Huckestein, G. T. Russell, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 539.
- [15] E. Trommsdorff, *Makromol. Chem.* **1947**, *1*, 169.
- [16] R. G. W. Norrish, R. R. Smith, *Nature* **1942**, *150*, 336.
- [17] J. N. Cardenas, K. F. O'Driscoll, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1976**, *14*, 883.
- [18] K. Horie, I. Mita, H. Kambe, *J. Polym. Sci., Part A*, **1968**, *6*, 2663.
- [19] V. El Rezzi, *Dissertation*, Göttingen 2001.
- [20] R. A. Hutchinson, D. A. Paquet, J. H. McMinn, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5655.

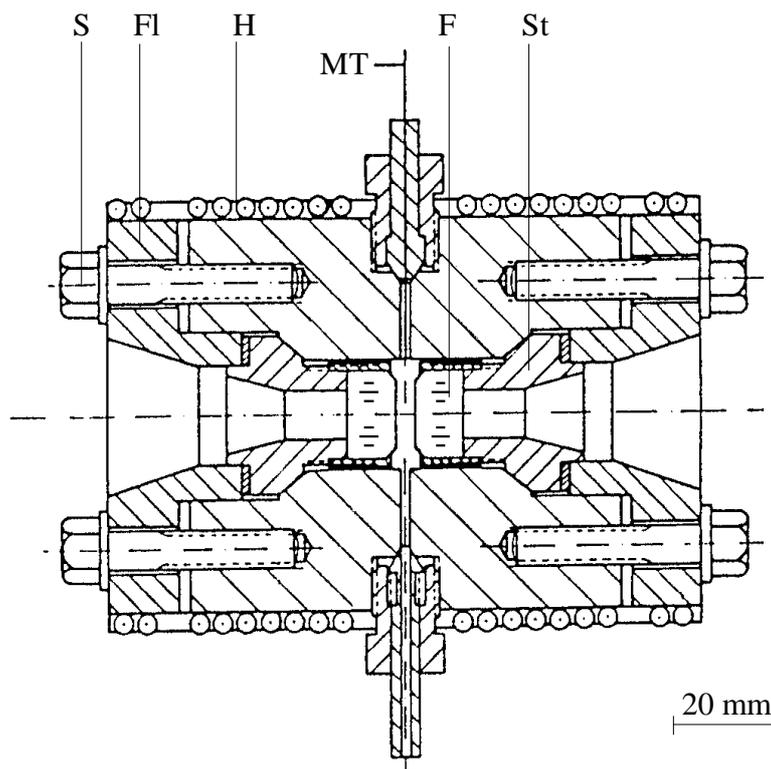
4 EXPERIMENTELLE TECHNIKEN

In diesem Kapitel sollen die bei den Messungen verwendeten Geräte vorgestellt werden. Zuerst erfolgt eine Beschreibung der verwendeten Hochdruckzelle (4.1), der Druckerzeugung (4.2), sowie der Geräte der Temperaturregelung (4.3). Anschließend werden das zur Umsatzbestimmung verwendete IR/NIR-Spektrometer (4.4) und die verwendeten Detektoren (4.5) vorgestellt. Schließlich wird die Messanordnungen für die SP-PLP-Experimente (4.6) und die Auswertung der Messdaten (4.7) sowie die GPC (4.8) beschrieben.

4.1 Hochdruckmesszelle

Spektroskopische Untersuchungen der laserinduzierten Polymerisation unter hohem Druck erfordern zur quantitativen Analyse eine optische Durchstrahlzelle, deren Fenster eine hohe Transparenz im Nahinfrarot-Bereich und bei der verwendeten Laserwellenlänge aufweisen und die eine ausreichende mechanische Festigkeit besitzen. Dabei muss das gesamte Probenvolumen mit dem Laser bestrahlt werden. Außerdem muss ein Kontakt der Probe mit den Zellwänden vermieden werden, um einen katalytischen Einfluss des Metalls auszuschließen.

Die verwendete Hochdruckmesszelle ist bis zu Drücken von 3500 bar und Temperaturen von 350 °C einsetzbar. Abbildung 4.1 zeigt ein Schnittbild durch eine Zelle. Der hohlzylindrische Zellkörper (Werkstoff RGT 601, Werkstoffnr. 2.4668, Arbed Saarstahl) hat eine Länge von 100 mm, einen Außendurchmesser von 80 mm und einen Innendurchmesser von 22 mm. Die Dichtung erfolgt durch konische Stempel St (Werkstoff RGT 12, Werkstoffnr. 2.4969, Arbed Saarstahl), die durch Flansche Fl (Werkstoffnr. 2.4668) mit sechs Schrauben S (Werkstoffnr. 2.4969) an den Zellkörper gepresst werden. Die Öffnungswinkel der Konen betragen 78°, die der Stempel 75°, so dass die Innenkante des Zellkörpers gegen die Fläche des Stempels dichtet. Durch die Auswahl von unterschiedlich langen Stempeln kann die optische Schichtlänge variiert werden (bis maximal 20 mm). Die zentralen Bohrungen in den Stempeln haben einen Durchmesser von 10 mm.



- | | |
|----------------|--------------------------|
| (S) Schraube | (F) Hochdruckfenster |
| (Fl) Flansch | (St) Stempel |
| (H) Heizmantel | (MT) Mantelthermoelement |

Abb. 4.1: Optische Hochdruckmesszelle.

Zum Anschluss von Hochdruckkapillaren (Außendurchmesser 1/4 Zoll, Nova Swiss) und zur Einführung eines Thermoelements MT bis an die Messschicht stehen vier Bohrungen (1.5 mm Durchmesser) zur Verfügung. Nicht benötigte Kapillarbohrungen werden durch Blindstopfen verschlossen. Um die Zelle gut im Spektrometer justieren zu können, ist an einem Flansch eine Platte mit Schrauben befestigt, die an der oberen Kante in einen Holzgriff übergeht. Die Metallplatte ist in der Mitte durchbohrt und erlaubt so den Durchtritt der Strahlung.

Die optischen Fenster F bestehen aus synthetischem Saphireinkristall (Durchmesser 18 mm, Höhe = 10 mm, UV grade, Roditi, Union Carbide), der nach dem Czochralski-Verfahren aus der Schmelze gezogen wird. Sie sind zwischen 200 und 5000 nm (2000 cm^{-1} bis 50000 cm^{-1}) optisch transparent. Die optische Durchlässigkeit im UV-Bereich bleibt bei Bestrahlung durch den Laser unverändert und ist auch bei verschiedenen Messtemperaturen jeweils konstant. Die beiderseits optisch polierten Fenster werden nach dem Poulter-Prinzip [1] gegen die ebenfalls optisch polierten (Mikrodiamant, Körnung 4 bis 8 μm) Auflageflächen der Stempel gedichtet

und mit Überwurfkappen fixiert. Eine 12 μm dicke Teflonfolie zwischen Saphir und Stempel dient zum Ausgleich von Oberflächenunebenheiten.

Innenzelle

Um eine vollständige Bestrahlung des gesamten Probenvolumens zu gewährleisten und um katalytische Einflüsse der Zellwände auszuschließen, wird die Polymerisation in einer in die Hochdruckzelle eingesetzten Innenzelle (IZ) durchgeführt (Abbildung 4.2). Sie besteht aus einem Teflonschlauch (Innendurchmesser 9 mm, Außendurchmesser 10 mm, Länge ca. 11.5 mm), in den zwei optisch polierte Quarzfenster (Durchmesser 10 mm, Höhe je 5 mm, Heraeus Quarzglas, INFRA-SIL 301) eingesetzt werden. Diese sind im Bereich über 3000 cm^{-1} strahlungsdurchlässig.

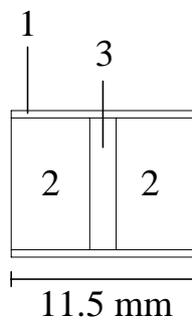


Abb. 4.2: Optische Innenzelle für SP-PLP Messungen in Substanz. (1) Teflonschlauch; (2) SiO_2 -Fenster; (3) Probenvolumen.

Um die Dichtigkeit zwischen Teflonschlauch und Fenster zu erhöhen, werden die zylindrischen Flächen der Fenster poliert (Mikrodiamant, Körnung 4-8 μm). Vor dem Einsetzen der Fenster in den Teflonschlauch müssen die Schlauchenden etwas aufgeweitet werden. Die Innenzelle wird mit einem Teflonfüllkörper in der Mitte der Hochdruckzelle fixiert.

Für eine Übersicht über die hier beschriebenen Hochdrucktechniken siehe auch Ref. [2].

4.2 Druckerzeugung

Der schematische Aufbau der Druckerzeugungsanlage ist in Abbildung 4.3 wiedergegeben. Das als Druckmedium verwendete *n*-Heptan läuft von einem Vorratsgefäß VG in eine Spindelpresse S (Volumen 12 cm^3), mit der es nach Schließen der Absperrventile V auf den gewünschten Druck komprimiert wird.

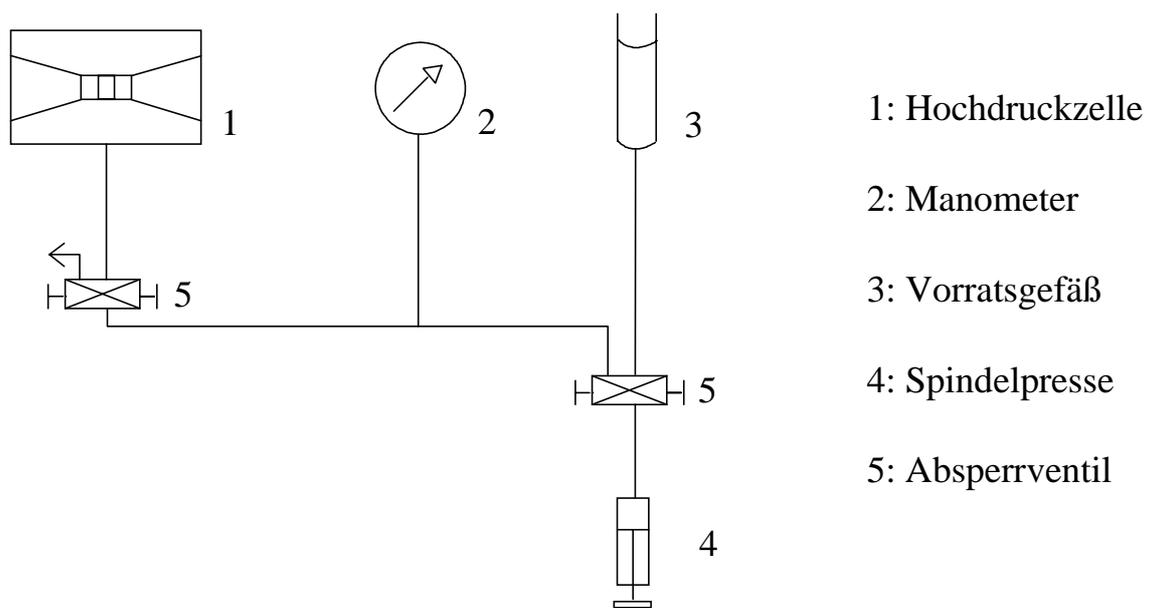


Abb. 4.3: Druckerzeugungsanlage.

4.3 Temperaturregelung der optischen Hochdruckzellen

Die Beheizung der Hochdruckzelle erfolgt über Widerstandsmantelheizleiter (CGE Alsthom). Sie sind Messingmatrizen eingelassen, die der Zelle angepasst sind. Die Temperatur wird mit einem Chromel-Alumel-Thermoelement (Philips) gemessen, welches in einem Blindstopfen hart eingelötet ist und direkt bis an die Messschicht reicht. Die Temperaturregelung erfolgt durch einen PID-Regler (Eurotherm 815).

4.4 IR/NIR-Spektrometer

Zur Aufnahme der Infrarot- und Nahinfrarotspektren steht ein Fouriertransform-Spektrometer (IFS 88, Bruker) zur Verfügung. Der Probenraum hat gegenüber der Standardausführung eine vergrößerte Abdeckung und eine wärmeableitende Zellhalterung. Er wird kontinuierlich mit wasser- und kohlendioxidarmer Pressluft gespült. Die optische Konfiguration kann je nach gewünschtem Spektralbereich variiert werden. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen erfolgen mit einer Wolfram-Halogen-Quarzlampe als Strahlungsquelle, einem InSb-Detektor und einem siliciumbeschichteten Calciumfluorid-Strahlteiler.

4.5 Detektoren

Zur zeitaufgelösten Bestimmung der Konzentrationsänderung des Monomeren bei fester Wellenlänge nach einem Laserpuls stehen drei Infrarot- bzw. Nahinfrarot-Detektoren zur Verfügung:

- a) InSb, 1.0 bis 5.5 μm , Infrared Associates, I-457-IS, 1 mm \times 1 mm, N₂ gekühlt
- b) InAs, 1.0 bis 3.6 μm , EG&G Judson, M-204 A, 1 mm \times 1 mm, N₂ gekühlt
- c) InGaAs (Indium-Gallium-Arsenid), 1.0 bis 2.0 μm , Epitaxx, ETX-2000 TE, 2 mm \times 2 mm, thermoelektrisch gekühlt.

Diese drei Detektoren arbeiten nach dem photovoltaischen Prinzip. Die spektrale Empfindlichkeit der Detektoren wird durch die Größe D^* gekennzeichnet, die Detektivität einer aktiven Detektorfläche von 1 cm² und einer Geräuschbandbreite von 1 Hz, bezogen auf die Wellenlänge der größten Empfindlichkeit. D^* wird in der Einheit cm Hz^{0.5} W⁻¹ angegeben. Je höher der D^* -Wert, desto schneller kann der Detektor bei fester Vergleichsempfindlichkeit und bei fester Vergleichssignalfrequenz messen. Aus der Fluktuation der eintreffenden Hintergrundphotonen ergibt sich eine Leistungsgrenze, die einen idealen photovoltaischen Detektor beschreibt.

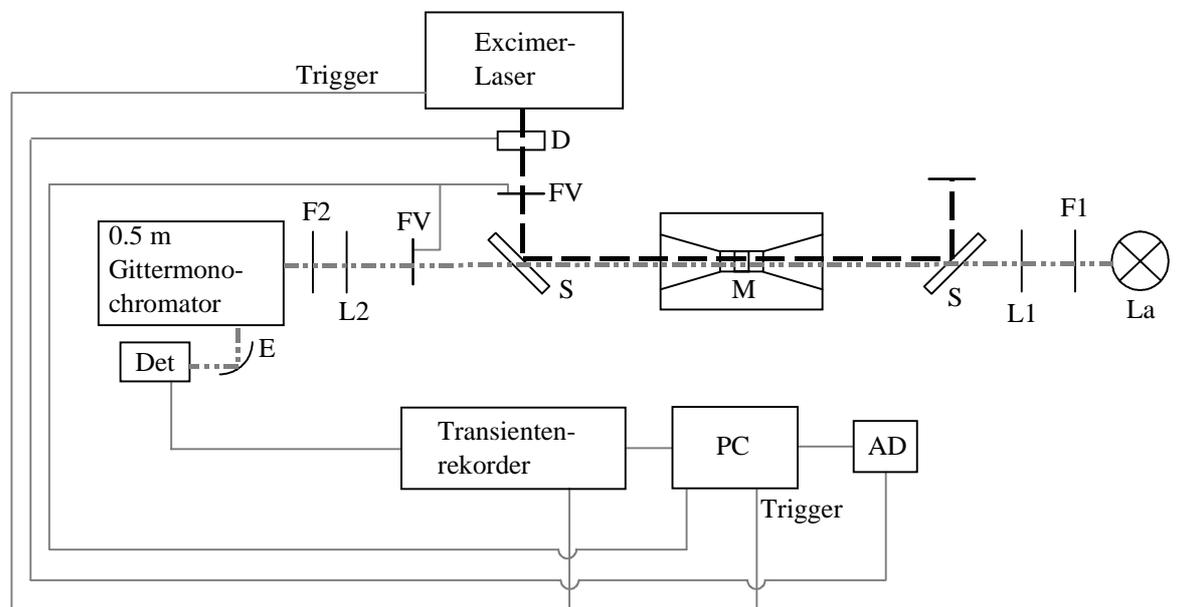
Für diese Arbeit kommt zur Detektion des ersten Obertons der CH-Streckschwingung bei etwa 6200 cm⁻¹ der InSb-Detektor bei der FT-IR-Spektroskopie, der InAs-Detektor an der SP-PLP-Anlage (s. 4.6) zum Einsatz. InAs-Detektoren zeichnen sich im gemessenen Wellenlängenbereich durch eine größere Detektivität aus und sind daher für zeitaufgelöste Messungen besser geeignet. InSb-Detektoren dagegen sind in einem größeren Wellenlängenbereich einsetzbar.

4.6 Messanordnung für Experimente mit zeitaufgelöster Umsatzdetektion (SP-PLP)

In Abbildung 4.4 ist die in dieser Arbeit verwendete Messanordnung schematisch dargestellt [siehe auch 3, 4].

Die zur Initiierung der Polymerisation verwendeten Lichtpulse eines Excimerlasers (Lextra 50, Lambda Physik) werden mit Hilfe IR-durchlässiger UV-Spiegel S (INFRASIL, ZnSe-beschichtet) auf die optische Achse der Messzelle M gelenkt. Dabei dient ein zu

eichender Detektor D vor der Messzelle zur Bestimmung der Energie der Laserpulse. Der Fotoverschluß FV direkt hinter dem Detektor dient zum Abfangen von Testlaserpulsen. Er wird wie der Laser vom Rechner PC gesteuert.



FV Fotoverschluß	D UV-Energiedetektor	— — — — — Strahlengang Laser
M Messzelle	La Analysenlampe Strahlengang Analysenlicht
F Filter	Det NIR-Detektor (InAs)	— — — — — Elektrische Leitungen
S IR-durchlässiger UV-Spiegel	E Ellipsoidspiegel	
	L Linsen	

Abb. 4.4: Messanordnung für das SP-PLP-Experiment.

Die Abnahme der Monomerkonzentration wird über die NIR-Absorption verfolgt, indem man die Änderung der Absorbanz einer dem Monomer zugeordneten Schwingung detektiert. Dazu wird das Absorptionsmaximum im Bereich des ersten Obertons der CH-Streckschwingung an der Doppelbindung bei ca. 6170 cm^{-1} verwendet.

Als Strahlungsquelle dient eine Wolfram-Halogen-Quarzlampe La (General Electric 75 W), deren Betriebsspannung von einem Bleiakкумуляtor (12 V, 170 A/h) geliefert wird, um ein möglichst rauscharmes Signal zu erhalten. Um eine Initiierung der Polymerisation durch das Analysenlicht zu vermeiden, wird ein UV-Sperrfilter F1 (RG 695) verwendet. Durch die Linse L1 (CaF_2 , $f = 100 \text{ mm}$, $d = 50 \text{ mm}$) wird die Glühwendel der Lampe auf die Probe und durch die Linse L2 (CaF_2 , $f = 100 \text{ mm}$, $d = 50 \text{ mm}$) auf den Eingangsspalt des Gittermonochromators (B&M Spektroskopik, BM 50, 0.5 m, $f/6.9$) abgebildet. Das Analysenlicht wird danach an einem Interferenzgitter (Bausch& Lomb, $76 \text{ mm} \times 76 \text{ mm}$, 600 1/mm, Blaze

1.6 mm bzw. 28041', $D = 4.1 \text{ nm/mm}$) gebeugt und über einen Ellipsoidal-Spiegel E (Bruker Analytische Messtechnik GmbH, $f/6$, $f_1 = 200 \text{ mm}$, $f_2 = 40 \text{ mm}$) auf einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten InAs (Indium-Arsenid)-Detektor reflektiert. Ein Siliciumfilter F2 (Oriel, 1 mm, $1.05 \mu\text{m}$, Transmission bei $9000 \text{ cm}^{-1} - 5000 \text{ cm}^{-1}$) vor dem Monochromator lässt nur einen Ausschnitt des Analysenlichts passieren, so dass nur Licht einer Gitterordnung auf den Detektor fällt. Das analoge Detektorsignal wird mit einer Transientenrekorderkarte (16 bit TR 1621-4, Fast ComTec) aufgezeichnet und mit einem Computer verarbeitet.

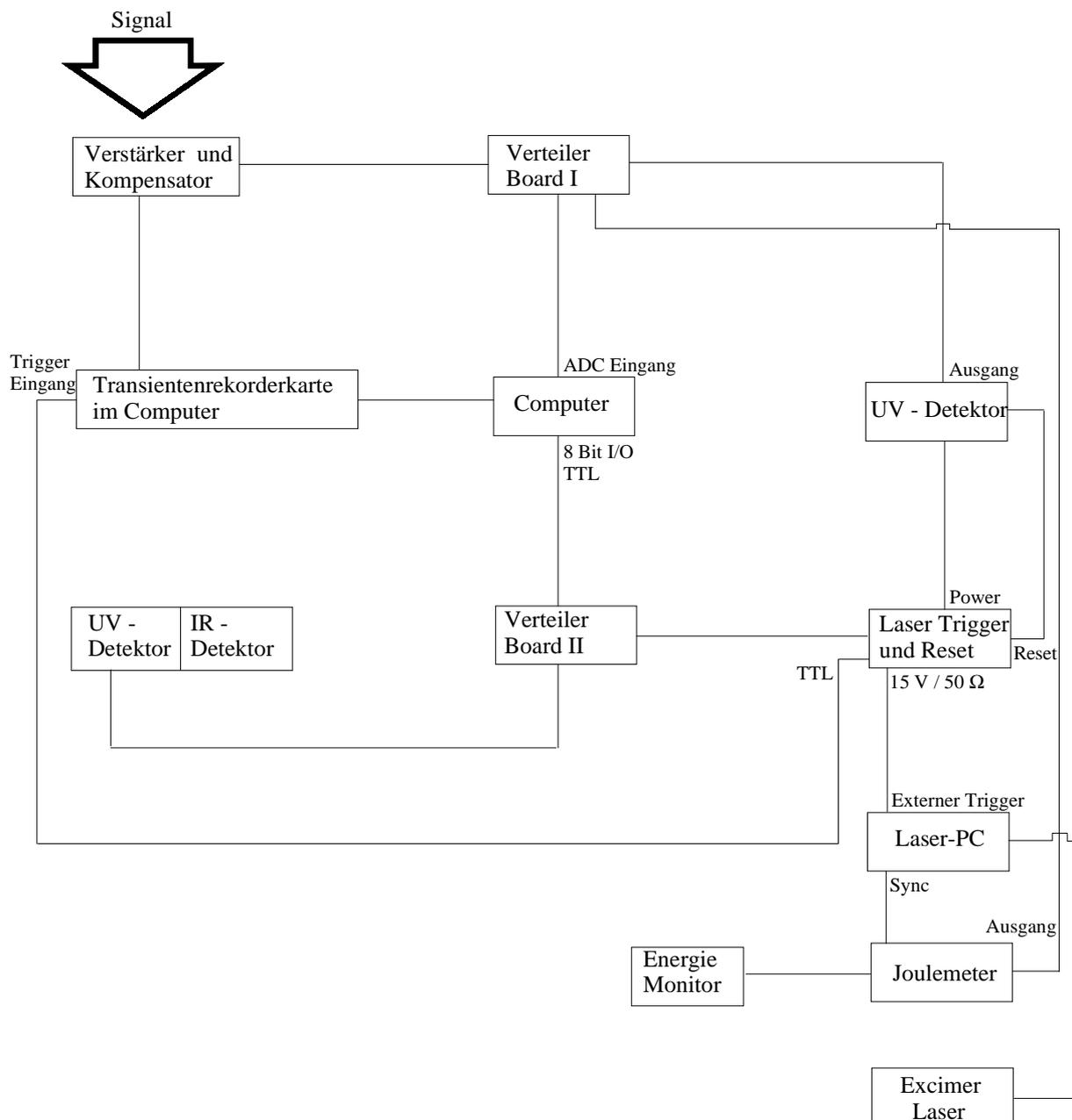


Abb. 4.5: Elektronischer Aufbau der SP-PLP-Anlage.

Um störende Einflüsse durch Gebäudeschwingungen zu vermeiden, ist die Apparatur auf einer auf Gummischläuchen gelagerten Granitplatte montiert.

Der elektronische Aufbau der Anlage wurde bereits von Kowollik beschrieben [5] und ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch der bislang verwendete 12 bit Transientenrekorder (Rene Maurer AG, ADAM TC 210-1) durch die oben erwähnte 16 bit Transientenrekorderkarte ersetzt. Diese Karte erlaubt einerseits ein genaueres Einlesen der Messsignale und verfügt andererseits über einen deutlich größeren Speicher, wodurch pro Signal mehr Datenpunkte aufgenommen werden können.

Der Einbau der Transientenrekorderkarte erforderte das Erstellen von neuen Computerprogrammen zur Steuerung der Messapparatur und zur Auswertung der Messsignale. Diese Programme sind im Anhang zusammen mit einer aktuellen Betriebsanleitung abgedruckt.

4.7 Auswertung der Messsignale

Bei den zeitaufgelösten Messungen der Homo- und Copolymerisationen interessiert einerseits der Zeit-Umsatz Verlauf nach jedem Laserpuls und andererseits der jeweilige Gesamtumsatz. Die am Ende der Pulspakete erreichten Umsätze werden mit den aus den NIR-Spektren ermittelten Umsätzen als Kontrolle verglichen.

Zur Auswertung wird die Bande der CH-Streckschwingung am ungesättigten Kohlenstoffatom im Bereich des ersten Obertons herangezogen. Diese Bande tritt im Nahinfrarot-Bereich bei etwa 6170 cm^{-1} auf. Die Grundlage der Auswertung bildet das Lambert-Beersche Gesetz, dessen Gültigkeit über den gesamten Zustandsbereich erfüllt sein muss. Es stellt einen Zusammenhang zwischen der Absorbanz A bei der untersuchten Wellenzahl und der Monomerkonzentration c_M her:

$$A(\nu) = \log(I_0 / I) = \varepsilon(\nu) \cdot c_M \cdot d \quad (4.1)$$

Dabei entspricht ε dem molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten, d der Schichtlänge der Probe, I_0 der Intensität des auf die Probe auftreffenden und I der Intensität des aus der Probe austretenden Lichts.

Im Gegensatz zum molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten, der eine starke Druck- und Temperaturabhängigkeit aufweist, sind die Integrale der Banden bestimmter Schwingungen von diesen Parametern unabhängig. Die Bestimmung des Gesamtumsatzes $U(t)$ erfolgt deshalb unter Zuhilfenahme des integralen Lambert-Beerschen Gesetzes:

$$1 - U(t) = \frac{c_M}{c_M^0} = \frac{\text{Int}(t)}{\text{Int}^0} \quad (4.2)$$

mit:

$$\text{Int} = \int A(\nu) d\nu = B \cdot c \cdot d \quad (4.3)$$

B : integrale Molarabsorptivität

Dabei wird die integrale Absorbanz (Int) der Bande bei etwa 6170 cm^{-1} berechnet (vgl. Abbildung 6.1). Für die Integration dieser Banden wird eine Horizontale durch den Absorbanzpunkt bei 6300 cm^{-1} als willkürlicher Nullpunkt gewählt, wobei die Absorbanz an dieser Stelle auch tatsächlich nahe Null ist.

Im Falle der Copolymerisation wird die Absorbanz der beiden Monomere addiert.

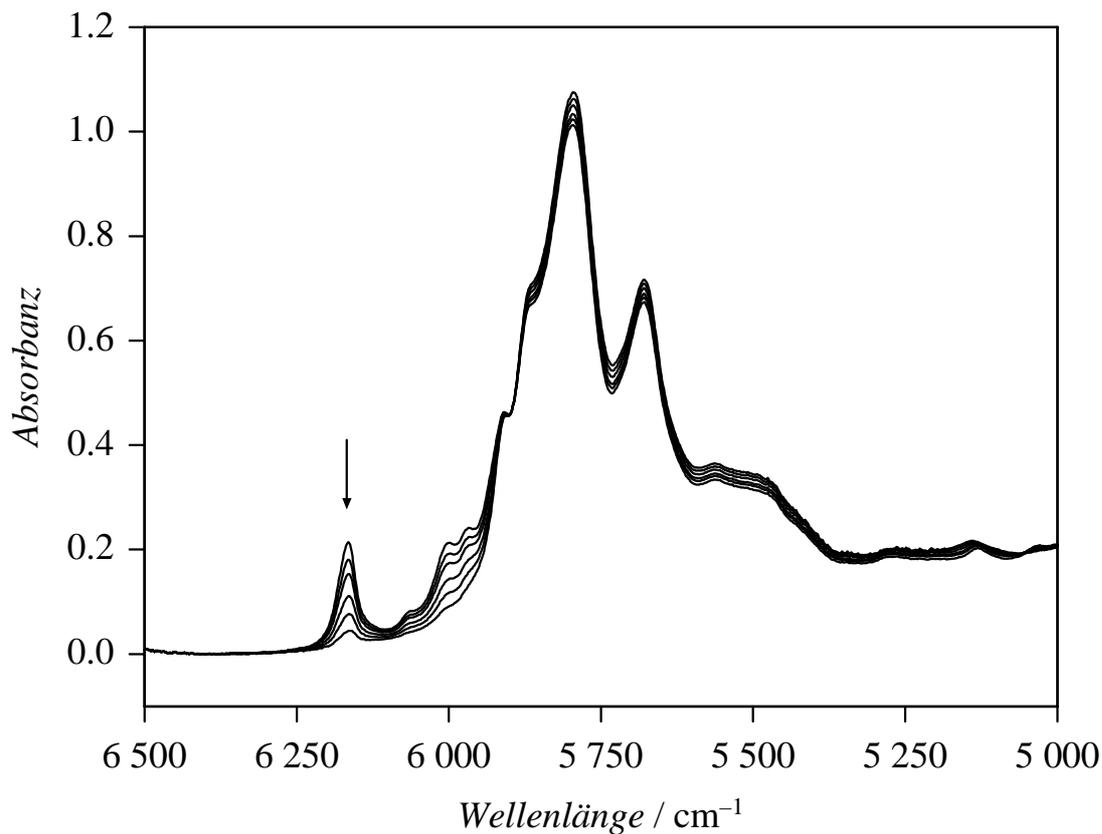


Abb. 4.6: Während der Copolymerisation einer MMA-DA-Mischung mit 11 mol % MMA zwischen 0 und 72 % Umsatz gemessene NIR-Spektren bei 40 °C, 1000 bar. Die zur quantitativen Analyse verwendete Bande ist durch einen Pfeil gekennzeichnet.

In Abb. 4.6 ist eine Serie von IR-Spektren im relevanten Wellenlängenbereich dargestellt, die bei einer Copolymerisation von MMA-DA mit 11 mol % MMA in der Ausgangsmonomermischung zwischen 0 und 72 % Umsatz gemessen wurden. Die zur Auswertung genutzte Bande ist durch einen Pfeil gekennzeichnet.

Bei der Anlage mit zeitaufgelöster Umsatzdetektion wird nach jedem Laserpuls die Änderung der Intensität des durch die Messzelle auf den Detektor auftreffenden Analysenlichts registriert. Mit Gleichung 4.1 kann daraus nach folgender Umformung die zeitliche Änderung der Monomerkonzentration berechnet werden:

$$\Delta c_M(t) = c_M(t) - c_M^0 = \frac{\Delta A}{\varepsilon \cdot d} = \frac{\log\left(\frac{I_0}{I(t)}\right)}{\varepsilon \cdot d} \quad (4.4)$$

Aus dieser zeitaufgelösten Messung des Monomer-Umsatzes lassen sich nun detaillierte Erkenntnisse über k_p/k_t und somit über den Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung gewinnen. Dazu werden Gleichungen für $c_M(t)/c_M^0$, die sich aus der Polymerisationskinetik ergeben, an die Messsignale über ein Iterationsverfahren (Levenberg-Marquardt-Algorithmus [6, 7]) angepasst. Eine weitere Möglichkeit ist, das Differentialgleichungssystem des zugrundeliegenden Reaktionsschemas numerisch zu lösen.

Es werden außerdem zur Verbesserung der Anpassbarkeit der Messkurven an die ideale Polymerisationskinetik mehrere Einzelsignale coaddiert, wobei der Gesamtumsatz unter 10 % liegt. Das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert sich dabei mit der Quadratwurzel aus der Anzahl der Coadditionen.

Der bei den Messsignalen auftretende Umsatz pro Puls ist gering ($< 1\%$), und die Konzentrationsänderung muss in sehr kurzer Zeit erfasst werden. Bei diesen Anforderungen an Empfindlichkeit und Geschwindigkeit in der Messtechnik ist es nicht möglich, einen größeren Wellenzahlenbereich gleichzeitig zu erfassen. Deshalb wird als Analysenlichtwellenlänge wiederum das Maximum der Bande des ersten Obertons der CH-Steckschwingung an der Doppelbindung benutzt. Aufgrund der oben erwähnten Bandenverschiebung muss vor der Messung einer neuen Monomermischung mit dem Monochromator die neue Wellenlänge des Maximums selektiert werden.

Es ist jedoch zu beachten, dass das auf den Detektor fallende Licht wegen der Dispersion am Interferenzgitter des Monochromators nicht streng monochromatisch ist. Daher muss in Gleichung 4.4 der effektive molare Extinktionskoeffizient ε_{eff} eingesetzt werden:

$$\epsilon_{\text{eff}}(\Delta\nu) = \frac{A_{\text{eff}}}{c_{\text{M}} \cdot d} \quad (4.5)$$

A_{eff} wird aus dem arithmetischen Mittel der Absorbanzen im Wellenzahlbereich $\Delta\nu$ bestimmt.

4.8 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Bestimmung von Molmassen erfolgt mit der GPC (Gel-Permeations-Chromatographie, engl. Size-Exclusion-Chromatography (SEC)). Dabei wird eine Apparatur von Waters verwendet (Pump 515, DRI Detektor Model 410 mit 5 mm Säulen, Porengröße 10^5 , 10^3 , 10^2 Å). Als Lösungsmittel kommt THF mit einem Fluss von 1 mL/min bei 30 °C zum Einsatz. Die Datenaufnahme sowie die Verarbeitung der Daten erfolgt mit der von PSS (Mainz) gelieferten Software WinGPC 4. Zur Eichung der Daten wird ein Polymethylmethacrylatstandart (PSS) mit Molmassen von $4 \cdot 10^2$ bis $2.18 \cdot 10^6$ g/mol verwendet.

4.9 Literatur Kapitel 4

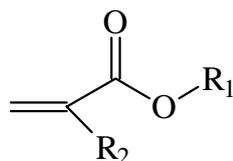
- [1] T.C. Poulter, *Phys. Rev.* **1932**, *40*, 860.
- [2] M. Buback, C. Hinton, in *High-pressure Techniques in Chemistry and Physics - A practical approach* (Eds. B. W. Holzapfel and N. S. Isaacs), Oxford University Press: Oxford, 1997.
- [3] M. Buback, H. Hippler, J. Schweer, H.-P. Vögele, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1986**, *7*, 261.
- [4] J. Schweer, *Dissertation*, Göttingen 1988.
- [5] C. Kowollik, *Dissertation*, Göttingen 1999.
- [6] Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for Physical Science*, McGraw Hill, New York, 1969.
- [7] Flannery, Teukolsky, Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.

5 DURCHFÜHRUNG DER EXPERIMENTE

5.1 Vorbereitung der Substanzen

Monomere

Die Acrylate ($R_2 = H$) und Methacrylate ($R_2 = Methyl$) haben die folgende allgemeine Struktur:



Methylacrylat und Methylmethacrylat

Methylacrylat (MA) (Fluka, purum (99.5 %)) und Methylmethacrylat (MMA) (Fluka, 99 %) werden zur Entfernung des Stabilisators Hydrochinonmethylether über wasserfreiem Kaliumcarbonat mittels einer Vigreuxkolonne destilliert. Dabei darf das Monomer nicht mit Schliff fett in Berührung kommen, da dadurch eine Initiierung der Polymerisation erfolgen kann. Das gilt für alle im Folgenden aufgeführten Monomere.

Butylacrylat und Butylmethacrylat

Die Reinigung des Butylacrylats (BA) (Fluka, purum > 99 %) und des Butylmethacrylats (BMA) (Fluka, purum > 99 %) erfolgt ebenfalls mittels Destillation über K_2CO_3 .

Dodecylacrylat und Dodecylmethacrylat

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Dodecylacrylat (DA) (Fluka, techn., stabilisiert mit Hydrochinonmethylether) handelt es sich eigentlich um ein Gemisch aus 55 % Dodecylacrylat und 45 % Tetradecylacrylat. DA und Dodecylmethacrylats (DMA) (Aldrich, 99%) werden ebenfalls über K_2CO_3 destilliert, allerdings ohne Vigreuxkolonne, da der Vakuumverlust innerhalb der Kolonne zu groß ist.

Isodecylacrylat

Isodecylacrylat (Polysciences) wird durch Destillation mit einer Vigreuxkolonne über K_2CO_3 gereinigt.

Ethylhexylacrylat

Ethylhexylacrylat (Fluka, $\geq 98\%$) wird durch Destillation mit einer Vigreuxkolonne über K_2CO_3 gereinigt.

Hexylacrylat und Cyclohexylacrylat

Hexylacrylat (Lancaster, 95%) und Cyclohexylacrylat (Lancaster, 98%) werden durch Destillation mit einer Vigreuxkolonne über K_2CO_3 gereinigt.

***tert*-Butylacrylat**

tert-Butylacrylat (Fluka, $\geq 98\%$) wird durch Destillation mit einer Vigreuxkolonne über K_2CO_3 gereinigt.

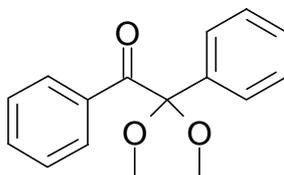
Benzylacrylat und Phenylacrylat

Benzylacrylat (Lancaster, 97%) und Phenylacrylat (Lancaster, $98+\%$) werden durch Destillation mit einer Vigreuxkolonne über K_2CO_3 gereinigt.

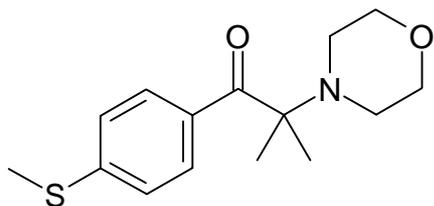
Die gereinigten Monomere werden bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Direkt vor der Messung werden sie oder die vorher eingewogenen Monomermischungen durch mehrere Einfrier-Entgase-Auftau-Zyklen an einer Turbomolekularpumpe (Edwards E2M-1.5) vom Sauerstoff befreit.

Initiatoren

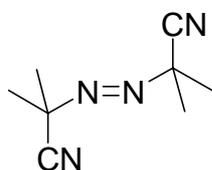
2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon



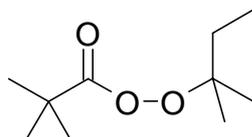
Der Photoinitiator 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (DMPA) (Aldrich, 99%) wird ohne weitere Reinigung eingesetzt.

α -Methyl-4-(methylmercapto)- α -morpholinopropiophenon

α -Methyl-4-(methylmercapto)- α -morpholinopropiophenon (MMMP) (Aldrich, > 98 %) wird ohne weitere Reinigung eingesetzt.

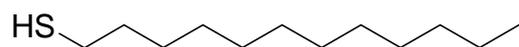
Azo-bis-isobutyronitril

Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) (Merck, > 98 %) für die thermische Initiierung wurde durch Umkristallisation aus Diisopropylether gereinigt.

***tert*-Amylperpivalat**

tert-Amylperpivalat (Akzo Nobel, > 98 %) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Sonstige verwendete Substanzen

***n*-Dodecylmercaptan**

Das Kettenübertragungsreagenz (DDM) (Fluka, > 97 %) wird ohne weitere Reinigung eingesetzt.

5.2 Auswahl der Messbedingungen

5.2.1 Messbedingungen der zeitaufgelösten Messung

Mittels der SP-PLP-Technik sollten in dieser Arbeit Untersuchungen zur Bestimmung von k_t von MMA bei hohen Umsätzen, zur Kettenlängenabhängigkeit von k_t für verschiedene Acrylate und Methacrylate sowie zu k_t in Copolymerisationen von Acrylat-Methacrylat Systemen durchgeführt werden. Für die Auswahl der Messbedingungen ist das Signal-Rausch-Verhältnis ausschlaggebend, allerdings muss das Auftreten unerwünschter Nebenreaktionen wie einer thermischen Untergrundreaktion vermieden werden.

Das Signal-Rausch-Verhältnis bessert sich mit zunehmendem Druck und zunehmender Temperatur, weil so der Umsatz pro Laserpuls steigt. Für alle SP-PLP-Experimente wurde eine Temperatur von 40 °C gewählt. Diese Temperatur ergab sich für die Untersuchungen zur MMA Homopolymerisation daraus, dass bei 40 °C die teilweise zur Vorpolymerisation von MMA genutzten Initiatoren AIBN und *tert*-Amylperpivalat nur sehr langsam zerfallen und so keine zusätzliche Polymerisation stattfindet. Außerdem waren Vergleichsdaten für niedrige Umsätze für 40 °C aus der Literatur [1] verfügbar.

Für die Untersuchungen zur Kettenlängenabhängigkeit von k_t bot sich 40 °C als Reaktionstemperatur an, weil zu diesem Gesichtspunkt der Terminierungsreaktion bereits Ergebnisse für niedrige Monomerumsätze von Kowolik [1] bei dieser Temperatur existieren und somit die Vergleichbarkeit der Daten erleichtert wird.

Bei den Copolymerisationen wurde eine Temperatur von 40 °C wegen den ebenfalls bei dieser Temperatur bestimmten Daten der zugehörigen Homopolymerisationen gewählt.

Als Reaktionsdruck wurde für die meisten Messungen 1000 bar gewählt. Für viele Systeme wurden bei diesem Druck bereits Untersuchungen durchgeführt. Für niedrigere Drücke verschlechtert sich die Signalqualität deutlich. Der optimale Druck hängt jedoch auch mit der Fragestellung des Experiments zusammen. So konnte MMA durch die zunehmend bessere Signalqualität mit einsetzendem Geleffekt bei höheren Umsätzen auch unterhalb von 750 bar gemessen werden. Andererseits war für die Bestimmung der Kettenlängenabhängigkeit von k_t für MMA ein Druck von 2000 bar aufgrund der besseren Signalqualität vorzuziehen.

Bei der Wahl der optischen Schichtlänge in der Innenzelle ist darauf zu achten, dass die Absorbanz in dem für die quantitative spektroskopische Auswertung genutzten Spektralbereich um 6170 cm^{-1} in einem gut messbaren Bereich liegt. Wegen der Nichtlinearität des NIR-Detektors bei höheren Absorbanzen sollte das Maximum der zur Auswertung benutzten Bande 0.8 Absorbanzeinheiten nicht überschreiten. Andererseits führt

eine zu kleine Schichtlänge zu größeren relativen Fehlern in der Auswertung. Eine gute Auswertbarkeit war bei Schichtlängen um 1.4 mm gegeben

Für die Anregung der Photoinitiatoren DMPA und MMMP eignet sich Laserlicht mit einer Wellenlänge von 351 nm. Die Initiatoren haben bei dieser Wellenlänge eine hohe Absorbanz, die Monomere absorbieren dagegen fast nicht. Das als Druckmedium verwendete Heptan zeigt ebenfalls keine Absorbanz in diesem Bereich [2].

Es wurde bei einer weitgehend konstanten Laserenergie von 2.5 mJ pro Puls und Initiatorkonzentration von $5 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ mol·L⁻¹ gemessen.

5.2.2 Vorpolymerisation

Ein Ziel dieser Arbeit war es, die Terminierungsreaktion bei der Polymerisation von MMA bis zu hohen Monomerumsätzen zu untersuchen. Aufgrund des geringen Umsatzes pro Laserpuls ist der Verbrauch an Photoinitiator bei SP-PLP-Messungen von MMA im Plateaubereich sehr hoch. Somit ist die Photoinitiatorkonzentration vor Erreichen höherer Umsätze zu gering für erfolgreiche SP-PLP Experimente. Es wurde deshalb der Ansatz verfolgt, durch eine thermische Reaktion ohne Verbrauch an Photoinitiator einen gewissen Umsatz zu erreichen und erst anschließend mit den eigentlichen SP-PLP-Messungen zu beginnen. Bei dieser „Vorpolymerisation“ war auf einige Bedingungen zu achten. Zum einen musste ein möglichst genau reproduzierbarer Startpunkt für die Einzelpulsexperimente eingestellt werden, weil schon kleine Änderungen die weitere Messung stark beeinflussen und damit die Vergleichbarkeit verschiedener Messreihen erschweren können. Zum anderen sollte das während der Vorpolymerisation erzeugte Polymer bezüglich seiner Zusammensetzung den Proben aus den SP-PLP-Experimenten ähnlich sein.

Bei thermischen Polymerisationen lässt sich durch Abkühlen und damit verbundenes Abbrechen der Reaktion ein gewünschter Umsatz erreichen. Dabei kann entweder ein chemischer Initiator wie AIBN verwendet werden oder die Reaktion startet durch Selbstinitiiierung des Monomers. Chemischen Initiatoren, die auch photochemisch anregbar sind (z.B. AIBN), stören jedoch die zeitaufgelöste Messung. Daher erschien es sinnvoll, sogenannte dead-end Polymerisationen durchzuführen [3]. Dabei stoppt die Reaktion durch völliges Aufbrauchen des chemischen Initiators ohne Veränderungen der äußeren Bedingen bei einem durch die Anfangsinitiatorkonzentration vorgegebenen Umsatz. Für AIBN war allerdings die für einen Endumsatz von ca. 20 % einzustellende Konzentration so gering, dass das AIBN die Reaktion nicht mehr steuern konnte. Vielmehr zeigte sich bei einer

Reaktionstemperatur von 80 °C eine thermische Untergrundreaktion als bestimmend für den Verlauf der Reaktion, die sich auch nach Aufbrauchen des AIBN nicht merklich verlangsamte und bis zum vollständigen Umsatz verlief. Unter den oben beschriebenen Gesichtspunkten war also der Einsatz von AIBN für die Vorpolymerisation nicht von Vorteil.

Ebenfalls untersucht wurde *tert*-Amylperpivalat, das keine Absorption im Bereich der Laserwellenlänge zeigt und somit die zeitaufgelöste Messung nicht stören sollte. Trotzdem ist die Nutzung und die Handhabung von *tert*-Amylperpivalat nicht unproblematisch. Es kann auf Grund seiner hohen Zerfallskonstanten auch bei niedrigen Temperaturen zerfallen und so eine unerwünschte Nebenreaktion auslösen. Zusätzlich kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Zerfallsprodukte des Peroxids die Polymerisation beeinflussen.

Wegen dieser Problematiken mit den chemischen Initiatoren wurden die Vorpolymerisationen schließlich meist durch rein thermische Reaktion des Monomers MMA durchgeführt. Als Reaktionsdruck wurden ein relativ niedriger Druck von 100 bar gewählt, da der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient k_p bei diesem Druck verhältnismäßig klein ist [4] und somit kleinere, besser im Monomer lösliche Polymerketten produziert werden.

Als Reaktionstemperatur wurden 110 °C eingestellt, um eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen. Der bei den MMA Homopolymerisationen verwendete Photoinitiator DMPA ist bei dieser Temperatur stabil. Experimentell konnte keine Beschleunigung der thermischen Reaktion durch Zugabe unterschiedlicher DMPA-Konzentrationen beobachtet werden.

Bei diesen Bedingungen wurden 20 % Monomerumsatz in ca. 1.5 Stunden erreicht. Danach beschleunigte sich die Reaktion durch den einsetzenden Geleffekt mit abnehmenden k_t stark. Während in einem ca. 5 min dauernden Zeitabschnitt in Bereichen unterhalb 20 % Monomerumsatz nur ca. 1-2 % weiterer Umsatz erfolgte, ergab sich für das gleiche Zeitintervall bei 35 % Monomerumsatz ein Fortschreiten der Reaktion um 5-7 %. Diese starke Beschleunigung erschwerte mit zunehmender Reaktionszeit das kontrollierte Abrechnen der Vorpolymerisation bei einem bestimmten Umsatz, zumal auch in der Abkühlphase weiterer Monomerumsatz erfolgte. Vorpolymerisationen ohne zusätzlichen Initiator bis 20 % Monomerumsatz waren vergleichsweise gut reproduzierbar. Bei höheren angestrebten Umsätzen oder zusätzlichem chemischen Initiator war diese Reaktionskontrolle noch schwieriger.

5.3 Ablauf eines typischen zeitaufgelösten Experiments

An dieser Stelle soll nur der grundsätzliche Messablauf dargestellt werden. Details zur Bedienung der Computerprogramme für die Steuerung der SP-PLP-Anlage finden sich im Anhang.

Zunächst wird die Hochdruckzelle, die nur eine leere Tefloninnenzelle enthält, bei der sich die Quarz-Fenster berühren, auf die Messtemperatur aufgeheizt und ein NIR-Eichspektrum aufgenommen. Anschließend wird die Zelle mit Heptan auf den gewünschten Druck gebracht. Der UV-Energiedetektor der SP-PLP-Anlage wird gegen ein Joulemeter (Gentec) geeicht.

Das gereinigte und entgaste Monomer wird in einem Handschuhkasten unter Argon-Atmosphäre mit dem vorher in einem 5 ml Messkolben eingewogenen Initiator vermischt, bis dieser vollständig gelöst ist. Zum Befüllen der Innenzelle wird ein Quarzfenster in den Teflonschlauch eingesetzt, die Messlösung eingefüllt und das zweite Quarzfenster mit Hilfe einer Pinzette eingesetzt. Die Innenzelle wird mit Hilfe des Teflonfüllkörpers in der Mitte der Hochdruckzelle fixiert, diese wird zugeschraubt und auf Reaktionsbedingungen gebracht.

Nach Aufnahme des FT-NIR-Startspektrums wird am Monochromator die genaue Wellenlänge des Absorptionsmaximums selektiert und die Grundhelligkeit des Analysenlichts gemessen.

Nach der Erfassung dieser Messgröße kann optional die in 5.4 beschriebene Vorpolymerisation durchgeführt werden.

Anschließend kann im Messprogramm, das u. a. die ADC (Analog Digital Converter) Karte des PCs steuert, die Anzahl der aufzusummierenden Einzelsignale vorgegeben werden. Das Messprogramm erfasst und kompensiert zusätzlich die Spannungen am InAs-Detektor vor und nach den Pulspaketen. Die weiteren Einstellungen, wie Zeitauflösung, etc. werden in dem Programm Sbench (v. 4.55, Fast ComTec) vorgenommen. Der Datenpunktabstand kann zwischen 2 μ s und 1 ms variiert werden, die maximale Speichertiefe beträgt 2^{16} Datenpunkte. Das Datenerfassungsprogramm Sbench speichert die Änderung der Lichtintensität nach Auftreffen eines Laserpulses als zeitaufgelöstes Spannungssignal und mittelt gegebenenfalls über mehrere Signale. Die Daten werden zur weiteren Auswertung auf dem PC gespeichert. In Abständen von etwa 5 % Monomerumsatz werden NIR-Spektren am FT-IR-Spektrometer aufgenommen, um den Gesamtmonomerumsatz zu bestimmen.

5.4 Ablauf der Vorpolymerisation

Die vorbereitete Hochdruckzelle, in die eine Innenzelle eingesetzt wurde (siehe Abschnitt 4.1), wird mit Heptan als Druckmittel auf einen Druck von 100 bar gebracht. Es wird ein Referenzspektrum am FT-IR-Spektrometer aufgenommen und mittels eines Eurotherm-Thermoreglers auf 110 °C aufgeheizt. Dabei werden auch während der Aufheizphase in regelmäßigen Abständen IR-Spektren aufgenommen, um den Monomerumsatz zu kontrollieren. Ist ein bestimmter Umsatz erreicht (je nach Umsatzbereich 5 bis 10 % vor dem eigentlich angestrebten Umsatz), wird die Zelle aus dem Spektrometer genommen und die Heizung ausgeschaltet. Die Hochdruckzelle wird mit Druckluft umspült, um eine möglichst schnelle Abkühlung zu gewährleisten. Die Abkühlphase dauert ca. 15 min. Hat sich die Hochdruckzelle annähernd bis zur gewünschten Temperatur abgekühlt, wird der Thermoregler wieder in Betrieb genommen und auf die Messtemperatur zurückgestellt. Während der Feineinstellung der Temperatur wird die Hochdruckzelle an den Druckstand angeschlossen und der Druck auf die Messbedingung eingeregelt. Nach einem weiteren Kontrollspektrum bei Messdruck kann das eigentliche SP-PLP-Experiment gestartet werden.

5.5 Fehlerbetrachtung

Die Temperatur wird in unmittelbarer Nähe der durchstrahlten Schicht mit einem Chromel-Alumel-Thermoelement auf ± 0.5 K genau gemessen. Die Parameter des PID-Reglers wurden so optimiert, daß die Schwankungen bei ± 0.2 K liegen. Vom Hersteller wurde eine relative und eine absolute Genauigkeit von ± 0.5 K bzw. ± 1 K angegeben. Ein Temperaturgradient kann aufgrund der Konstruktion der Zelle, bei der auch der Luftraum vor den Fenstern erwärmt wird, weitgehend ausgeschlossen werden.

Der Startdruck in der Zelle wird mit einem geeichten Bourdon-Manometer, dessen Genauigkeit bei ± 0.1 % des Skalenendwerts (3000 bar) liegt, bestimmt. Durch die bei der Polymerisation auftretende Volumenänderung ist der Druck in der Zelle nicht konstant. Eine Messung des Zellendrucks ist jedoch nachträglich nicht möglich, da die Hochdruckzelle während des Experiments nicht an das Manometer angeschlossen ist. Der Fehler wird auf 3 % geschätzt.

Die Schichtlänge der Innenzelle wird mit einer Mikrometerschraube auf 0.05 mm genau bestimmt. Sie muss für die gewählten Messbedingungen über die Dichte der Monomermischung korrigiert werden, wodurch sich ein Fehler von 3 % ergibt.

Der Fehler der Initiator-Konzentrationen entsteht durch Fehler in der Einwaage und durch die Flüchtigkeit der Monomere. Der Fehler wird auf jeweils max. 2 % geschätzt.

Die untere Grenze für quantitative Messungen mit dem FT-IR-Spektrometern liegt für die verwendeten Scanzahlen (100) bei Absorbanzen von 0.02. Für die zur Auswertung herangezogenen Absorbanzen zwischen 0.1 und 0.8 liegt der auftretende Fehler bei 1 %. Bei der Integration tritt durch ungenaue Bestimmung der Basislinie ein Fehler von weniger als 3 % auf, der sich bei Halbbandenintegralen durch ungenaue Bestimmung des Maximums auf 5 % erhöhen kann. Der für die kinetische Auswertung der Spektren entscheidende relative Fehler in den integralen Absorbanzen liegt bei unter 1 %.

Die zeitaufgelösten Messungen liefern die gekoppelten Parameter k_t / k_p und $k_t \cdot c_R^0$. Zur Bestimmung der Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten ist somit die Kenntnis der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten notwendig, wenn c_R^0 unbekannt ist. Der Fehler für k_p aus der Literatur setzt sich fort, woraus ein Gesamtfehler für k_t von ca. 40 % resultiert. Dieser Fehler ist jedoch als Durchschnittswert zu verstehen. So ist z. B. bei der MMA Homopolymerisation der Fehler in den zeitaufgelösten Messungen sehr unterschiedlich. Die Güte der Auswertung von einzelnen Messsignalen ist von verschiedenen Faktoren abhängig (s. Kapitel 6), der Fehler ist dabei als individuell anzusehen. Eine quantitative Angabe des Fehlers ist oft nicht möglich. Generell ist die Signalqualität bei höheren Umsätzen besser, gleichzeitig steigt jedoch die Unsicherheit für die Umsatzbestimmung. Die Reproduzierbarkeit innerhalb einer, bzw. analogen Messreihen ist von diesem Fehler zu unterscheiden, und wird in Kapitel 6 im Einzelnen diskutiert.

Für die Untersuchungen zur Kettenlängenabhängigkeit von k_t ergibt sich noch eine Problematik aus der Fitprozedur. Es hat sich gezeigt, dass die Parameter k_t^0 und α in vielen Fällen miteinander korreliert sind. Somit lässt sich der Fehler des im wesentlichen betrachteten Parameters α nur schwer ermitteln. Er wird auf 50 % geschätzt.

5.6 Literatur Kapitel 5

- [1] C. Kowollik, *Dissertation*, Göttingen 1999.
- [2] C. Schmaltz, *Diplomarbeit*, Göttingen 1994.
- [3] H. G. Elias, *Makromoleküle, Band 1*, 5. Auflage, Hüthig & Wepf Verlag, 1990.
- [4] S. Beuermann, *Dissertation*, Göttingen 1993.

6 MMA-HOMOPOLYMERISATIONEN

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen zur Terminierungskinetik bei radikalischen MMA-Homopolymerisationen bis zu hohen Monomerumsätzen vorgestellt. Ziel war die Bestimmung von k_t und der Kettenlängenabhängigkeit dieses Koeffizienten mit der SP-PLP-Technik bei höheren Umsätzen. Entsprechend dem in Kapitel 3 vorgestellten Modell zur Umsatzabhängigkeit des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten soll k_t in diesem Bereich durch „Reaktionsdiffusionskontrolle“ bestimmt werden. Die Untersuchungen waren von erheblichen experimentellen Schwierigkeiten begleitet, auf die zu Beginn dieses Kapitels eingegangen wird. Die k_t -Werte der einzelnen Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Thomas Junkers erhalten und sind bei Junkers [1] in Tabellenform abgedruckt.

6.1 Vorbemerkungen zur Auswertung

Dieser Abschnitt soll einige bei den Untersuchungen aufgetretene Probleme und deren Ursachen vorstellen. Dazu zählen das bei diesen Experimenten meist schlechte Signal-Rausch-Verhältnis sowie die bei hohen Umsätzen beobachteten Inhomogenitäten der Reaktionsmischung.

6.1.1 Signal-Rausch-Verhältnis

Ursächlich für ein Rauschen im Messsignal können Schwankungen in der Lichtintensität der IR-Lampe, im Detektorsignal oder in der Messelektronik sein. Zusätzlich können trotz der gedämpften Lagerung des optischen Aufbaus nicht völlig zu vermeidende Erschütterungen der Apparatur im Signal sichtbar werden. Das Signal-Rausch-Verhältnis wird durch steigenden Umsatz pro Laserpuls verbessert. Dazu muss das Verhältnis vom Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient k_p zum Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient k_t möglichst groß sein. In Abbildung 6.1 sind k_p und (kettenlängengemittelte) k_t für einige Acrylate und Methacrylate bei 40 °C / 1000 bar dargestellt [2]. Deutlich sichtbar ist die Gruppierung der Acrylate einerseits und der Methacrylate andererseits zu Familien bezüglich des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p , wohingegen k_t wesentlich durch die Größe des Esterrestes bestimmt wird. Bei der Diskussion der Kettenlängenabhängigkeit von k_t in Kapitel 8 wird detailliert auf den Einfluss des Esterrestes auf k_t eingegangen. Dort zeigt sich, dass die hier gewählte Darstellungsweise bei Acrylaten weiterer Erläuterungen bedarf.

Durch das vergleichsweise hohe k_t und kleine k_p ist MMA von den in Abbildung 6.1 gezeigten Monomeren das für die SP-PLP-Technik am wenigsten geeignete. Bei niedrigen Monomerumsätzen lässt sich nur durch Coaddition vieler Einzelsignale eine ausreichende Signalqualität erreichen.

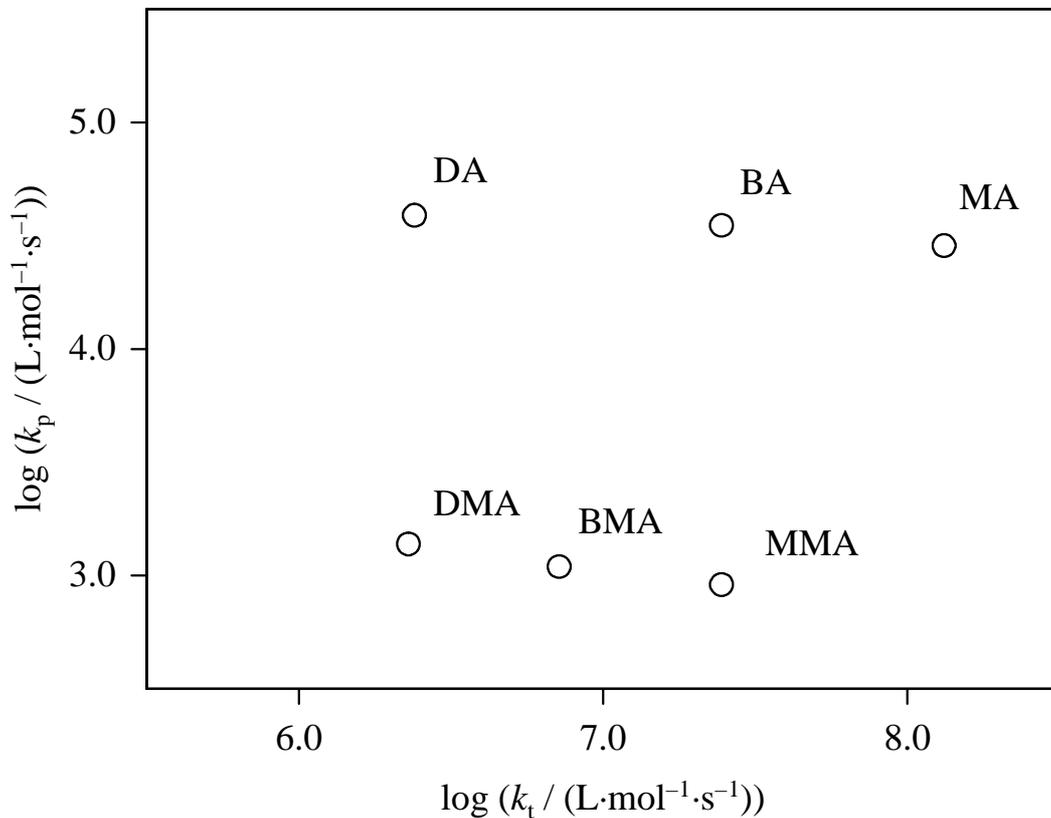


Abb. 6.1: Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p und Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_t einiger Acrylate und Methacrylate bei 40 °C / 1000 bar und niedrigen Umsätzen.

Bei höheren Monomerumsätzen fällt k_t von MMA gemäß den Erläuterungen in Kapitel 3 stark ab und das Problem eines schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses verringert sich merklich. Der Umstand, dass bei höheren Monomerumsätzen auch weniger Monomer zur Reaktion bereit steht, wird durch den Abfall von k_t deutlich überkompensiert. So müssen etwa bei 40 °C / 1000 bar und niedrigen Umsätzen bis zu 100 Einzelsignale für ein auswertbares Signal gemittelt werden, während bei hohen Umsätzen ein einzelnes Signal ausreicht.

6.1.2 Homogenität der Reaktionsmischung

Bei der Bestimmung von k_t für MMA bei höheren Monomerumsätzen ergab sich als wesentliches Problem die aufgetretene Inhomogenität der Monomer-Polymer-Mischung. Messungen mit der SP-PLP-Technik sind sehr empfindlich und lassen sich an inhomogenen Reaktionsmischungen nicht durchführen. Solche Mischungen werden vom Analysenlicht nicht vollständig durchstrahlt und erlauben keine korrekte zeitaufgelöste Aufnahme der Änderung der Monomerkonzentration. Zudem können die bei Inhomogenitäten bedeutsamen Mischungseffekte in der Auswertung nicht berücksichtigt werden.

Die Homogenität der Monomer-Polymer-Mischung wird durch zahlreiche Faktoren beeinflusst. Die Lösungsmiteleigenschaften des Monomers verändern sich mit Druck und Temperatur. Von großer Wichtigkeit sind außerdem Monomerumsatz sowie Größe und Struktur der Polymerketten. Die Polymereigenschaften werden wiederum durch die Reaktionsbedingungen wie Druck und Temperatur, die Art der Initiierung sowie die Initiator-Konzentration bestimmt.

Hohe Initiatorkonzentrationen führen wegen der größeren Terminierungswahrscheinlichkeit für die einzelne Kette zu kleineren Polymermolmassen und damit einer besseren Löslichkeit im Monomer.

Bei einer Erhöhung der Temperatur oder des Drucks werden durch das größere k_p längere Polymerketten gebildet und so verschlechtert sich die Homogenität der Mischung. Andererseits wird dies möglicherweise durch eine Steigerung der Löslichkeit bei diesen Bedingungen kompensiert. Eine Abschätzung, welcher Effekt überwiegt, ist schwierig, jedoch sind wegen des oben beschriebenen Signal-Rausch-Verhältnisses hohe Drücke für SP-PLP-Experimente vorzuziehen.

Schließlich ist die Art der Initiierung der Polymerisation ebenfalls von entscheidender Bedeutung für die Homogenität der Mischung. In den vorangehenden Kapiteln wurde bereits erläutert, dass die Initiierung auf thermischem, chemischem oder photochemischem Wege möglich ist. Die beiden erstgenannten Alternativen ergeben eine ständige Produktion von Radikalen unter stationären Bedingungen. Dadurch stehen jederzeit kleine, bewegliche Radikalketten zur Verfügung und es kann von einer insgesamt größeren Terminierungswahrscheinlichkeit für die einzelne Kette auch bei höheren Monomerumsätzen ausgegangen werden. Das führt zu einer geringeren mittleren Molmasse und damit zu besserer Löslichkeit des Polymers im Monomer.

Bei der in dieser Arbeit im Wesentlichen verwendeten photochemischen Initiierung wird in sehr kurzer Zeit eine Radikalpopulation erzeugt, die dann gleichzeitig abreagiert. Durch das Fehlen neuer mobiler Radikale sollte es besonders bei höheren Umsätzen mit eingeschränkter Translation der langen Ketten zu weniger Terminierung kommen und so Polymer mit großer Molmasse und schlechter Solvatation erzeugt werden.

Experimentell konnte der vermutete Unterschied in den Molmassenverteilungen allerdings aufgrund des Erreichens der Ausschlussgrenze der zu Verfügung stehenden GPC-Apparatur nicht nachgewiesen werden. Des Weiteren ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei der thermischen oder chemischen Radikalproduktion niedriger und so eine homogene Durchmischung innerhalb der Zelle wahrscheinlicher.

Außerdem bestehen zwischen den beschriebenen Initiierungstechniken Unterschiede hinsichtlich der Verteilung der neu gebildeten Radikale in der Mischung. Bei der thermischen oder chemischen Initiierung kann von einer gleichmäßigen Radikalverteilung ausgegangen werden. Bei der photochemischen Initiierung ist es denkbar, dass eine einheitliche Bestrahlung des gesamten Probevolumens nicht vollständig gegeben ist. Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes und der verwendeten Schichtlänge von etwa 1.4 mm lässt sich abschätzen, dass die Intensität des Laserlichts in Durchstrahlrichtung nur wenig abnimmt und entlang dieser Achse kein Konzentrationsgradient der Radikale vorliegt. Eine unterschiedliche Energieverteilung über die bestrahlte Fläche der Zelle ist jedoch denkbar. Dadurch kommt es in der Innenzelle zu einer Ungleichverteilung der Radikale, die sich bei hohen Umsätzen nicht mehr ausreichend schnell ausgleichen kann. Eine Messung der Energieverteilung war nicht möglich, da kein entsprechender Detektor zur Verfügung stand. Es wurde jedoch schon früher beobachtet, dass durch Einstrahlen von Laserpulsen bei höheren Umsätzen sichtbare Konzentrationsunterschiede in der Zelle entstehen können [3].

Die photochemische Anregung mittels eines Lasers führt also im Vergleich zu thermischer oder chemischer Initiierung bevorzugt zu Inhomogenitäten in der Reaktionsmischung.

6.2 Erweiterung des zugänglichen Umsatzbereiches

MMA gehört zu der in Kapitel 3 beschriebenen Klasse der Typ B Monomere mit einer komplizierten Umsatzabhängigkeit des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten [4]. Mit der SP-PLP-Technik konnten bei MMA bislang nur niedrige Monomerumsätze erreicht werden. Der Grund dafür liegt im bereits in Abschnitt 6.1.1 erwähnten ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnis bei MMA-Homopolymerisationen. Insbesondere im Segmentdiffusions-

bereich ist die Coaddition vieler Einzelsignale bei den SP-PLP-Messungen nötig. Folglich ist der Verbrauch an Photoinitiator so hoch, dass bereits bei Umsätzen um 20 % keine ausreichende Menge an Initiator mehr vorliegt. Eine Erhöhung der Initiator-Anfangskonzentration (hier $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) als Ausgleich ist im Fall von DMPA nicht wirkungsvoll, da mehr Initiator hier sogar für weniger Umsatz pro Laserpuls sorgt [5] (siehe Abschnitt 6.5). Den in diesem Abschnitt beschriebenen photochemisch initiierten Reaktionen wurde deshalb die in Kapitel 5 erläuterte Vorpolymerisation vorangestellt, um die gewünschten mittleren und höheren Umsätze erreichen zu können.

Für die Terminierungsreaktion ist die Viskosität der Reaktionsmischung und damit die Molmasse der Polymermoleküle von großer Wichtigkeit. Deshalb sollte zunächst untersucht werden, ob das bei der Vorpolymerisation hergestellte Polymer eine ähnliche Molmasse wie das bei der photoinduzierten Polymerisation gebildete Polymer aufweist.

Diese Bedingung musste gewährleistet sein für eine Vergleichbarkeit von SP-PLP-Messungen, denen eine Vorpolymerisation vorausgeht, mit alten Ergebnissen für den Segmentdiffusionsbereich ohne Vorpolymerisation [2, 6]. Die eigentlichen SP-PLP-Messungen wurden ebenfalls aus diesem Grund analog zu Kowollik [2, 6] bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ / 1000 bar durchgeführt.

Abbildung 6.2 zeigt die GPC-Analyse einer Probe aus rein thermischer Vorpolymerisation zusammen mit Poly-MMA hergestellt mit Vorpolymerisation und anschließender photochemischer Polymerisation.

Die beiden Molmassenverteilungen in Abbildung 6.2 stimmen gut überein. Bei der verwendeten GPC-Anlage liegt die Ausschlussgrenze, ab der Molmassen nicht mehr unterschieden werden können, bei etwa $3 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. In den gezeigten Kurven ist bei Molmassen, die über der Ausschlussgrenze liegen, ein steiler Abfall zu erkennen. Das deutet auf eine unzureichende Trennung in diesem Bereich hin.

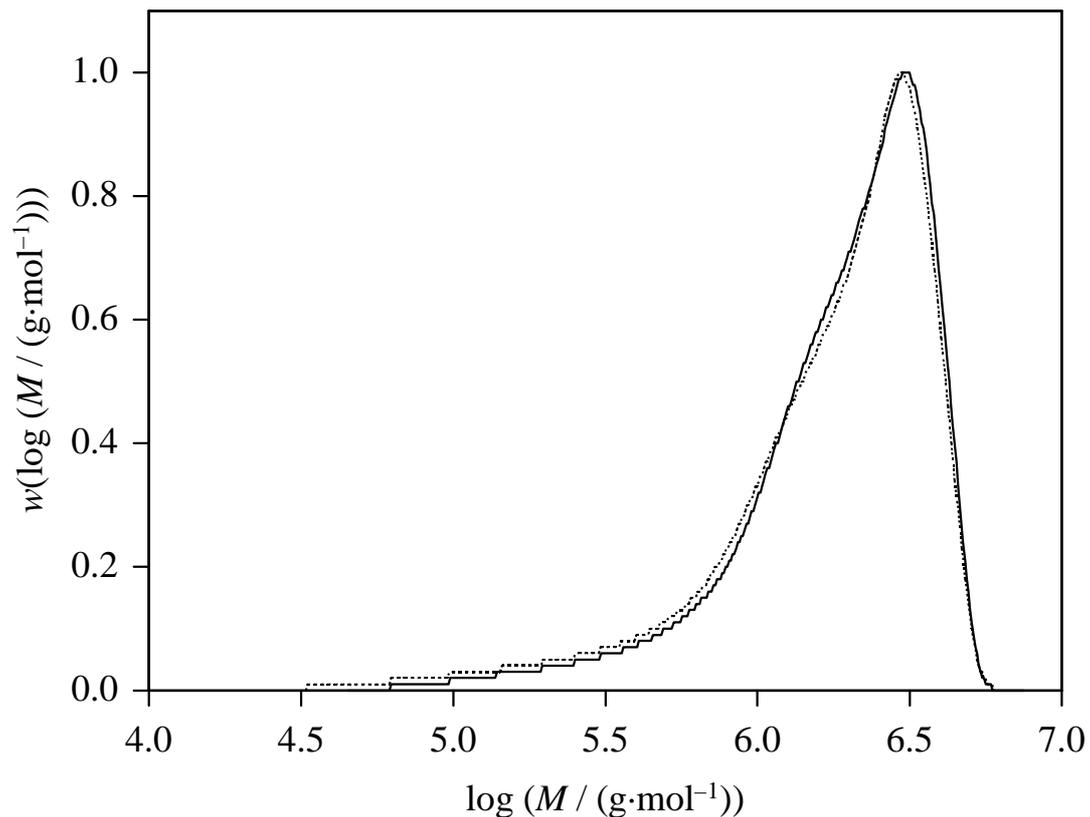


Abb. 6.2: Normierte Molmassenverteilungen von MMA-Proben aus thermischer Vorpolymerisation bei 110 °C / 100 bar (durchgezogene Linie) sowie aus Vorpolymerisation (110 °C / 100 bar) mit anschließender photochemischer Polymerisation bei 40 °C / 1000 bar.

Da also bei Molmassen größer $3 \cdot 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ keine Unterscheidung mit der zur Verfügung stehenden GPC möglich war, kann nicht entschieden werden, ob die Polymerproben auch bei sehr hohen Molmassen übereinstimmen. Im Rahmen der Messungenauigkeit kann aber davon ausgegangen werden, dass die Vorpolymerisation ein Polymer erzeugt, das dem photochemisch produzierten Polymer hinreichend ähnelt.

Somit wurden SP-PLP-Experimente mit Vorpolymerisationen bis 15, 20 und 35 % Monomerumsatz zur Erweiterung des für Einzelpuls-Messungen zugänglichen Umsatzbereichs durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse für 40 °C / 1000 bar sind in Abbildung 6.3 illustriert.

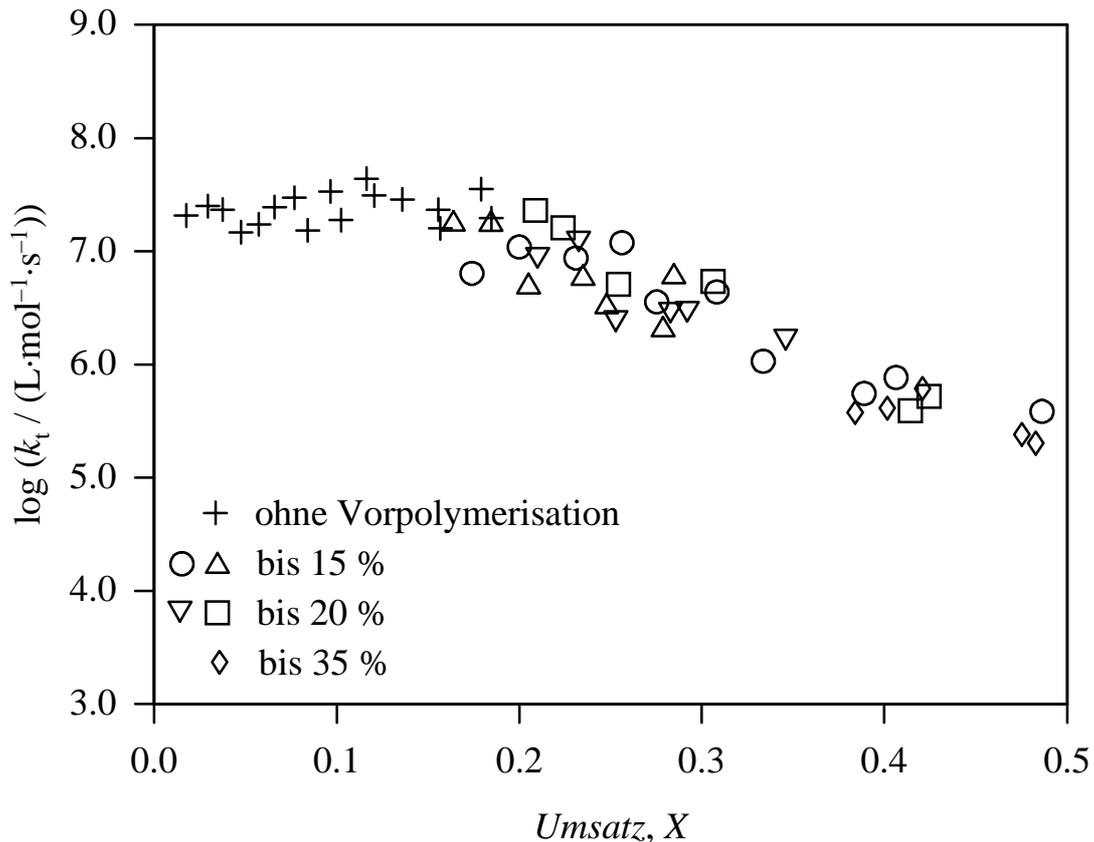


Abb. 6.3: SP-PLP-Messungen von MMA-Homopolymerisationen bei 40 °C / 1000 bar. Die unterschiedlichen Symbole kennzeichnen unabhängige Messreihen. Die mit + gekennzeichneten Daten stammen von Kowollik [2, 6].

Die gezeigten Daten stimmen innerhalb der Messgenauigkeit überein. Die k_t -Werte aus verschiedenen Messreihen, bei denen unterschiedlich lange vorpolymerisiert wurde, schließen aneinander an. Dort, wo sich die Umsatzbereiche überlappen, gelingt eine Reproduktion der Daten. Die mit der Vorpolymerisation erhaltenen Ergebnisse passen außerdem gut zu den als Kreuze dargestellten Werten für SP-PLP-Experimente bei Umsätzen kleiner 20 % ohne Vorpolymerisation von Kowollik [2, 6]. Die Streuung von bis zu einer dekadischen logarithmischen Einheit ist bei den neuen Ergebnissen allerdings etwas größer als bei Kowollik. Ein Grund dafür liegt in der Vorpolymerisation als zusätzlicher Fehlerquelle, bei der sich kleine Abweichungen in den folgenden Werten deutlich bemerkbar machen können.

Der in Kapitel 3 beschriebene theoretische Kurvenverlauf von k_t ist in der Abbildung 6.3 erkennbar. Mit Einsetzen des Geleffekts bei ca. 20 % Monomerumsatz fällt k_t stetig bis fast 50 % Umsatz. Der Bereich der Reaktionsdiffusionskontrolle mit nur noch geringem Abfall des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten wurde in diesen Messungen wegen der

vorher aufgetretenen Inhomogenität der Reaktionsmischung nicht erreicht. Wie schon in Abschnitt 6.1.2 beschrieben, werden die Reaktionsmischungen bei laserinduzierten Polymerisationen schneller heterogen.

Zur Erweiterung des zugänglichen Umsatzbereiches erschien der zusätzliche Einsatz eines thermisch zerfallenden Initiators während der Vorpolymerisation sinnvoll. Dadurch sollte es zu einer Bildung von Polymer mit geringerer Molmasse und besserer Homogenität der Reaktionsmischung kommen. Als Initiatoren wurden in dieser Arbeit AIBN und *tert*-Amylperoxy-pivalat verwendet. Bei AIBN tritt das Problem auf, dass es auch photochemisch anregbar ist und während des SP-PLP-Experiments zerfallen würde. Es ergäbe sich also eine Überlagerung mit der eigentlichen Initiierung durch DMPA und durch den andersartigen Zerfallsmechanismus eine deutliche Erschwernis der Auswertung. AIBN sollte deshalb am Ende der Vorpolymerisation vollständig verbraucht sein. Dazu müsste die Anfangskonzentration jedoch so gering gewählt werden, dass kein nennenswerter Einfluss auf das Reaktionsgeschehen stattfinden würde. Bei *tert*-Amylperoxy-pivalat gibt es wegen der nicht vorhandenen Absorbanz im UV-Bereich kein Problem mit Nebenreaktionen während der SP-PLP-Experimente. Außerdem ist die Zerfallsgeschwindigkeit bei der Temperatur der Vorpolymerisation ($\tau_{1/2} = 90$ s bei 110 °C [7]) so groß, dass man von einem fast vollständigen Verbrauch vor Beginn der laserinduzierten Messungen ausgehen kann. Das Pivalat ist aber schon bei Zimmertemperatur recht instabil und somit ist eine Vorpolymerisation mit diesem Initiator schwierig und auch für einen definierten Monomerumsatz nicht gut reproduzierbar. Diese Problematik ergibt sich für alle bei relativ niedriger Temperatur zerfallenden Peroxide. Der Einsatz eines chemischen Initiators während der Vorpolymerisation erwies sich also bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen als nicht vorteilhaft. Eine reproduzierbare Erweiterung des Umsatzbereiches im Vergleich zu Messungen mit rein thermischer Vorpolymerisation wurde so nicht erreicht. In diesem Kapitel werden deshalb nur Ergebnisse dargestellt, bei denen die Vorpolymerisation ohne chemischen Initiator vorgenommen wurde.

6.3 Untersuchungen im Bereich der „Reaktionsdiffusionskontrolle“

Zur Bestimmung der Reaktionsdiffusionskonstante C_{RD} sind Messungen bei höheren Umsätzen notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit liegen jedoch aufgrund von oftmals vorher eingesetzter Inhomogenität nur wenige Daten für den Bereich vor, in dem k_t entsprechend dem in Kapitel 3 vorgestellten Modell „reaktionsdiffusionskontrolliert“ ist. Erfolgreiche

Messungen im gewünschten Umsatzbereich gelangen wegen der besseren Homogenität der Reaktionsmischung nur bei einem auf 2000 bar erhöhten Druck. Der dann zu beobachtende flachere Verlauf im Vergleich zur Region des Geleffekts wurde bei den Experimenten bei ca. 50 % Monomerumsatz erreicht. Die entsprechenden Daten für höhere Umsätze sind in der Abbildung 6.4 gezeigt.

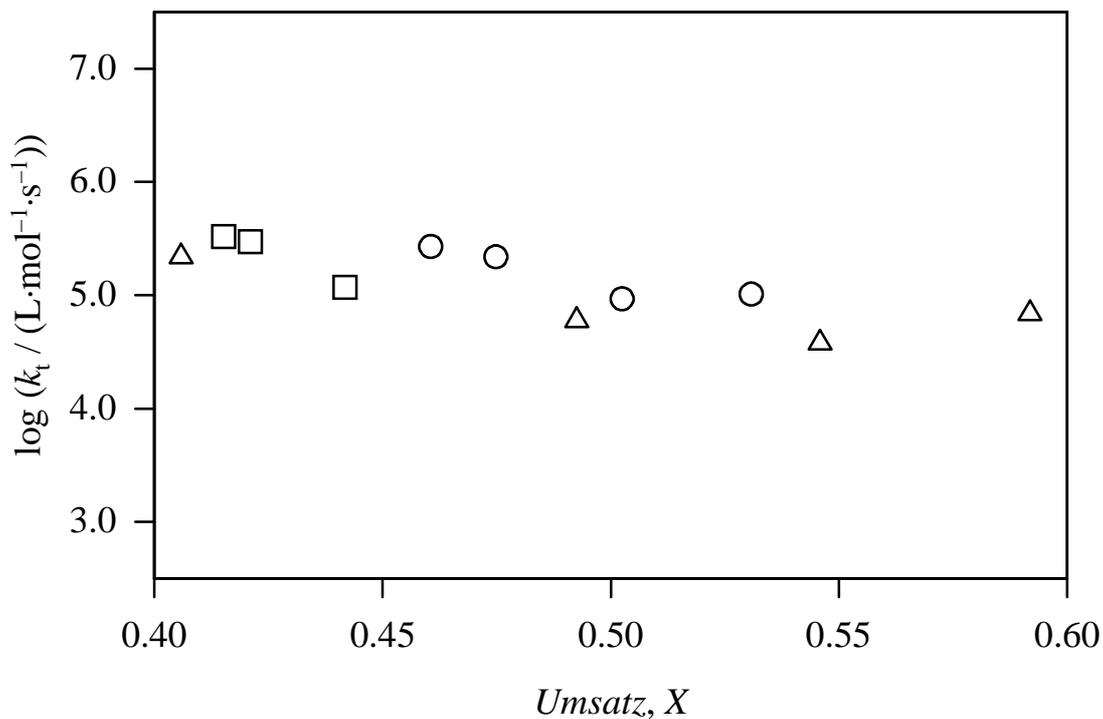


Abb. 6.4: $\log(k_t / (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}))$ als Funktion des Monomerumsatzes für 40 °C / 2000 bar mit $c(\text{DMPA}) = 5\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Verschiedene Symbole kennzeichnen unabhängige Messungen.

Für die in Abbildung 6.4 gezeigten Messungen ergibt sich für den Bereich der Reaktionsdiffusionskontrolle ein Absolutwert von $\log(k_t / (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})) = 4.9 \pm 0.2$.

Bestimmung der Reaktionsdiffusionskonstanten C_{RD}

Mit den primär aus der SP-PLP-Messung erhaltenen gekoppelten Parametern k_t / k_p kann C_{RD} bei Kenntnis des Monomerumsatzes mittels Gleichung 3.12 für jeden Messpunkt direkt berechnet und gegebenenfalls über mehrere Punkte gemittelt werden. In der Abbildung 6.5 ist $k_t / (k_p \cdot (1-X))$ bzw. C_{RD} für die Experimente bei 2000 bar (aus Abbildung 6.4) dargestellt. Aus den vorhandenen Daten kann die Reaktionsdiffusionskonstante C_{RD} berechnet werden. Sie ist zusammen mit einigen Literaturdaten in Tabelle 6.1 aufgeführt.

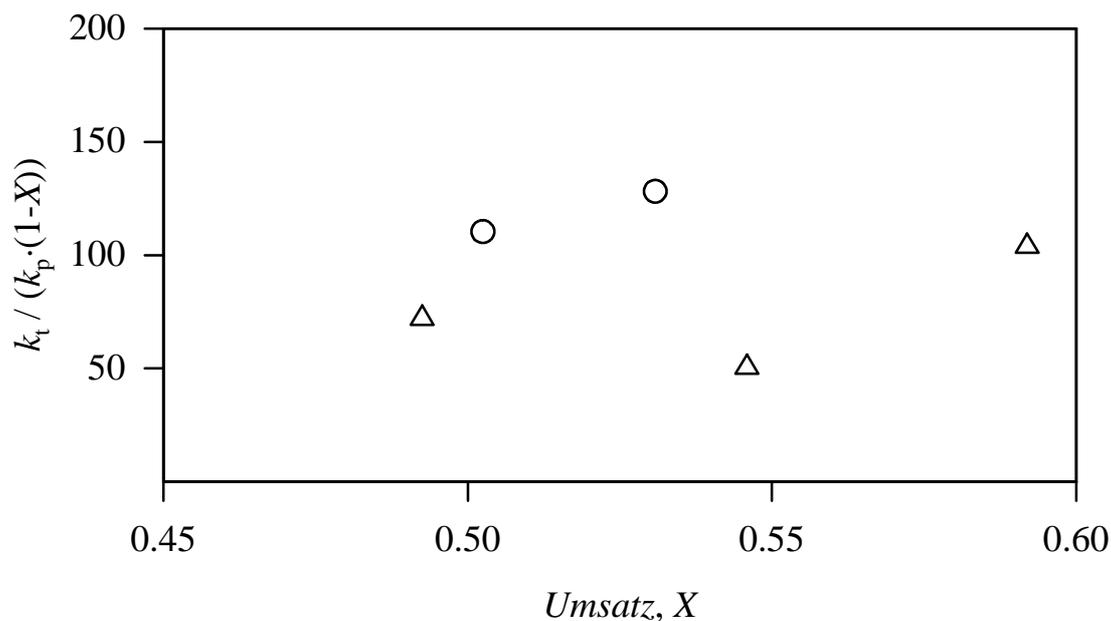


Abb. 6.5: C_{RD} als Funktion des Umsatzes bei 40 °C / 2000 bar. Unterschiedliche Symbole kennzeichnen unabhängige Messreihen.

	(a)	(b)	(c)	(d)
p / bar	2000	1000	1	1
$T / \text{°C}$	40	30	50	0
C_{RD}	95 ± 40	76	84 ± 25	94

Tab. 6.1: Die Reaktionsdiffusionskonstante C_{RD} bei verschiedenen Drücken, Temperaturen und Messmethoden; (a) diese Arbeit, (b) nach Beuermann [8], (c, d) nach Buback et al. [4].

Im Rahmen der Messungenauigkeit stimmt der in dieser Arbeit bestimmte Wert für C_{RD} mit den Daten aus der Literatur überein. Über eine von Buback et al. diskutierte Druckabhängigkeit für die Reaktionsdiffusionskonstante [4, 9] kann mit den in Tabelle 6.1 dargestellten Daten nicht entschieden werden. Buback geht von einer Abnahme von C_{RD} mit steigendem Druck aus. Es wurde ein Aktivierungsvolumen von $(16 \pm 6) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ für C_{RD} gefunden [9], jedoch für das Klasse A Monomer BA. Von einer Temperaturabhängigkeit ist nichts bekannt. Innerhalb der Literaturwerte (b-d) könnte man die von Buback erwartete Tendenz erkennen. Der Literaturwert aus (c) bei 50 °C / 1 bar schließt jedoch innerhalb der

angegebenen Fehlergrenzen die anderen Literaturwerte aus (b) und (d) mit ein. Der in dieser Arbeit bestimmte Wert für C_{RD} sollte bei einer Druckabhängigkeit der niedrigste in der Tabelle sein, was nicht der Fall ist. Mit dem in der Literatur angegebenen Aktivierungsvolumen [9] würde sich für bei einer Umrechnung des in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisses auf 1000 bar ein Wert von $C_{RD} = 175$ ergeben, was auch unter Beachtung des Fehlers eine deutliche Abweichung vom Literaturwert von Beuermann [8] darstellt. Allerdings gibt der aufgeführte Fehler nur die statistische Abweichung an. Die eigentliche Ungenauigkeit aufgrund der oben beschriebenen Messungengenauigkeit kann als noch größer angenommen werden.

6.4 Untersuchungen mit dem Transferagens DDM

Wie bereits mehrfach erwähnt, führten Inhomogenitäten der Reaktionsmischung in einigen Fällen zum Abbruch von SP-PLP-Experimenten vor Erreichen des Umsatzbereiches, in dem k_t gemäß dem in Kapitel 3 vorgestellten Modell der „Reaktionsdiffusionskontrolle“ unterliegt. Durch den Einsatz von DDM als Kettenübertragungsagens sollte der in homogener Phase zugängliche Monomerumsatz erhöht werden.

Die Wirkungsweise von Transferagenzien wurde bereits in Kapitel 3.3 erläutert. Diese Substanzen greifen in die Polymerisationsreaktion derart ein, dass sie die Radikalfunktion einer wachsenden Kette übernehmen und so totes Polymer erzeugen. Das Transferagens kann nun seinerseits mit einem Monomermolekül reagieren und eine neue Kette starten. In Abhängigkeit von der Reaktivität und Konzentration des Kettenüberträgers lässt sich die Anzahl dieser Reaktionen und damit die Molmasse der Polymermoleküle steuern. Es gibt katalytisch wirkende Agenzien, aber auch solche, die in die Polymerkette eingebaut und so während der Reaktion verbraucht werden [10, 11, 12]. Das in dieser Arbeit verwendete DDM zählt zum zweiten Typ von Kettenüberträgern.

In diesem Kapitel wird für die Auswertung der SP-PLP-Signale von idealer Polymerisationskinetik ausgegangen. Mit dem Programmpaket Predici[®] kann jedoch gezeigt werden, dass trotz des Hinzufügens eines zusätzlichen Reaktionsschrittes durch das DDM der Umsatz-Zeit-Verlauf bei den laserinduzierten Messungen unverändert bleibt. Dies ist in Abbildung 6.6 dargestellt.

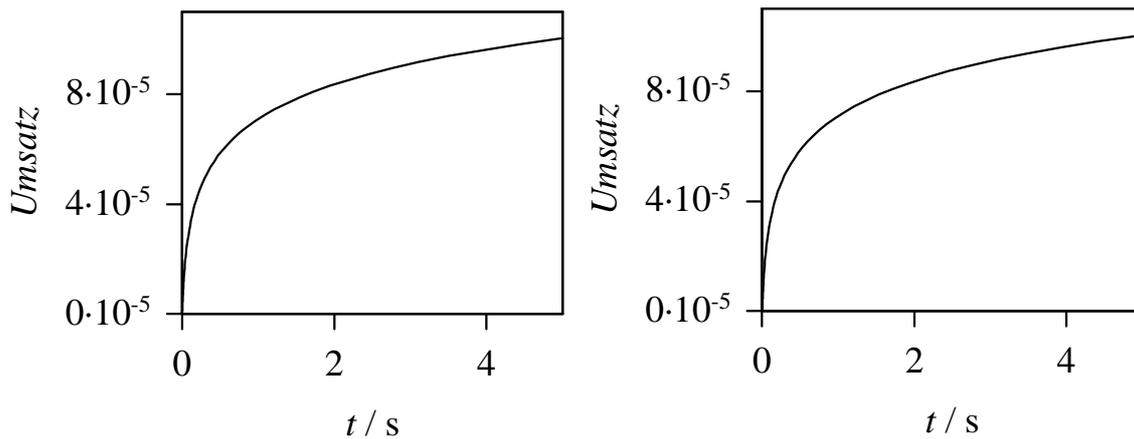


Abb. 6.6: Mit dem Programmpaket Predici[®] simulierte Umsatz-Zeit-Verläufe ohne (links) sowie mit Zusatz eines Kettenüberträgers (rechts) bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen.

Durch die Zugabe von DDM ändert sich an der Fitprozedur nach Gleichung 3.6 bei angenommener idealer Kinetik nichts, da im Transferschritt kein Monomer verbraucht wird und die Reaktion schnell ist. Der Geschwindigkeitskoeffizient für die Transferreaktion k_t ist unter den verwendeten Messbedingungen mit $500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ etwa halb so groß wie k_p [13].

SP-PLP-Messungen mit DDM

Die Experimente wurden analog zu den SP-PLP-Messungen ohne DDM bei $40 \text{ °C} / 1000 \text{ bar}$ durchgeführt. Im Vergleich zu den oben beschriebenen Untersuchungen war bei den Experimenten mit DDM auch im mittleren Umsatzbereich das Coaddieren von vielen Laserpulsen pro Signal notwendig. Das Signal-Rausch-Verhältnis war also dort, wo es sich eigentlich bei Auftreten eines Geleffekts bessern müsste, ähnlich schlecht wie zu Beginn der Polymerisation. Allein dieser Befund lässt auf ein vergleichsweise großes k_t bis zu höheren Monomerumsätzen schließen. Das Coaddieren von vielen Laserpulsen führte dazu, dass pro Messreihe nicht mehr als 10 % Monomerumsatz untersucht werden konnten. Bei den zugehörigen Vorpolymerisationen war es somit notwendig, von den oben diskutierten Untersuchungen abweichende Startumsätze für die SP-PLP-Messungen einzustellen.

Die Experimente mit Zusatz von DDM gelangen mit einer relativ geringen Streuung von 0.5 logarithmischen Einheiten. Sie sind in Abbildung 6.7 zusammen mit ähnlichen Messungen ohne Zugabe von DDM (aus Abschnitt 6.2) dargestellt.

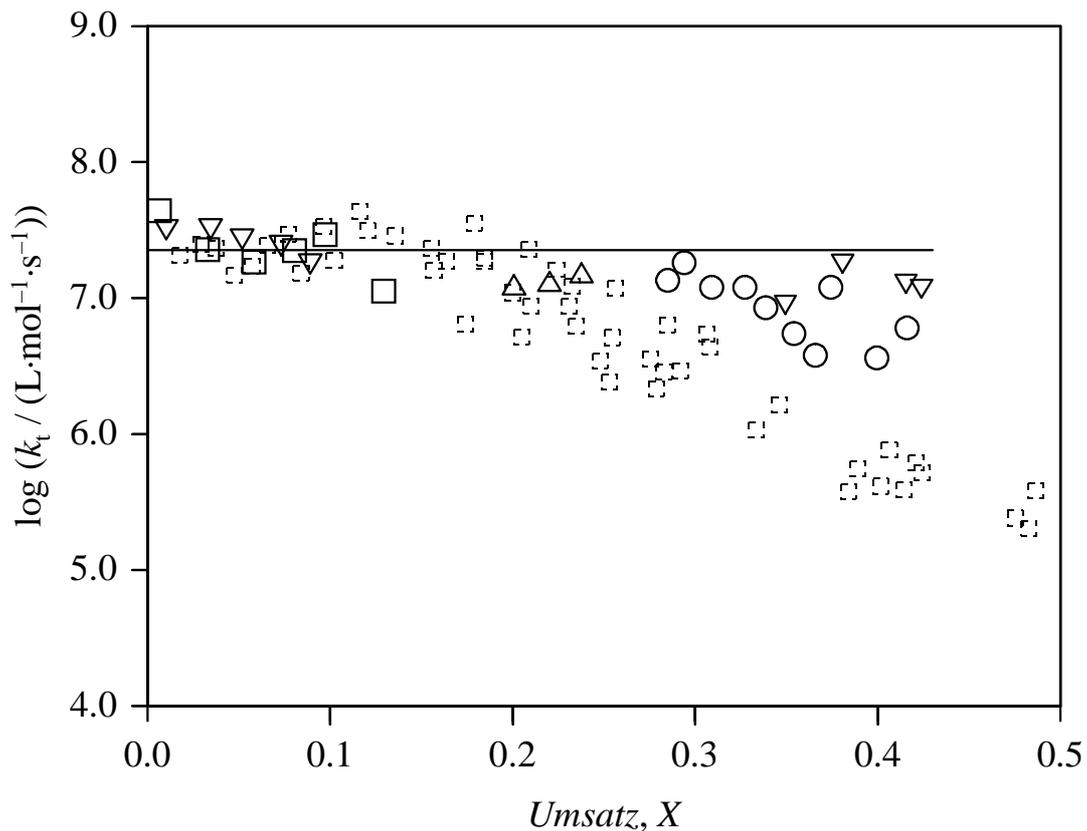


Abb. 6.7: $\log(k_t / (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}))$ als Funktion des Umsatzes für Experimente mit Zusatz von DDM bei 40 °C / 1000 bar. Unterschiedliche Symbole zeigen unabhängige Messreihen. Als gestrichelte Symbole sind entsprechende Messungen ohne DDM aus Abbildung 6.3 eingezeichnet.

Bei den Untersuchungen mit DDM ändert sich, wie bereits vermutet, k_t im gesamten gemessenen Umsatzbereich nur wenig. Es ist im Unterschied zu den Experimenten ohne DDM, bei denen k_t bis zu höheren Umsätzen deutlich fällt, kein Einsetzen des Geleffekts zu erkennen. Es gelangen allerdings keine Messungen bei Umsätzen größer 45 %, obwohl Inhomogenitäten bei diesen Messungen kein Problem darstellten. Jedoch sinkt bei höheren Umsätzen mit kleiner werdender Monomerkonzentration bei konstantem k_t der Umsatz pro Laserpuls. So verschlechtert sich das Signal-Rausch-Verhältnis immer weiter, bis schließlich unter diesen Bedingungen keine Messungen mehr möglich sind. Im Mittel über den gesamten Umsatzbereich ergibt sich ein Wert von $\log(k_t / (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})) = 7.15$, was nur etwas kleiner als das bei kleinen Umsätzen ohne Zugabe von DDM bestimmte Ergebnis von $\log(k_t / (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})) = 7.39$ ist [6].

Eine Erklärung für das Fehlen eines Geleffekts liegt in der Produktion deutlich kleinerer Polymerketten. Somit wird die Viskosität der Reaktionsmischung herabgesetzt und bleibt

auch bei höheren Umsätzen auf niedrigerem Niveau. Die Molmassenverteilung einer mit Zusatz von DDM hergestellten MMA-Probe ist in Abbildung 6.8 dargestellt.

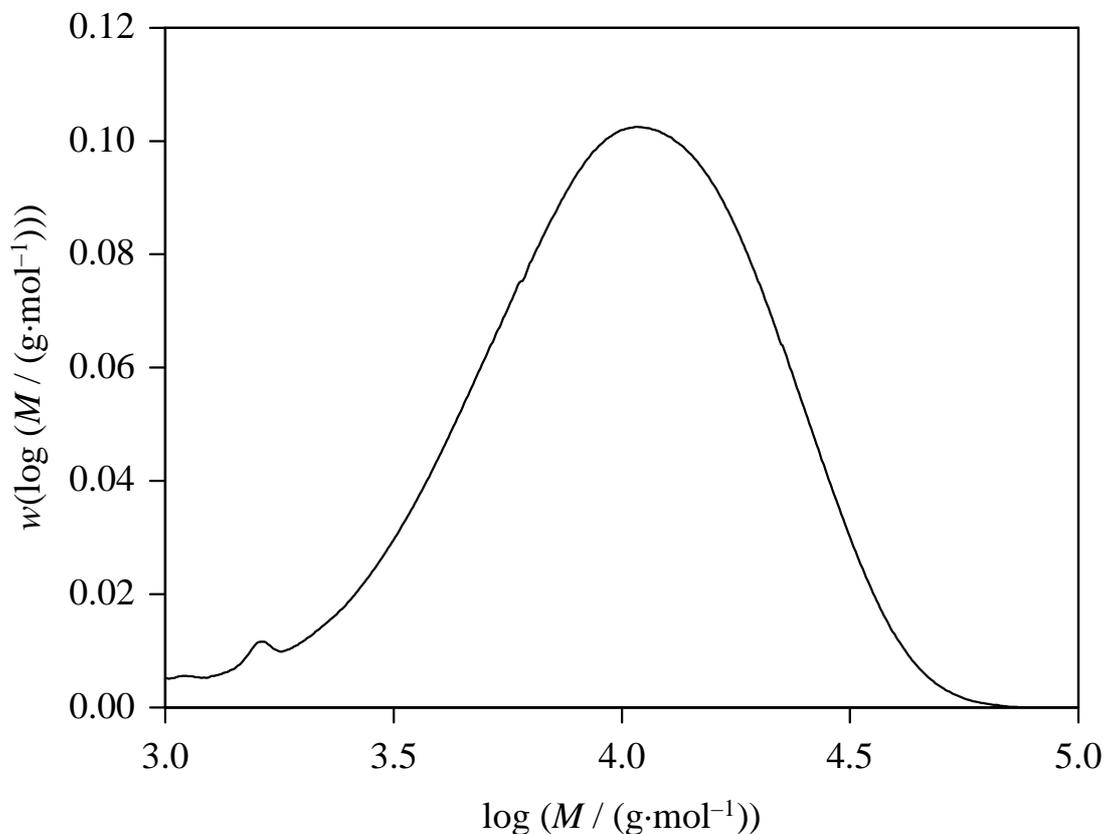


Abb. 6.8: Molmassenverteilung einer bei einem SP-PLP-Experiment bis 45 % Umsatz mit Zusatz von DDM hergestellten Probe.

Mit dieser Probe wurden bei 40 °C / 1000 bar SP-PLP-Experimente bis 45 % Umsatz durchgeführt. Vor den laserinduzierten Experimenten erfolgte eine Vorpolymerisation bei 110 °C / 100 bar bis 30 % Monomerumsatz. Dabei wurde DDM mit $x_{\text{DDM}} = 0.025$ zugegeben. Diese Konzentration liegt im Bereich der maximalen von El Rezzi [13] verwendeten Menge bei der Bestimmung von Transferkonstanten von MMA-Homopolymerisationen in Substanz und überkritischem CO_2 . Es wurde eine hohe Konzentration an DDM gewählt, um einen deutlichen Effekt auf die Ergebnisse zu erreichen. Da außerdem DDM während der Reaktion verbraucht wird, ist eine große Menge an DDM sinnvoll, um zu gewährleisten, dass während des gesamten Reaktionsverlaufs eine effektive Molmassenregelung stattfindet. Die hier verwendete Konzentration an Mercaptan führte zu einer starken Verringerung der Molmasse auf einen Wert um $10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Das ist etwa zwei Größenordnungen kleiner als ohne Zugabe eines Kettenüberträgers (vgl. Abbildung 6.2). Auch bei hohen Umsätzen wurde das DDM

nicht verbraucht, wie sich durch die Analyse entsprechender Proben zeigen ließ. Mit einer geringeren DDM-Konzentration könnte die Polymermolmasse gesteigert werden und vermutlich ergäbe sich dann auch wieder ein Geleffekt bei den Messungen. Allerdings reagiert das DDM bei zu kleiner Konzentration vor dem Ende der Polymerisation vollständig ab und es findet dann keine Molmassenregelung mehr statt. Dieses Problem ließe sich durch den Einsatz eines katalytischen Übertragungsagens lösen. So könnte die Molmasse bzw. Kettenlänge der terminierenden Radikale variabler eingestellt und der Einfluss auf k_t untersucht werden.

6.5 Untersuchungen zur Kettenlängenabhängigkeit von k_t mit DMPA

Ein optimales SP-PLP-Experiment beinhaltet die Verwendung eines Photoinitiators, bei dem beide Radikalfragmente effektiv und schnell mit einem Monomer reagieren und eine wachsende Kette starten. Die Untersuchungen in den Kapiteln 6 und 7 wurden mit DMPA (2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon) als Initiator durchgeführt (siehe Abbildung 6.9).

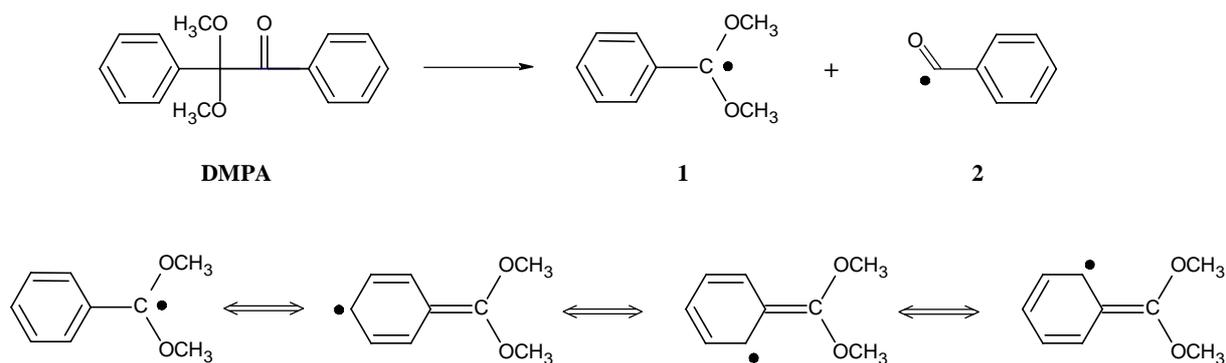


Abb. 6.9: Zerfallsschema des Photoinitiators DMPA (2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon) (oben) und Resonanzstrukturen des Acetal-Fragments **1** (unten).

Wie in Abbildung 6.9 gezeigt, zerfällt DMPA in ein Acetal-Radikal **1** und ein Benzoyl-Radikal **2**. Während **2** sehr effizient bezüglich der Addition an Monomermoleküle ist, reagiert **1** nicht nennenswert mit dem Monomer nach Auftreffen des Laserpulses.

Es wird aber vermutet, dass **1** mit Radikalen eine Terminierungsreaktion eingehen und somit wie ein Inhibitor wirken kann. Die geringe Aktivität bezüglich der Wachstumsreaktion von Radikal **1** wurde bereits von Fischer et al. [14] beschrieben und kürzlich durch MALDI-Experimente von Davis und Mitarbeitern [15] bestätigt.

Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass **1** über Resonanzstrukturen stabilisiert wird, was im unteren Teil von Abbildung 6.9 veranschaulicht ist. Durch die spezielle

Eigenschaft von DMPA, sowohl initiierende als auch inhibierende Spezies zu erzeugen, ergibt sich bei SP-PLP-Experimenten eine Besonderheit. Mit unterschiedlicher Initiatorkonzentration unter sonst gleichen Bedingungen aufgenommene Signale kreuzen einander, so dass schließlich mit höherer Konzentration ein kleinerer Endumsatz resultiert [5]. Bei der Auswertung nach der idealen Polymerisationskinetik (Gleichung 3.6) ergibt sich für die höhere Konzentration ein größerer Wert von k_t . In Abbildung 6.10 sind solche Signale von Buback et al. [5] für MA-Homopolymerisationen bei 40 °C / 1000 bar dargestellt.

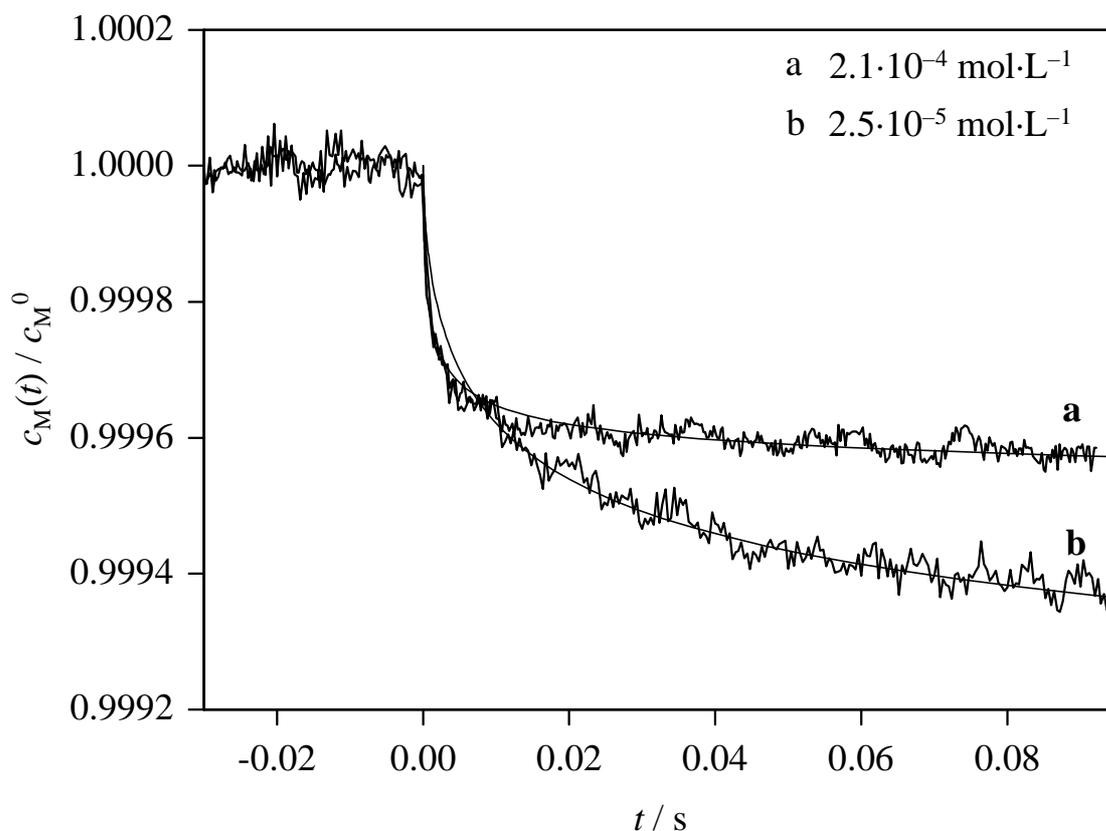


Abb. 6.10: Relative Monomerkonzentration als Funktion der Zeit für MA Homopolymerisationen bei 40 °C / 1000 bar initiiert mit DMPA und verschiedenen Startradikalkonzentrationen [5]. Die durchgezogenen Linien veranschaulichen Anpassungen mit kettenlängenabhängigem k_t .

Es konnte durch Modellierungen gezeigt werden, dass kreuzende Signale nur auftreten, wenn neben der Verwendung eines nicht idealen Photoinitiators auch eine Kettenlängenabhängigkeit des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten vorliegt [5]. Damit ergibt sich also ein Zugang zur Bestimmung dieser Kettenlängenabhängigkeit. Mit Hilfe des Programmpakets PREDICI[®] lässt sich ein entsprechendes kinetisches Schema aufstellen und

an die Messkurven anpassen. Die Anpassungen sind in Abbildung 6.10 als durchgezogene Linien mit eingezeichnet. In dieser Arbeit sollte das Verfahren zur Ermittlung der Kettenlängenabhängigkeit von k_t aus sich kreuzenden Messsignalen für die MMA-Hopolymerisation bei höheren Monomerumsätzen angewendet werden. Dazu wurden Experimente mit der bereits beschriebenen Vorpolymerisation und verschiedenen DMPA-Konzentrationen durchgeführt. Für die Modellierungen mit PREDICI[®] wurden anschließend Messsignale bei möglichst gleichem Monomerumsatz untersucht. Abbildung 6.11 zeigt zwei Signale, die bei etwa 17.5 % Umsatz und 40 °C / 1000 bar erhalten wurden.

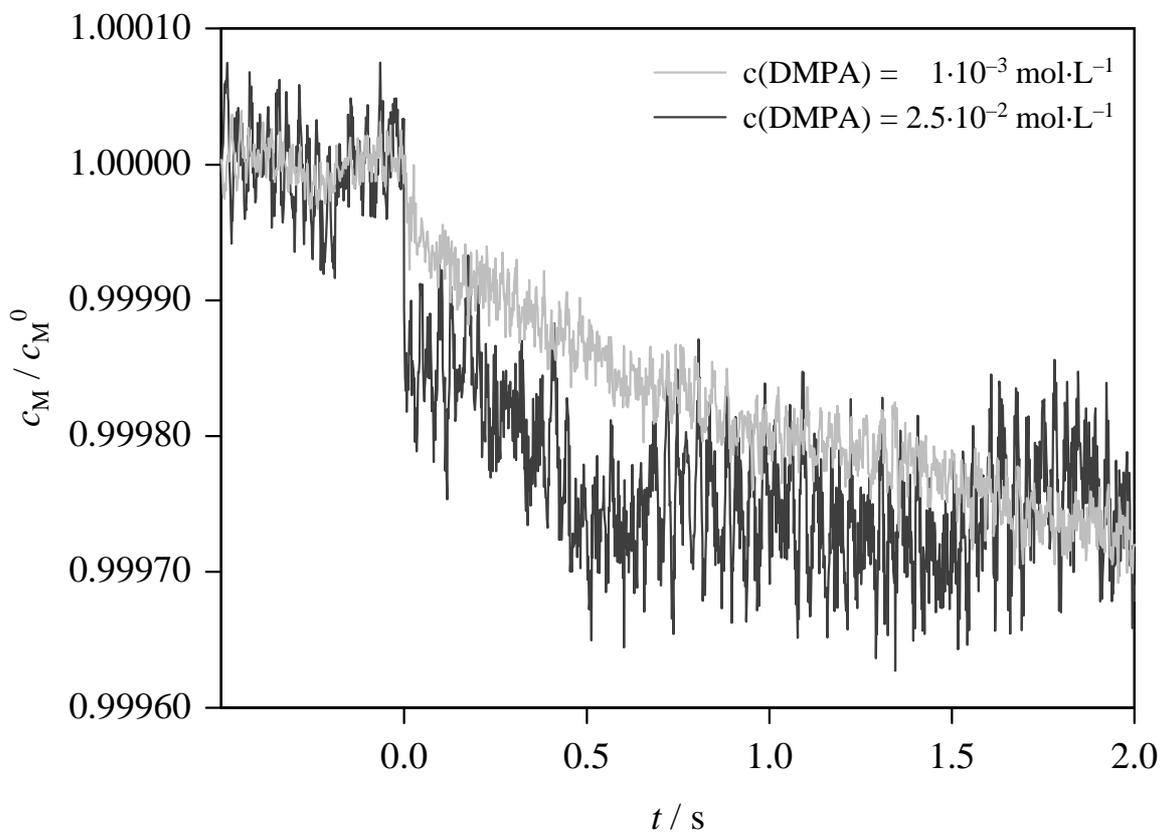


Abb. 6.11: Messsignale bei 40 °C / 1000 bar und unterschiedlicher Initiatorkonzentration (~ 17.5 % Monomerumsatz).

Eine ausführliche Beschreibung von Modellen zur Kettenlängenabhängigkeit von k_t erfolgt im Kapitel 8. Bei einem der Modelle ergibt sich ein Parameter α für das Ausmaß der Kettenlängenabhängigkeit. Kowolik [2] ermittelte für MMA bei 40 °C / 1000 bar einen Wert von $\alpha = 0.15$, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen [16, 17] ist. Diese Untersuchungen beziehen sich jedoch alle auf niedrige Monomerumsätze.

Für die in Abbildung 6.11 gezeigten Signale wurde für α ein Wert von 0.18 bestimmt. Da mit einer Umsatzabhängigkeit von α zu rechnen ist, können für das hier vorgestellte Verfahren nur Paare von Signalen bei gleichem Umsatz untersucht werden. Außerdem führt eine Variation der Initiatorkonzentration zu unterschiedlichen Molmassen der gebildeten Polymerproben und wirkt sich so auf die Viskosität der Reaktionsmischung bei der Aufnahme der folgenden Signale aus. Um solche Einflüsse bei den Untersuchungen auszuschließen und möglichst gleiche Startbedingungen zu erreichen, sollten für die Analyse nur Signale ausgewählt werden, die am Anfang einer Messreihe aufgenommen wurden.

Diese Bedingungen schränken die Anzahl der für die Analyse infrage kommenden Signale stark ein. Somit konnten im Rahmen dieser Arbeit nur sehr wenige Signalpaarungen zur Modellierung herangezogen werden. Dabei ergaben sich für ebenso viele Paarungen kreuzende Signale wie nicht kreuzende Messkurven. Von den fünf sich kreuzenden Signalpaarungen ließ sich nur für zwei zufriedenstellende Anpassungen mit PREDICI[®] durchführen. Eines dieser beiden Paare ist das in Abbildung 6.11 dargestellte. Bei dem anderen Signalpaar konnte zwar eine gute Beschreibung der Messdaten mit dem Modell erreicht werden, wobei jedoch physikalisch nicht sinnvolle Parameter erhalten wurden.

Die Durchführung von SP-PLP-Messungen bei unterschiedlicher Initiatorkonzentration mit ansonsten völlig identischen Ausgangsbedingungen ist bei höheren Monomerumsätzen äußerst schwierig. Die in diesem Kapitel beschriebene Methode zur Bestimmung der Kettenlängenabhängigkeit von k_t für MMA mit DMPA als Photoinitiator ist als nicht empfehlenswert anzusehen. In Kapitel 8 wird eine alternative Prozedur vorgestellt, mit der die hier aufgetretenen Schwierigkeiten durch die Verwendung eines anderen Photoinitiators und die Anpassung einzelner Messsignale überwunden werden können. Auch bei den in Kapitel 8 dargestellten Untersuchungen wurde eine thermische Vorpolymerisation durchgeführt. Die Wahl des Photoinitiators hat keinen Einfluss auf die Homogenität der Reaktionsmischung, so dass ähnliche maximale Monomerumsätze erreicht wurden.

Die Untersuchungen in diesem Kapitel haben gezeigt, dass mit dem Hinzufügen einer Vorpolymerisation SP-PLP-Messungen reproduzierbar bis etwa 60 % Monomerumsatz gelingen. Dabei ist ein möglichst hoher Druck bei den SP-PLP-Experimenten günstig. Durch die Verwendung eines zusätzlichen chemischen Initiators während der Vorpolymerisation lässt sich der zugängliche Umsatzbereich nicht weiter vergrößern. Wegen der beschriebenen Nachteile der verwendeten chemischen Initiatoren ist eine rein thermische Vorpolymerisation vorzuziehen.

Die erhaltenen Ergebnisse für die Reaktionsdiffusionskonstante C_{RD} stimmen im Rahmen der Messungenauigkeit mit Literaturdaten überein. Über das Vorliegen einer Druckabhängigkeit von C_{RD} kann wegen der Unsicherheit in den Messdaten und weil nur bei einem Druck Experimente bis zu hohen Umsätzen durchgeführt werden konnten nicht entschieden werden. Durch das Hinzufügen eines Kettenübertragungsagens und der damit verbundenen Verringerung der Polymermolmasse kann die Viskosität der Reaktionsmischung deutlich gesenkt werden. Bei MMA-Homopolymerisation führt das zu einem Ausbleiben des Geleffekts und einem k_t auf konstant hohem Niveau.

Eine Bestimmung der Kettenlängenabhängigkeit von k_t bei höheren Monomerumsätzen aus Messungen mit DMPA als Photoinitiator gelang nicht. Der Grund dafür lag in der großen Schwierigkeit, bei höheren Umsätzen Experimente unter bis auf die Initiatorkonzentration identischen Bedingungen durchzuführen.

6.6 Literatur Kapitel 6

- [1] T. Junkers, *Diplomarbeit*, Göttingen 2002.
- [2] C. Kowollik, *Dissertation*, Göttingen 1999.
- [3] S. Beuermann, *mündliche Mitteilung*, 2002.
- [4] M. Buback, B. Huckestein, G. T. Russell, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 539.
- [5] M. Buback, M. Busch, C. Kowollik, *Macromol. Theory Simul.* **2000**, *9*, 442.
- [6] M. Buback, C. Kowollik, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3211.
- [7] M. Buback, D. Nelke, H.-P. Vögele, *in Vorbereitung zur Veröffentlichung*.
- [8] S. Beuermann, *Dissertation*, Göttingen 1993.
- [9] M. Buback, B. Degener, *Macromol. Chem.* **1993**, *194*, 2875.
- [10] A. Gridnev, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **2000**, *38*, 1753.
- [11] J. P. A. Heuts, D. Kukulj, D. J. Foster, T. P. Davis, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2894.
- [12] R. A. Hutchinson, D. A. Paquet, J. H. McMinn, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5655.
- [13] V. El Rezzi, *Dissertation*, Göttingen 2001.
- [14] H. Fischer, R. Baer, R. Hany, I. Verhoolen, M. Walbiner, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1990**, *2*, 787.
- [15] P. Vana, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 675.
- [16] H. K. Mahabadi, *Macromolecules* **1985**, *18*, 1319.
- [17] O. F. Olaj, P. Vana, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 433 und 533.

7 COPOLYMERISATIONEN

In diesem Kapitel werden die Copolymerisationen der Methacrylat–Acrylat-Systeme Dodecylmethacrylat–Methylacrylat (DMA–MA) und Methylmethacrylat–Dodecylacrylat (MMA–DA) vorgestellt. Die Veränderung der Zusammensetzung der Monomermischung mit dem Umsatz und die Auswirkungen auf Wachstums- und Terminierungskinetik soll gezeigt werden. Es folgt eine Darstellung der Ergebnisse für k_t sowie die Beschreibung eines Terminierungsmodells und seine Anwendung bei den betrachteten Systemen. Dabei wird von einem kettenlängenunabhängigen k_t ausgegangen.

7.1 Bestimmung von k_t aus SP-PLP-Experimenten

Wie bereits in Kapitel 3 beschrieben, sind aus den SP-PLP-Experimenten bei Annahme einer idealen Polymerisationskinetik zunächst die gekoppelten Parameter k_t/k_p zugänglich. Sie ergeben sich aus einer Anpassung von Gleichung 3.6 an die zeitaufgelöst gemessene Abnahme der Monomerkonzentration nach einem einzelnen Laserpuls. Durch Kombination mit einem unabhängig bestimmten k_p (aus PLP-SEC) lässt sich der (über alle Kettenlängen gemittelte) Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient k_t berechnen. Diese Methode zur Bestimmung von k_t wurde für zahlreiche Homopolymerisationen durchgeführt [1, 2, 3, 4, 5].

Für Copolymerisationen sind in der Regel die Absorptionsmaxima im NIR-Spektrum sowie die Molarabsorptivitäten B der beiden Monomere leicht verschieden. Kowollik hat gezeigt, dass trotzdem auch für Copolymerisationen entsprechende SP-PLP-Messungen durchgeführt und mit nur geringem Fehler ausgewertet werden können [6].

So lassen sich für Copolymerisationen nicht nur die Reaktionsbedingungen wie Druck und Temperatur variieren, sondern auch die Zusammensetzung der Comonomer-Mischung. Damit können weitere Erkenntnisse über den Terminierungsmechanismus gewonnen werden. Abbildung 7.1 zeigt Copolymerisationen von MMA–DA bei 40 °C / 1000 bar und verschiedenen Mischungsverhältnissen [7], wobei f_{MMA}^0 der Molenbruch von MMA zu Beginn der Polymerisation ist. Aufgetragen sind die gekoppelten Parameter k_t/k_p bis zu hohen Monomerumsätzen.

Bei niedrigen Umsätzen übertrifft k_t/k_p für MMA um mehr als zwei Größenordnungen den entsprechenden Wert für DA. Das hohe k_t/k_p für MMA liegt sowohl an dem vergleichsweise großen k_t als auch an dem kleinen k_p und führt zu dem in Kapitel 6 ausführlich beschriebenen

schlechten Signal-Rausch-Verhältnis. Für die hier diskutierten Copolymerisationen sind die Wachstums- und Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten der entsprechenden Homopolymerisationen bei 40 °C / 1000 bar in Abbildung 6.1 (Seite 36) eingetragen.

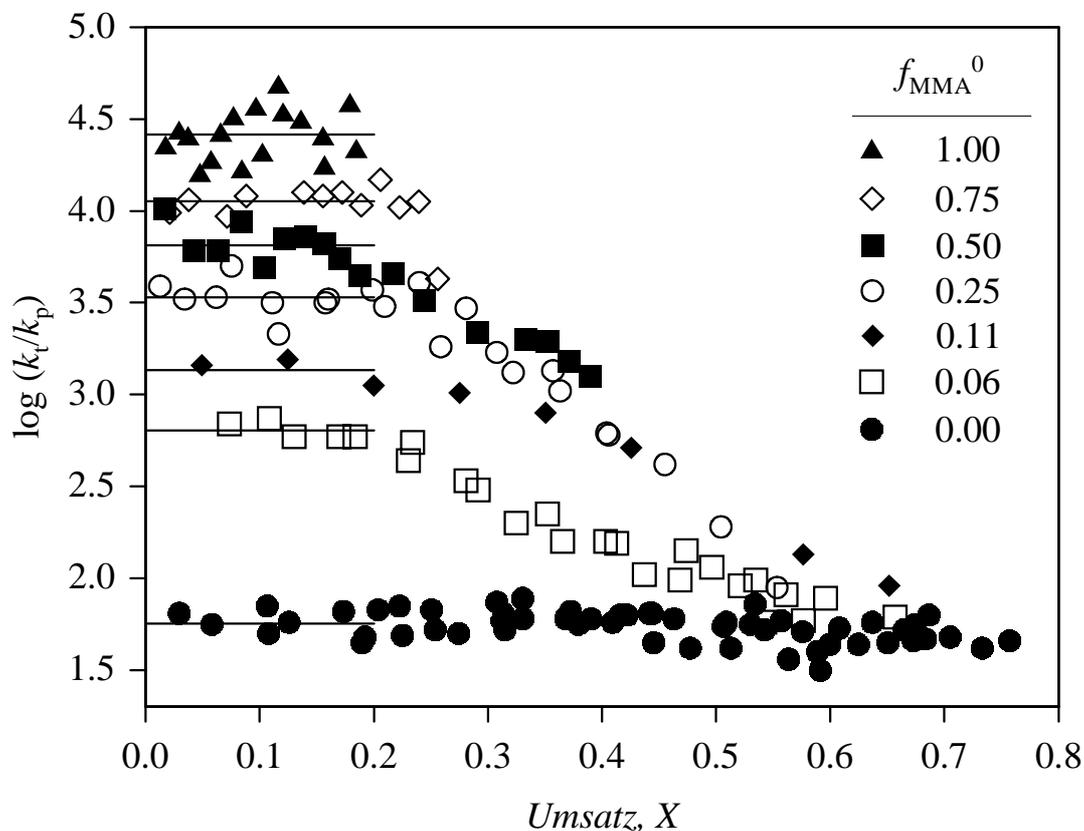


Abb. 7.1: $\log(k_t/k_p)$ für MMA–DA Copolymerisationen bei 40 °C / 1000 bar als Funktion des Monomerumsatzes X . Mit f_{MMA}^0 ist der Molenbruch von MMA in der Comonomer Mischung bezeichnet.

Das ungünstige Verhältnis von k_t zu k_p im Falle von MMA erklärt auch die große Streuung der als Dreiecke dargestellten Messwerte. Die Daten für reines MMA für Umsätze größer 20 % stammen aus Experimenten mit Vorpolymerisationen (siehe Kapitel 6). Für alle in der Abbildung gezeigten Copolymerisationen ergibt sich bei niedrigen Umsätzen ein Plateaubereich mit nahezu konstanten k_t/k_p .

Da das chemisch kontrollierte k_p umsatzunabhängig sein sollte, ändert sich in diesem Anfangsbereich offensichtlich auch das diffusionskontrollierte k_t nur wenig. Der Plateaubereich ist sehr ausgedehnt für DA und eher schmal für MMA und Systeme mit hohem Anteil von MMA. Ähnliche Unterschiede im Plateauwert von k_t/k_p wurden auch für das

System MA–DA gefunden, wobei die Breite des Plateaus ebenfalls mit zunehmendem DA Gehalt ansteigt [8].

Bei höheren Umsätzen sind die Werte für k_t/k_p im Gegensatz zum Anfangsbereich unabhängig von der Ausgangszusammensetzung der Monomermischung sehr ähnlich. Das deutet bei unterschiedlichem Umsatz auf verschiedene Arten der Diffusionskontrolle für k_t hin. Bei niedrigen Umsätzen wird davon ausgegangen, dass die Diffusion einzelner Segmente des Makroradikalknäuels die Terminierungsgeschwindigkeit bestimmt [9]. Wie in Kapitel 3 bereits beschrieben, wird für MMA bei höheren Umsätzen von einer Kontrolle durch Reaktionsdiffusion ausgegangen [10]. Für DA ist k_t/k_p (und damit auch k_t) innerhalb der Messgenauigkeit über den gesamten Umsatzbereich konstant. Es ist nicht möglich zu entscheiden, ob bei DA überall Segmentdiffusionskontrolle vorliegt oder ob bei den hohen Umsätzen die Reaktionsdiffusion wichtig wird.

In diesem Kapitel soll nur der Plateaubereich der Copolymerisationen diskutiert werden. In der Abbildung 6.1 stellen die horizontalen Linien jeweils den Mittelwert für k_t/k_p bis 20 % Umsatz dar.

Entsprechende Messungen für das System DMA–MA mit $f_{\text{DMA}}^0 = 1.0, 0.75, 0.25, 0.05$ und 0.0 wurden ebenfalls bei $40\text{ °C} / 1000\text{ bar}$ durchgeführt. Die k_t/k_p Werte zeigen ein ähnliches Bild wie für MMA–DA, wobei k_t/k_p von MA deutlich größer als bei DMA ist. Mit zunehmendem DMA Gehalt verbreitert sich der Plateaubereich bis zu 60 % Umsatz bei reinem DMA.

Zu beiden hier besprochenen Systemen stehen k_p Daten bei den gleichen Messbedingungen von Buback et. al [11] zur Verfügung, von denen die für DMA–MA in Abbildung 7.2 dargestellt sind.

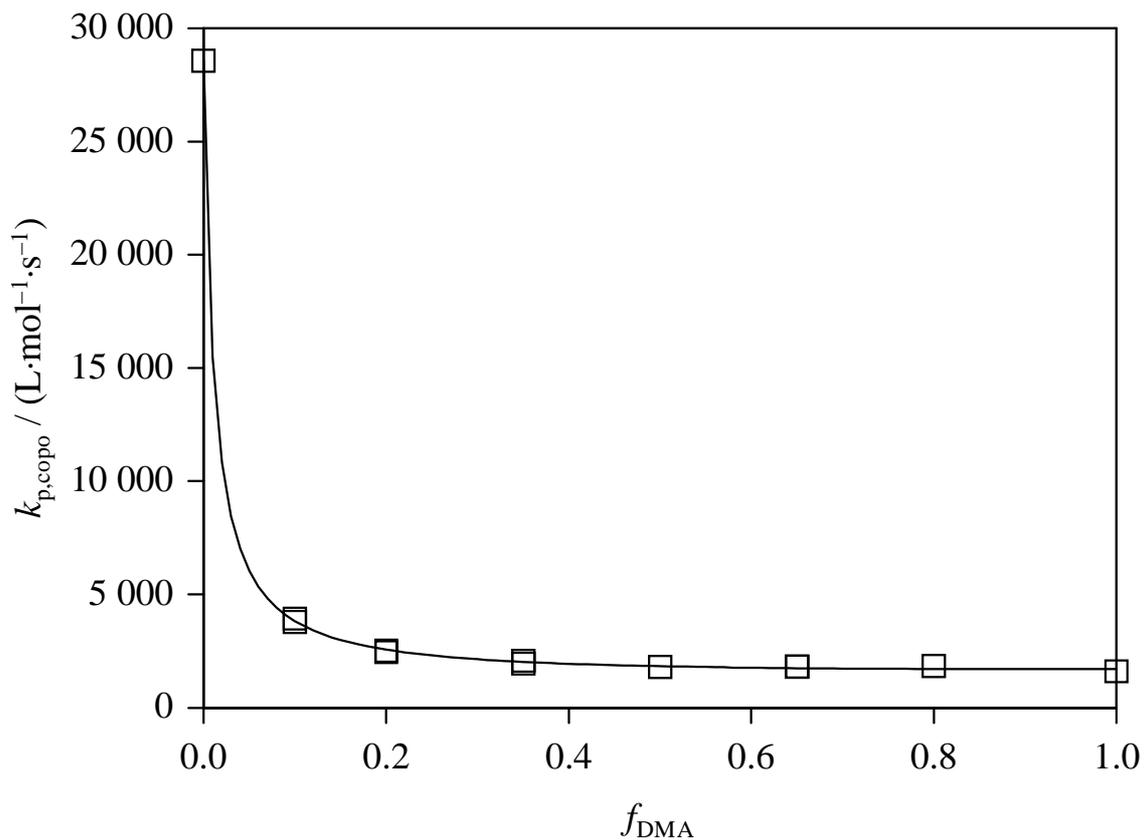


Abb. 7.2: Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient k_p für die DMA–MA Copolymerisation bei 40 °C / 1000 als Funktion des Molenbruchs von DMA in der Comonomer Mischung, f_{DMA} .

Die Daten zeigen, dass k_p für MA um mehr als eine Größenordnung über dem Wert für DMA liegt. Im Bereich zwischen $f_{\text{DMA}} = 0$ und 0.2 fällt k_p mit zunehmendem Anteil an DMA sehr stark ab und bleibt dann nahezu konstant. Gerade in diesem Bereich ist also k_p sehr empfindlich gegenüber kleinen Änderungen der Monomermischung. Da aber k_p direkt in die Berechnung von k_t eingeht, ist die Kenntnis der Molenbrüche der Monomere für jeden Messwert – auch bei höheren Umsätzen – notwendig.

Für Methacrylat–Acrylat Copolymerisationen ist jedoch bekannt, dass das Methacrylat im Allgemeinen bevorzugt in das Polymer eingebaut wird. In Abbildung 7.3 ist für vier Copolymerisationen bei niedrigen Umsätzen der Molenbruch des Methacrylats im Copolymer $F_{\text{Methacrylat}}$ gegen den Molenbruch im Monomerfeed $f_{\text{Methacrylat}}$ aufgetragen [11, 12].

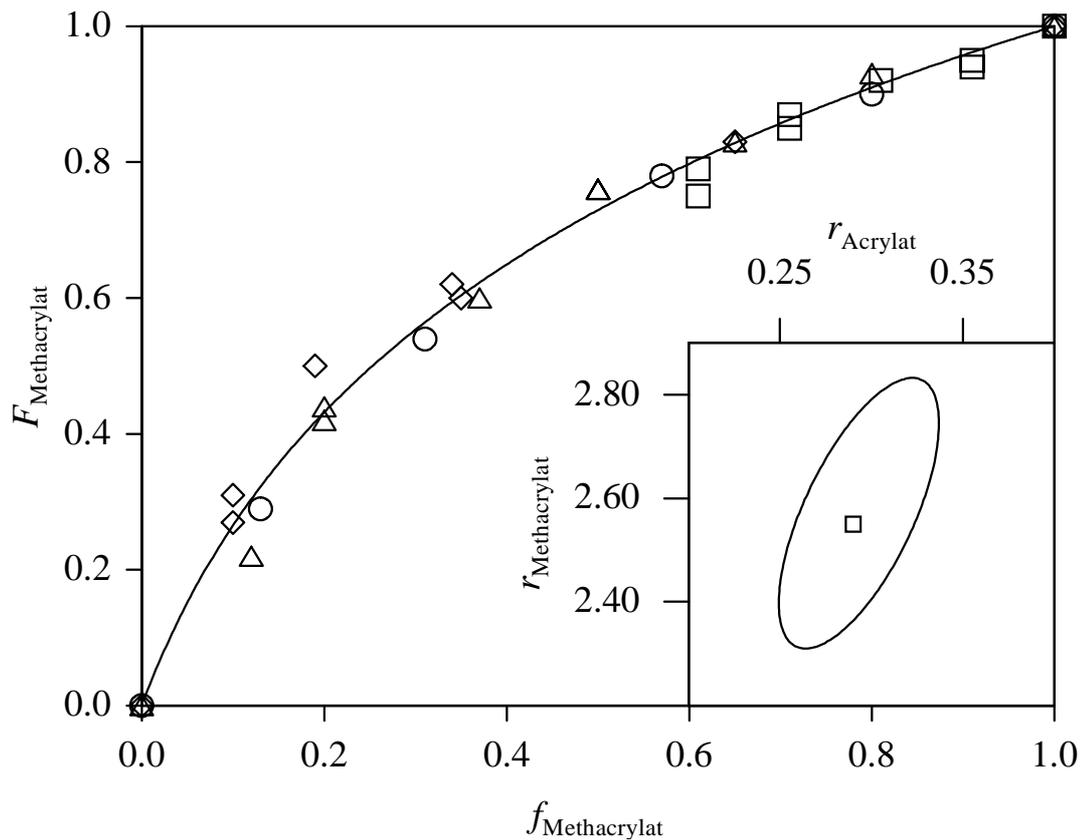


Abb. 7.3: Lewis-Mayo Auftragung für einige Copolymerisations-Systeme: MMA–BA (Kreise), DMA–MA (Rauten), MMA–DA (Dreiecke) und DMA–MA (Quadrate). Die durchgezogene Linie zeigt eine gemeinsame Anpassung der Lewis-Mayo Gleichung 7.1 an alle Datensätze. Alle Daten wurden bei 40 °C / 1000 bar gemessen, bis auf MMA–BA (50 °C / 1 bar).

Auch für die in der Abbildung gezeigten Systeme, inklusive DMA–MA und MMA–DA, kann ein erhöhter Anteil Methacrylat im Polymer gegenüber dem Monomergemisch nachgewiesen werden [11, 12]. Die Linie stellt eine Anpassung der Lewis-Mayo Gleichung (7.1) [13] an die Messdaten dar.

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{dc_{M1}}{dc_{M2}} = \frac{f_1 \cdot (r_1 \cdot f_1 + f_2)}{f_2 \cdot (r_2 \cdot f_2 + f_1)} \quad \text{bzw.} \quad F_1 = \frac{r_1 \cdot f_1^2 + f_1 \cdot f_2}{r_1 \cdot f_1^2 + 2 \cdot f_1 \cdot f_2 + r_2 \cdot f_2^2} \quad (7.1)$$

mit den Copolymerisationsparametern:

$$r_i = \frac{k_{pii}}{k_{pij}}$$

Dabei ist folgendes kinetisches Schema zugrunde gelegt:



Es wird also nur der Einfluss der letzten Monomereinheit der wachsenden Kette auf die Kinetik berücksichtigt („terminal model“) [14].

Beim Fit von Gleichung 7.1 ergeben sich die Parameter r_1 und r_2 (in diesem Fall $r_{\text{Methacrylat}}$ und r_{Acrylat}). Die Daten aus Abbildung 7.3 von allen vier Systemen lassen sich gut mit einem Satz an Copolymerisationsparametern anpassen, wobei $r_{\text{Methacrylat}} = 2.55$ und $r_{\text{Acrylat}} = 0.29$ erhalten wird. Diese Werte sind mit einer berechneten 95 % Konfidenzellipse ebenfalls in 7.3 dargestellt. Die genaue Art des Monomers scheint keinen Einfluss auf die $F_{\text{Methacrylat}} - f_{\text{Methacrylat}}$ Korrelation zu haben. Ebenso sind die Reaktionsbedingungen für den Zusammenhang von Copolymerzusammensetzung und Monomermischung nicht entscheidend, wie sich aus dem Vergleich der MMA–BA Daten (50 °C / 1 bar) mit den anderen Systemen (40 °C / 1000 bar) zeigt. Über den gesamten Bereich der Zusammensetzungen liegt $F_{\text{Methacrylat}}$ deutlich über $f_{\text{Methacrylat}}$. Der Grund für diese Bevorzugung liegt wahrscheinlich in der größeren Stabilität von Radikalen, die nach Addition von einer Methacrylat Einheit an die wachsende Kette entstehen. Die α -Methyl Gruppe des Methacrylats stabilisiert das Radikal durch eine Erhöhung der Elektronendichte.

Durch die bevorzugte Reaktion der wachsenden Ketten mit dem Methacrylat verarmt die Monomermischung an dieser Komponente zu höheren Umsätzen hin. Die aktuellen Werte von $f_{\text{Methacrylat}}$ unterscheiden sich so immer mehr von dem Molenbruch zu Beginn, $f_{\text{Methacrylat}}^0$. Um jedoch für die Auswertung der SP-PLP-Messungen ein korrektes k_p aus den in Abbildung 7.2 dargestellten Daten zu ermitteln, muss die aktuelle Zusammensetzung bekannt sein. Über die integrierte Form der Lewis-Mayo Gleichung (7.1), die Meyer-Lowry Gleichung [15], lässt sich die momentane Zusammensetzung für Untersuchungen bei höheren Umsätzen abschätzen. Für die Copolymerisationen von MMA–DA aus Abbildung 7.1 ist in Abbildung 7.4 die Entwicklung des aktuellen Molenbruchs von MMA, f_{MMA} , als Funktion des Monomerumsatzes gezeigt.

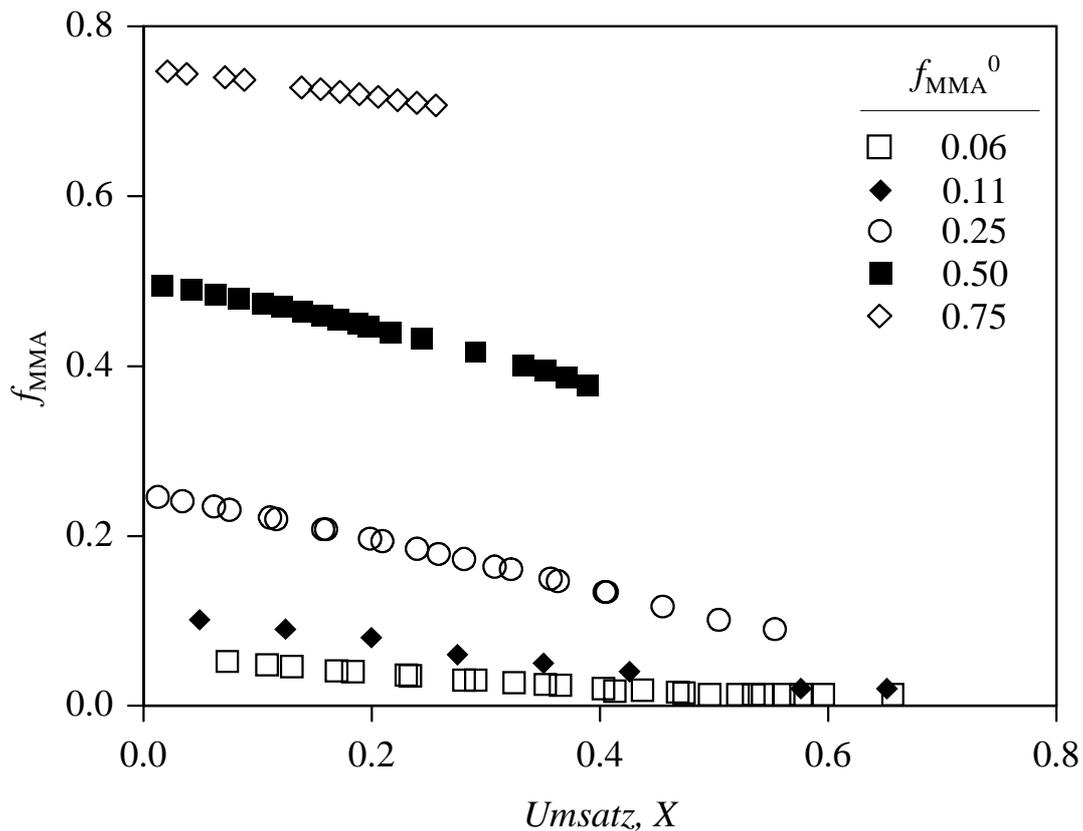


Abb. 7.4: Abgeschätzte Abnahme des MMA Molenbruchs, f_{MMA} , während der Copolymerisationen von MMA–DA. Die Anfangszusammensetzungen sind identisch mit denen der Experimente dieses Abschnitts: $f_{MMA}^0 = 0.06, 0.11, 0.25, 0.50$ und 0.75 .

Die relative Änderung von f_{MMA} ist besonders bedeutend für Mischungen mit niedrigem Anteil des Methacrylats. Die Abschätzung der aktuellen Zusammensetzung durch „terminal model“-Copolymerisationsparameter ist gerechtfertigt, da mit der Meyer-Lowry Gleichung nur die Prozedur zur Bestimmung der r_1 umgekehrt wird.

Die Daten aus Abbildung 7.4 erlauben nun für jedes SP-PLP-Signal die Ermittlung des Molenbruchs beider Monomere und damit auch eines korrekten k_p . Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass diese aufwendige Auswertung der Daten bei Methacrylat–Methacrylat oder Acrylat–Acrylat Copolymerisationen nicht betrieben werden muss, da in diesen Fällen beide Monomere mit gleicher Wahrscheinlichkeit im Copolymer zu finden sind. Solche Copolymerisationen verlaufen fast ideal [8].

7.2 Ergebnisse und Modellierungen

Die aus dem SP-PLP-Experiment erhaltenen Ergebnisse für k_t/k_p lassen sich in ein (über alle Kettenlängen gemitteltes) k_t umrechnen und dem dazugehörigen Molenbruch $f_{\text{Methacrylat}}$ zuordnen. Die so erhaltenen k_t Werte für die Plateaubereiche bis zu 20 % Monomerumsatz der Systeme DMA–MA und MMA–DA werden in den Abbildungen 7.5 und 7.6 gezeigt.

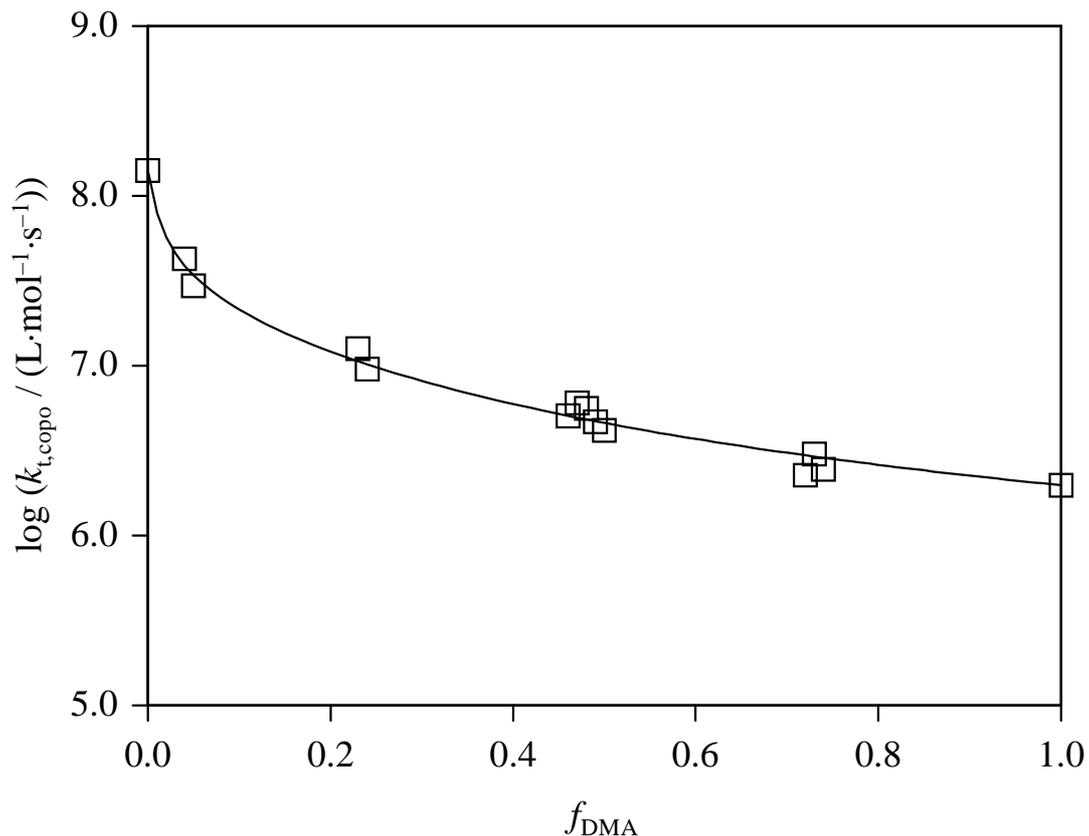


Abb. 7.5: (Mittlere) Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten für den Plateaubereich der DMA–MA Copolymerisationen bei 40 °C / 1000 bar aufgetragen gegen den aktuellen DMA-Molenbruch. Die durchgezogene Linie zeigt einen Fit mit dem unten beschriebenen „penultimate model“ für k_t (Gleichung 7.8).

In beiden Fällen werden Ansammlungen von Messpunkten erhalten, da sich in Abhängigkeit vom Umsatz bei gleicher Ausgangszusammensetzung $f_{\text{Methacrylat}}^0$ unterschiedliche aktuelle Molenbrüche $f_{\text{Methacrylat}}$ ergeben. Die Korrelationen von $\log k_t$ gegen f zeigen für beide Copolymerisationen einen gekrümmten Verlauf im Gegensatz zum linearen Zusammenhang beim Acrylat–Acrylat System MA–DA [8] oder bei den Methacrylat–Methacrylat Systemen BMA–MMA [16] und DMA–MMA [16]. Ein linearer Verlauf wurde auch im Falle von

DMA–DA erhalten [8] wobei hier die k_t -Werte der entsprechenden Homopolymerisationen ohnehin gleich sind.

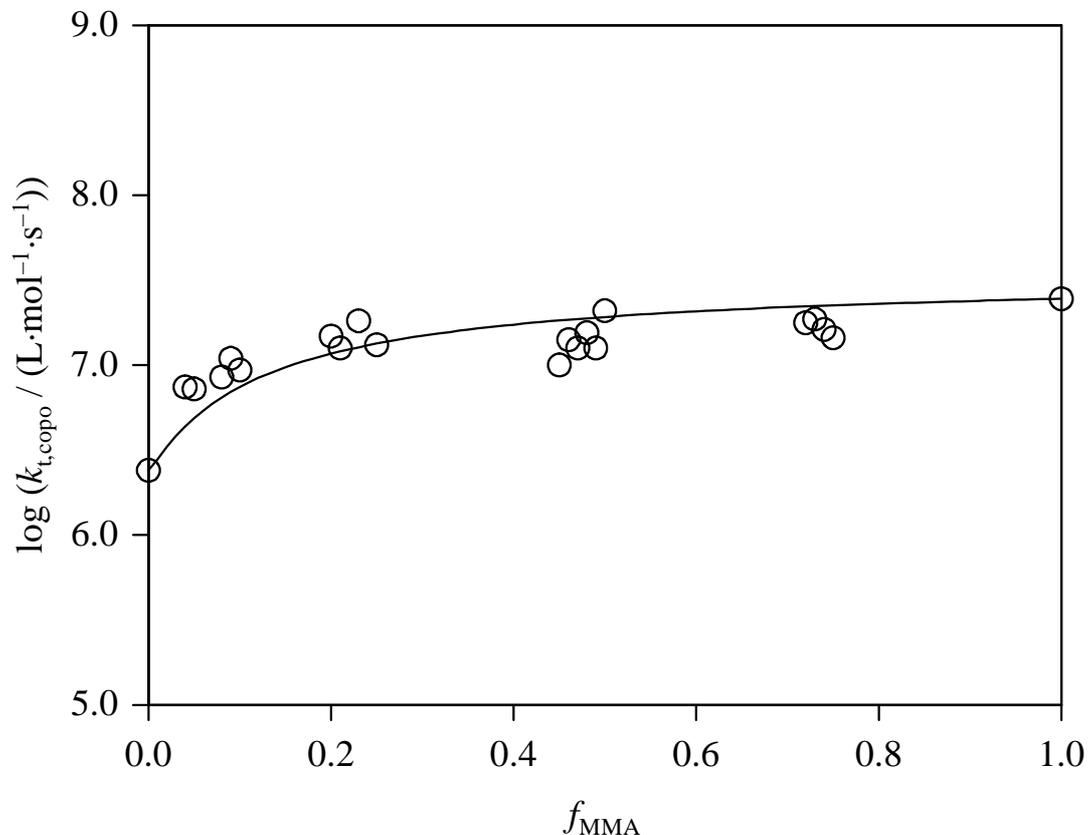


Abb. 7.6: (Mittlere) Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten für den Plateaubereich der MMA–DA Copolymerisationen bei 40 °C / 1000 bar aufgetragen gegen den aktuellen MMA Molenbruch. Die durchgezogene Linie zeigt einen Fit mit dem unten beschriebenen „penultimate model“ für k_t (Gleichung 7.8).

Trotz des Unterschiedes in der Korrelation zwischen $\log k_t$ und f , gekrümmt oder linear, lassen sich die Daten für alle erwähnten Systeme, die hier betrachteten DMA–MA und MMA–DA eingeschlossen, mit demselben Terminierungsmodell beschreiben. Die Anpassungen sind in den Abbildungen 7.5 und 7.6 als durchgezogene Linien veranschaulicht. In Anbetracht der Unsicherheit der Bestimmung des direkt in k_t eingehenden k_p , besonders bei niedrigem $f_{\text{Methacrylat}}$, ist die Güte der Anpassung durchaus zufriedenstellend, wobei die Daten für MMA–DA etwas schlechter beschrieben werden. Bei dem hier verwendeten Modell werden neben den letzten („terminal“) auch die vorletzten („penultimate“) Monomereinheiten der terminierenden Ketten berücksichtigt. Dieses Modell, das auf Russo und Munari [17, 18] zurückgeht, wurde von Fukuda et. al [19] weiterentwickelt und von Buback et. al [8] bei

MA–DA und DMA–DA Copolymerisationen angewendet. Die wichtigen Gleichungen werden hier kurz aufgeführt. Ganz allgemein ergibt sich unter Betrachtung eines „penultimate“ Modells der folgende Ausdruck für den Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten der Copolymerisation, $k_{t,copo}$:

$$k_{t,copo} = \sum_{l=1}^2 \sum_{k=li=1}^2 \sum_{j=1}^2 P_{ij} \cdot P_{kl} \cdot k_{t,ij,kl} \quad (7.2)$$

Hier sind P_{ij} und P_{kl} die Populationen der Radikale mit den letzten Monomereinheiten j und l und den vorletzten Einheiten i und k . Bei gegebenem Molenbruch eines Monomers werden diese Populationen aus den Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten für die Homopolymerisation k_{ii} , den Copolymerisationsparametern („terminal“ und „penultimate“) r_i und r_{ii} , den („penultimate“) Radikal-Copolymerisationsparametern $s_i = k_{pjii}/k_{piii}$ sowie den Populationen nach dem „terminal model“ P_i und P_j entsprechend den Gleichungen 7.3 und 7.4 abgeschätzt [20]:

$$P_1 = 1 - P_2 = \frac{\overline{r_1 \cdot f_1}}{\frac{r_1 \cdot f_1}{k_{11}} + \frac{r_2 \cdot f_2}{k_{22}}} \quad (7.3)$$

$$P_{11} = P_1 - P_{21} = \frac{r_{11} \cdot f_1 \cdot P_1}{r_{11} \cdot f_1 + \frac{f_2}{s_1}} \quad (7.4)$$

Der Querstrich über einigen Größen in 7.3 bedeutet, dass diese Variablen wiederum von der Mischungszusammensetzung abhängen. Sie lassen sich wie folgt berechnen [21]:

$$\overline{r_i} = r_{ji} \cdot \frac{r_{ii} \cdot f_i + f_j}{r_{ji} \cdot f_i + f_j} \quad (7.5)$$

$$\overline{k_{pii}} = k_{piii} \cdot \frac{r_{ii} \cdot f_i + f_j}{r_{ii} \cdot f_i + f_j / s_i} \quad (7.6)$$

Aus der Gleichung 7.2 ergeben sich insgesamt zehn „penultimate“ Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{t,ij,kl}$. Um diese große Anzahl zu reduzieren, werden die sogenannten „unlike“-Terminierungen $k_{t,ij,kl}$ (mit $ij \neq kl$) durch eine geometrische Mittelung der „like“-Terminierungen $k_{t,ij,ij}$ und $k_{t,kl,kl}$ angenähert [8,19]:

$$k_{t,ij,kl} = (k_{t,ij,ij} \cdot k_{t,kl,kl})^{0.5} \quad (7.7)$$

Einsetzen von 7.7 in 7.2 ergibt schließlich:

$$k_{t,copo}^{0.5} = k_{t,11,11}^{0.5} \cdot P_{11} + k_{t,21,21}^{0.5} \cdot P_{21} + k_{t,12,12}^{0.5} \cdot P_{12} + k_{t,22,22}^{0.5} \cdot P_{22} \quad (7.8)$$

wobei $k_{t,11,11}$ und $k_{t,22,22}$ die Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten für die entsprechenden Homopolymerisationen sind. Dieses Modell wurde neben den schon erwähnten Systemen MA–DA [8] und DMA–DA [8] bereits für andere Copolymerisationen wie Styrol–Diethylfumarat [22] erfolgreich angewendet.

In einigen Fällen hat sich gezeigt, dass bei der Anpassung von Gleichung 7.8 an die Messdaten $k_{t,21,21} = k_{t,12,12}$ resultiert. Für die Fits aus den Abbildungen 7.5 und 7.6 wurde angenommen, dass dies auch hier gilt. Die Populationen der „penultimate“ Radikale P_{ij} lassen sich mit den Gleichungen 7.3 und 7.4 bestimmen. Dabei wurden die Copolymerisationsparameter $r_{\text{Methacrylat}} = 2.55$ und $r_{\text{Acrylat}} = 0.29$ benutzt, die gemäß der Diskussion zu Abbildung 7.3 für viele Methacrylat–Acrylat Systeme gültig sind. Die Radikal-Copolymerisationsparameter wurden mit $s_{\text{Methacrylat}} = 2$ und $s_{\text{Acrylat}} = 0.5$ abgeschätzt, was nahe den für MMA–BA bestimmten Werten ist [12].

Es ergibt sich $k_{t,21,21} = k_{t,12,12} = 3.08 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für DMA–MA und $2.55 \cdot 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für MMA–DA. Für beide Copolymerisationen liegen diese „like“-Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten der Radikale mit unterschiedlicher letzter und vorletzter Monomereinheit wie erwartet zwischen den entsprechenden Koeffizienten für die Homopolymerisationen $k_{t,11,11}$ und $k_{t,22,22}$. Die Fitprozedur lässt sich auch ohne die Einschränkung $k_{t,21,21} = k_{t,12,12}$ durchführen und bringt noch etwas bessere Anpassungen an die Messdaten. Dabei resultieren jedoch Werte für die „like“-Koeffizienten, die sich nicht mehr zwischen den $k_{t,11,11}$ und $k_{t,22,22}$ befinden. Ein solches Ergebnis erscheint physikalisch nicht sinnvoll.

Zusammenfassend ergibt sich also, dass bei Methacrylat–Acrylat-Copolymerisationen mit einer Abhängigkeit der Zusammensetzung der Monomermischung vom Umsatz zu rechnen ist. Daraus resultiert auch eine Abhängigkeit von k_p vom Monomerumsatz, was bei der Bestimmung von k_t aus SP-PLP-Messungen berücksichtigt werden muss. Die Beschreibung des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten für Copolymerisationen gelingt dann bei sehr verschiedenen Systemen mit demselben „penultimate“ Modell.

7.3 Literatur Kapitel 7

- [1] M. Buback, H. Hippler, J. Schweer, H.-P. Vögele, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1986**, 7, 261.
- [2] B. Degener, *Dissertation*, Göttingen 1992.
- [3] C. Kurz, *Dissertation*, Göttingen 1995.
- [4] M. Buback, C. Kowollik, *Macromolecules* **1998**, 31, 3221.
- [5] M. Buback, C. Kowollik, C. H. Kurz, A. Wahl, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 464.
- [6] C. Kowollik, *Dissertation*, Göttingen 1999.
- [7] M. Buback, A. Feldermann, *Aust. J. Chem.* **2002**, 55, 475.
- [8] M. Buback, C. Kowollik, *Macromolecules* **1999**, 32, 1445.
- [9] S. W. Benson, A. M. North, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 935.
- [10] G. V. Schulz, *Z. Phys. Chem. (München)* **1956**, 8, 290.
- [11] M. Buback, A. Feldermann, C. Barner-Kowollik, I. Lací k, *Macromolecules* **2001**, 34, 5439.
- [12] R. A. Hutchinson, J. H. McMinn, D. A. Paquet Jr., S. Beuermann, C. Jackson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1103.
- [13] F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 66, 1944.
- [14] E. Merz, T. Alfrey, G. Goldfinger, *J. Polym. Sci.* **1946**, 1, 75.
- [15] G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3rd edition, Wiley, New York, 1991.
- [16] K. F. O'Driscoll, K. Ito, *J. Polym. Sci.* **1979**, 17, 3913.
- [17] S. Russo, S. Munari, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1968**, 2, 1321.
- [18] G. Bonta, B. M. Gallo, S. Russo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1975**, 71, 1721.
- [19] T. Fukuda, N. Ide, Y.-D. Ma, *Macromol. Symp.* **1996**, 111, 305.
- [20] T. Fukuda, K. Kubo, Y.-D. Ma, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, 17, 875.
- [21] T. Fukuda, Y.-D. Ma, H. Inagaki, *Macromolecules* **1985**, 18, 17.
- [22] Y.-D. Ma, K.-S. Sung, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules* **2001**, 34, 4749.

8 KETTENLÄNGENABHÄNGIGKEIT VON k_t

Bei der SP-PLP-Technik wird eine schmale Größenverteilung der Radikale erreicht, wobei die Kettenlänge linear mit der Zeit nach dem Laserpuls (bei $t = 0$) zunimmt. Diese Besonderheit erlaubt die Bestimmung der Kettenlängenabhängigkeit der Terminierungsreaktion. Allerdings ist die enge Poisson-Verteilung auf die frühen Aufnahmezeiten, in denen eine Verbreiterung durch Transfer zum Monomer oder Polymer noch nicht wesentlich auftritt, begrenzt. In diesem Kapitel werden Details zur Auswertung von SP-PLP-Signalen bezüglich einer Kettenlängenabhängigkeit von k_t dargestellt und die erhaltenen Ergebnisse diskutiert. Dabei soll zunächst der bei diesem SP-PLP-Experimenten verwendete Photoinitiator vorgestellt werden.

8.1 Auswahl des Photoinitiators

Neben der Beschränkung auf kurze Analysezeiträume zeichnet sich ein optimales SP-PLP-Experiment durch die Verwendung eines Photoinitiators aus, bei dem beide Radikalfragmente mit der gleichen Effektivität und Geschwindigkeit durch Reaktion mit dem Monomer eine wachsende Kette starten. Wie bereits in Kapitel 6 erwähnt, erfüllt der bei den in den Kapiteln 6 und 7 vorgestellten Untersuchungen verwendete Photoinitiator DMPA diese Voraussetzungen nicht. Während eines der Radikalfragmente sehr effizient an Monomermoleküle addiert, nimmt das andere Fragment nur an Terminierungsreaktionen teil und wirkt wie ein Inhibitor [1, 2]. Diese Nichtidealität von DMPA lässt sich, wie in Kapitel 6 beschrieben, allerdings auch für eine Bestimmung der Kettenlängenabhängigkeit von k_t ausnutzen [3]. Es kann es bei diesem Verfahren jedoch zu einigen Schwierigkeiten kommen. So muss eine recht große Anzahl an Parametern angepasst oder abgeschätzt werden. Zudem ist die Messung von mehreren Signalen unter - mit Ausnahme der DMPA-Konzentration - gleichen experimentellen Bedingungen schwierig, besonders bei mittleren und höheren Monomerumsätzen. Aus diesen Gründen ist es wünschenswert, bei den Untersuchungen einen Photoinitiator zu verwenden, der in zwei Radikale von gleicher und hoher Aktivität bezüglich der Addition an Monomeres zerfällt, und die Kettenlängenabhängigkeit direkt aus jedem einzelnen Signal zu bestimmen. Vor der Vorstellung eines solchen Initiators sollte allerdings noch erwähnt werden, dass die Inhibierung durch das Radikalfragment vom Methoxy-Typ (siehe Abbildung 6.9, Seite 49) des DMPA die Bestimmung von k_t bei niedrigen Initiatorkonzentrationen nur geringfügig beeinflusst. Die in den Kapiteln 6 und 7 vorgestellten

Ergebnisse wurden unter solchen Bedingungen erhalten. Das dort gezeigte k_t aus Experimenten mit niedriger Initiatorkonzentration kann als über alle Kettenlängen gemittelter Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient angesehen werden.

Neben dem Zerfall in zwei aktive Spezies gibt es noch weitere Anforderungen an einen optimalen Photoinitiator für SP-PLP-Experimente. Dazu gehört eine kurze Lebensdauer im angeregten Zustand, eine gute Löslichkeit in den gängigen Monomeren und ein großer Absorptionskoeffizient für Laserlicht der verwendeten Wellenlänge. Bei Untersuchungen mit verschiedenen Photoinitiatoren fand Külpmann, dass MMMP (α -Methyl-4-(methylmercapto)- α -morpholinopropiophenon) schnell in zwei nahezu gleich reaktive Radikale zerfällt [4]. Das Zerfallsschema dieses Photoinitiators ist in Abbildung 8.1 gezeichnet.

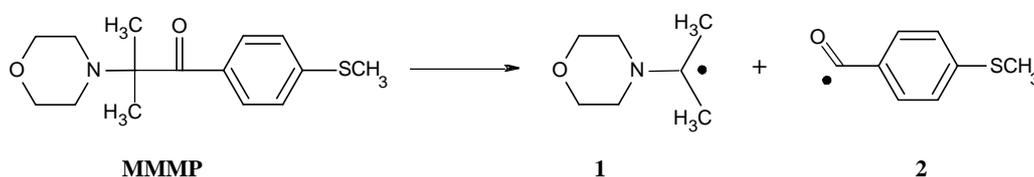


Abb. 8.1: Zerfallsschema des Photoinitiators MMMP (α -Methyl-4-(methylmercapto)- α -morpholinopropiophenon).

Als Beleg für die Idealität von MMMP dienen zum einen Endgruppenanalysen von Polymerproben, die mit diesem Initiator hergestellt wurden [5]. Dabei hat sich gezeigt, dass beide entstehenden Radikale mit nahezu gleicher Häufigkeit im Polymer zu finden sind. Deshalb ist von einer sehr ähnlichen Reaktivität der Fragmente **1** und **2** (vgl. Abbildung 8.1) auszugehen.

Zum anderen können Experimente mit verschiedenen Startkonzentrationen analog zu denen aus Abbildung 6.10 (Seite 50) durchgeführt werden. In Abbildung 8.2 sind entsprechende Signale von Külpmann [4] für MA-Homopolymerisationen bei 40 °C / 2000 bar initiiert mit MMMP gezeigt. Die Messkurven für verschiedene Radikalkonzentrationen kreuzen sich im Gegensatz zu den Untersuchungen mit DMPA (vgl. Abbildung 6.10, Seite 50) nicht. Die Auswertung nach idealer Polymerisationskinetik (Gleichung 3.6, als durchgezogene Linie gezeichnet) liefert in diesem Falle bei verschiedenen Startradikalkonzentrationen stets den gleichen Wert für k_t . Dies sind starke Indizien dafür, dass bei diesem Initiator beide entstehenden Radikale zur Initiierung beitragen. Eine genauere Darstellung der Untersuchungen findet sich bei Külpmann [4].

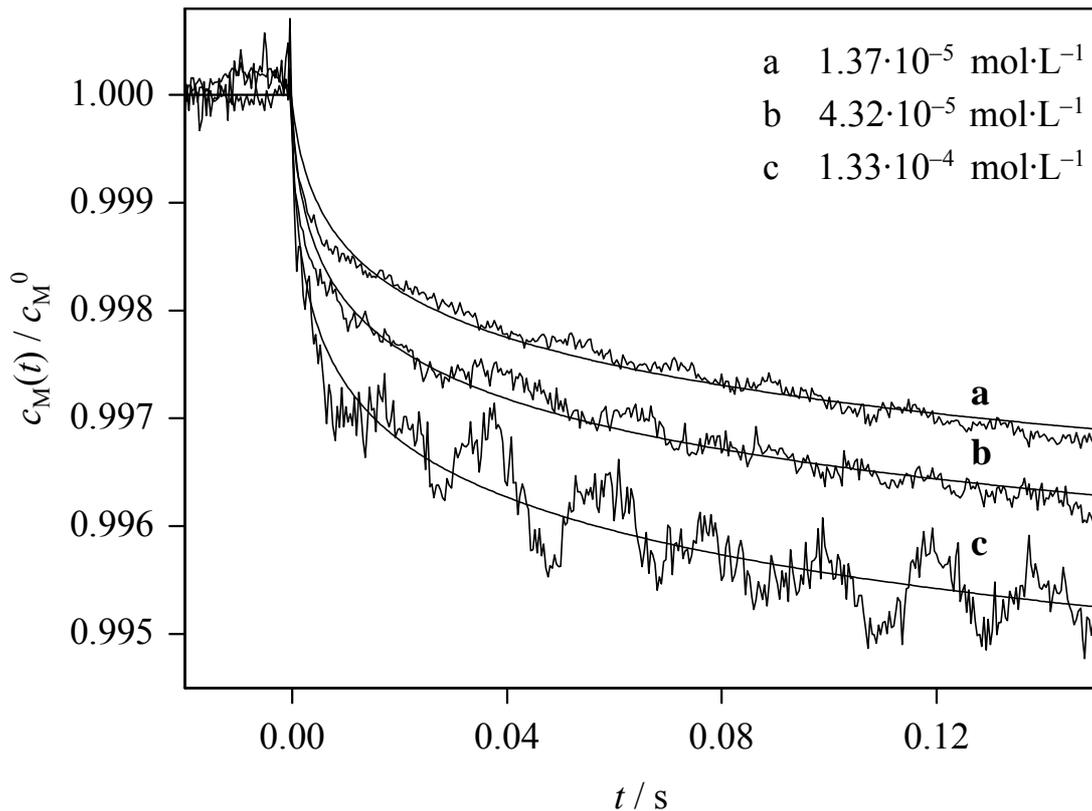


Abb. 8.2: Relative Monomerkonzentration als Funktion der Zeit für MA-Homopolymerisationen bei 40 °C / 1000 bar initiiert mit MMMP und verschiedenen Startradikalkonzentrationen sowie Anpassungen nach idealer Polymerisationskinetik [4].

Durch die Aktivität beider Radikale vereinfacht sich die Auswertung von SP-PLP-Signalen bezüglich einer Kettenlängenabhängigkeit von k_t erheblich. Deshalb wurden die im Folgenden beschriebenen Experimente zur detaillierten Betrachtung der Kettenlängenabhängigkeit der Terminierungsreaktion mit MMMP durchgeführt.

8.2 Auswertung der Messsignale

Bei der Analyse der Signale sollen zur Vereinfachung der Auswertung Transferreaktionen nicht betrachtet werden. Dazu muss man sich allerdings auf kurze Aufnahmezeiten nach Auslösen des Laserpulses bei $t = 0$ beschränken. Es wird hier aufgrund der Koeffizienten für den Transfer zum Monomer [6, 7] davon ausgegangen, dass bis zu einer Zeit von 0.1 s für Acrylate und 0.5 s für Methacrylate der Einfluss von Kettenübertragung auf das Monomer vernachlässigt werden kann.

Unter Beachtung des Ausschlusses von Transferreaktionen werden zunächst einige Unzulänglichkeiten bei der Auswertung nach der idealen Polymerisationskinetik dargestellt. In SP-PLP-Experimenten nimmt die Länge der wachsenden Radikale linear mit der Zeit zu. Werden nun für die Auswertung mit kettenlängenunabhängigem k_t (Gleichung 3.6) verschiedene Zeitintervalle nach Initiierung durch den Laser betrachtet, so ergibt sich jeweils ein mittlerer Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient $\langle k_t \rangle$, der sich bei kürzerer Aufnahmezeit auf eine kleinere mittlere Kettenlänge bezieht. In Abbildung 8.3 ist $\langle k_t \rangle$ für Homopolymerisationen von MA und DMA bei 40 °C / 1000 bar bis zu höheren Monomerumsätzen aufgetragen, wobei jeweils zwei verschiedene Zeitbereiche ausgewertet wurden. Wenn der Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient nicht von der Kettenlänge abhängt, sollte $\langle k_t \rangle$ für beide Intervalle gleich sein. Wie aus der Abbildung hervorgeht, ist dies nicht der Fall.

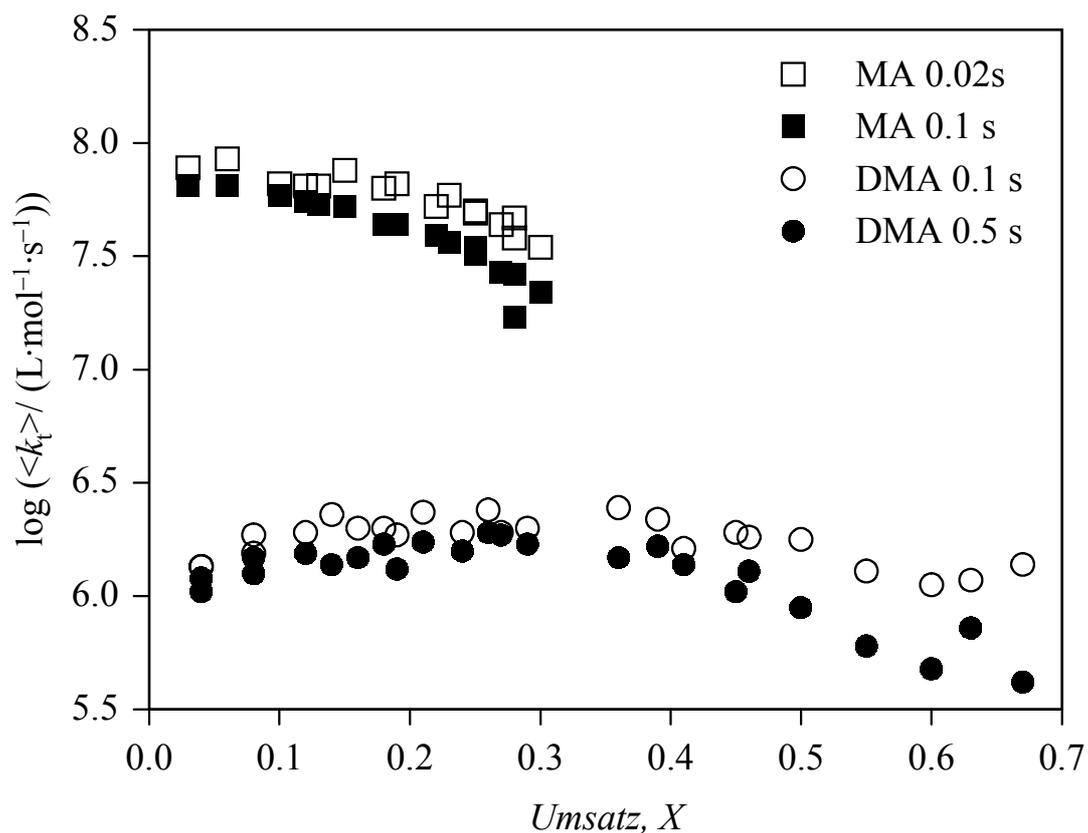


Abb. 8.3: Umsatzabhängigkeit von $\log \langle k_t \rangle$ für unterschiedliche Zeitbereiche nach dem Laserpuls bei $t = 0$ für MA (Kreise) und DMA (Quadrate) bei 40 °C / 1000 bar.

Bei beiden Monomeren sind die Werte für kleinere Zeitbereiche und demzufolge für kleinere Radikale (offene Symbole) größer als die Ergebnisse für Anpassungen derselben Signale über

ein längeres Intervall. Die Unterschiede sind bei niedrigen und mittleren Umsätzen geringer als bei höheren Monomerumsätzen, wo die Datenpunkte klar voneinander getrennt sind. Die Daten aus Abbildung 8.3 lassen also auf eine Abnahme von k_t mit steigender Kettenlänge schließen. Ein ähnliches Bild ergibt sich für MMA und DA bei gleichen experimentellen Bedingungen, wie in Abbildung 8.4 gezeigt.

Auch für diese Monomere deuten die Ergebnisse auf eine Abnahme des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten mit steigender Kettenlänge hin. Im Fall von MMA ist die Differenz zwischen den entsprechenden $\langle k_t \rangle$ Werten bei niedrigen Monomerumsätzen gering. Sie wird bei Umsätzen größer 20 % erheblich.

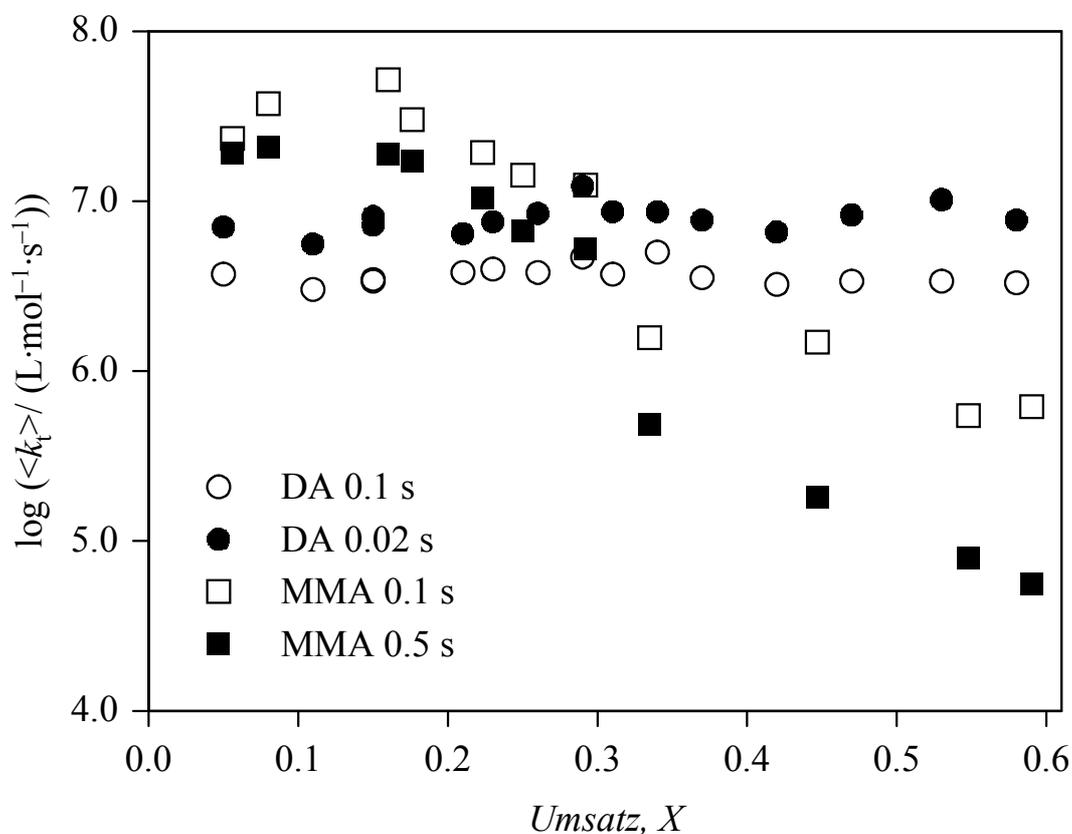


Abb. 8.4: Umsatzabhängigkeit von $\log \langle k_t \rangle$ für unterschiedliche Zeitbereiche nach dem Laserpuls bei $t = 0$ für MMA bei (Kreise) und DA (Quadrate) bei 40 °C / 1000 bar.

Für DA ergibt sich bei niedrigen Monomerumsätzen ein größerer Unterschied zwischen den $\langle k_t \rangle$ -Werten für die betrachteten Intervalle als bei MA, DMA und MMA (Abbildungen 8.3 und 8.4). Allerdings tritt hier keine Zunahme des Abstandes bei höheren Monomerumsätzen auf.

Bei den in den Kapiteln 6 und 7 untersuchten Polymerisationen wurde DMPA als Photoinitiator verwendet. Es wurde trotz der in Kapitel 6 diskutierten Nichtidealität dieser Substanz in den meisten Fällen eine vom Augenschein her recht gute Anpassung der Messsignale nach idealer Polymerisationskinetik (Gleichung 3.6) erreicht. Offensichtlich können sich bei mit DMPA-initiierten Polymerisationen der Einfluss des inaktiven Initiatorfragments und die Kettenlängenabhängigkeit von k_t zu einem gewissen Grad ausgleichen. Durch die Abnahme von k_t mit steigender Kettenlänge ergibt sich ein höherer Umsatz pro Laserpuls, was durch die Inhibierung wieder ausgeglichen wird. Bei den in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen ist durch die Verwendung von MMMP als Photoinitiator eine Störung oder auch Kompensation durch inhibierende Radikale auszuschließen. Die Abweichungen von einer idealen Polymerisationskinetik sind in den Messsignalen klar zu erkennen, was in der Abbildung 8.5 für ein bei 40 °C / 1000 bar bei einer Homopolymerisation von DA aufgenommenes Messsignal demonstriert ist.

In der hier dargestellten relativen Monomerkonzentration ist als durchgezogene Linie ein Fit nach idealer Polymerisationskinetik gezeigt. Es ist offensichtlich, dass mit Gleichung 3.6 keine zufriedenstellende Anpassung an das Signal erreicht wird. Die Messkurve wird zunächst durch den Fit überschätzt. Im mittleren Bereich liegt die berechnete Kurve dann unter und am Ende wieder über dem gemessenen Signal.

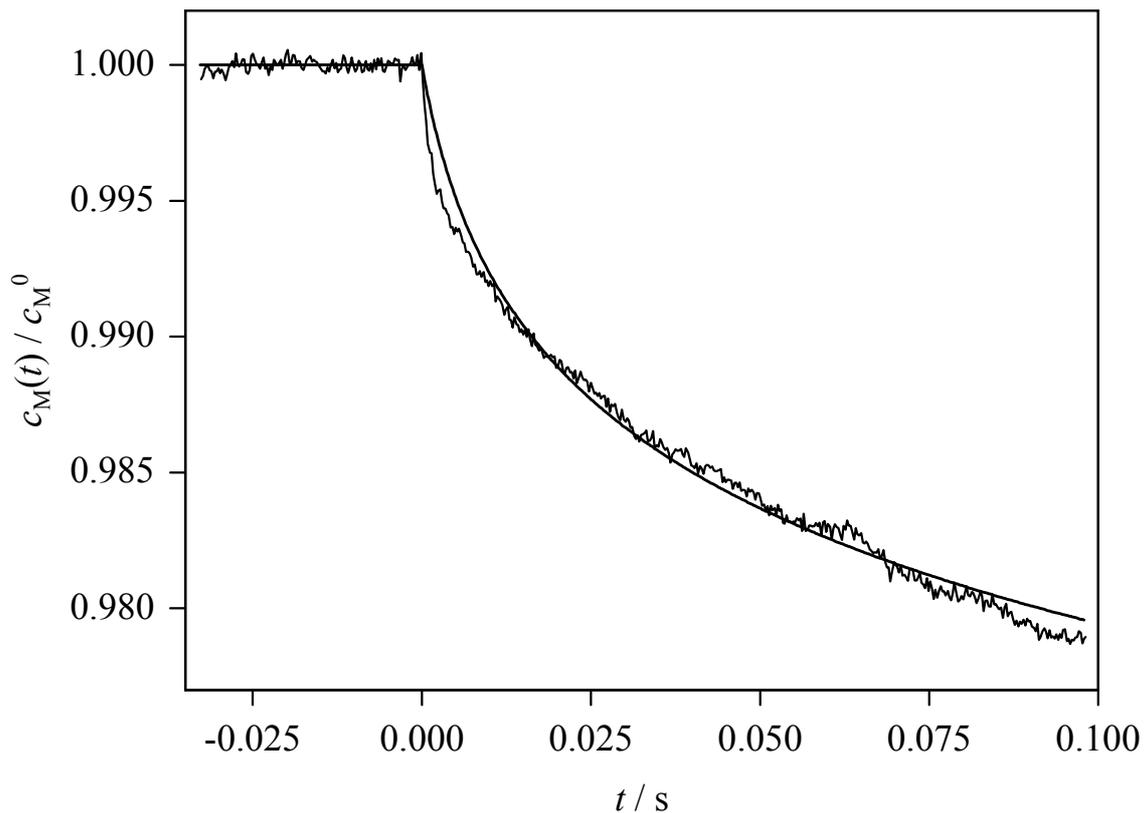


Abb. 8.5: Bei 40 °C / 1000 bar und 11 % Monomerumsatz aufgenommenes Messsignal für eine mit MMMP initiierte Homopolymerisation von DA. Die durchgezogene Linie kennzeichnet eine Anpassung nach idealer Polymerisationskinetik.

Zur besseren Beschreibung der Messsignale ist also die Berücksichtigung einer Kettenlängenabhängigkeit von k_t notwendig. Dazu sollen nun einige Konzepte vorgestellt werden.

Der weitreichendste Ansatz zur Auswertung von SP-PLP-Signalen wurde von de Kock et al. vorgeschlagen [8]. Mit Gleichung 8.1 (entspricht 3.3)

$$\frac{dc_M}{dt} = -k_p \cdot c_M \cdot c_R \quad (8.1)$$

lässt sich die Radikalkonzentration als Funktion der Zeit berechnen.

$$c_R(t) = -\frac{dc_M(t)}{dt} \cdot \frac{1}{k_p \cdot c_M(t)} \quad (8.2)$$

Dabei ist $dc_M(t)/dt$ die erste Ableitung des Messsignals nach der Zeit. Aus Gleichung 8.3 (entspricht 3.4)

$$\frac{dc_R}{dt} = -2 \cdot k_t \cdot c_R^2 \quad (8.3)$$

aufgelöst nach k_t ergibt sich:

$$k_t(t) = \frac{dc_R(t)}{dt} \cdot \frac{1}{2 \cdot c_R(t)^2} \quad (8.4)$$

In 8.4 wird $dc_R(t)/dt$ durch Ableitung von Gleichung 8.2 nach der Zeit erhalten. Somit ist zur Berechnung von k_t das zweimalige Differenzieren des Signals nach der Zeit notwendig. Wie bereits erwähnt, nimmt in einem SP-PLP-Experiment die Kettenlänge i linear mit der Zeit zu:

$$i(t) = k_p \cdot c_M \cdot t \quad (8.5)$$

Es lässt sich also jedes $k_t(t)$ direkt einem $k_t^{i,i}$, dem Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung von zwei Radikalen der Länge i , zuordnen. Dabei wird angenommen, dass zu jedem Zeitpunkt nur Radikale gleicher Länge terminieren. Diese Voraussetzung ist bis zu einem Auftreten einer breiteren Radikalverteilung durch Transfer zum Monomer oder Polymer in guter Näherung erfüllt. Da das Umsatz-Zeit-Signal zur Bestimmung von k_t zweimal nach der Zeit abgeleitet werden muss, sind die Anforderungen an die Signalqualität besonders hoch [9]. Eine solche Signalqualität wird mit der zur Verfügung stehenden Apparatur noch nicht erreicht, was in der Abbildung 8.6 demonstriert ist. Gezeigt sind die erste und zweite Ableitung des Messsignals aus Abbildung 8.5 nach der Zeit.

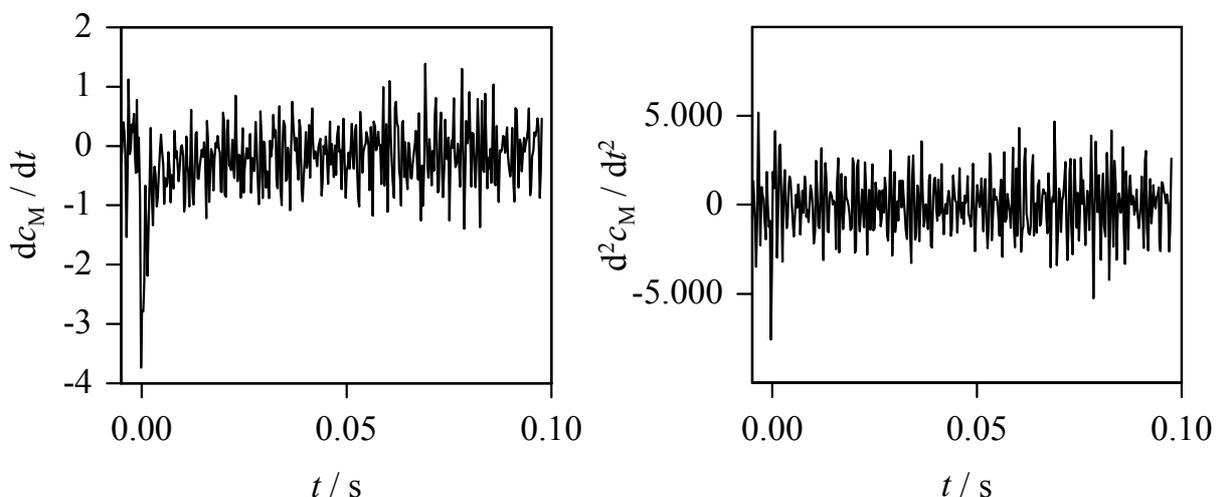


Abb. 8.6: Erste (linkes Bild) und zweite Ableitung (rechtes Bild) des Signals aus der Abbildung 8.5 nach der Zeit.

Die große Streuung der Daten lässt offensichtlich eine Bestimmung der Kettenlängenabhängigkeit von k_t nach den Gleichungen 8.4 und 8.5 nicht zu.

Alternativ kann ein anderer Ansatz zur Untersuchung der Kettenlängenabhängigkeit von k_t verfolgt werden. Dabei wird ein Modell für ein kettenlängenabhängiges k_t vorgegeben und entsprechend an die Signale angepasst. In der Literatur werden zahlreiche Ansätze zur Beschreibung der kettenlängenabhängigen Terminierungsreaktion [z. B. 10, 11] diskutiert. Hier soll nur auf wenige Beispiele eingegangen werden. Eines der am häufigsten benutzten Modelle ist ein einfaches Potenzgesetz der Form

$$k_t^{i,i} = k_t^0 \cdot i^{-\alpha} \quad (8.6)$$

wobei k_t^0 der Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient für sehr kleine Radikale und α das Ausmaß der Kettenlängenabhängigkeit ist [12]. Dieser Ansatz wurde in der Literatur für diffusionskontrollierte [13, 14, 15] Reaktionen diskutiert. Aber auch für chemisch kontrollierte Reaktionen makromolekularer Spezies fand Khokhlov [16] einen solchen Zusammenhang zwischen Kettenlänge und k_t . Olaj et al. konnten durch einen Vergleich mit numerischen Verfahren zeigen, dass mit einem Potenzgesetz eine gute Beschreibung der Daten möglich ist [14].

Ein physikalisch sinnvollerer Modell basiert auf Überlegungen von de Gennes [17] und wurde von Buback et al. [18] ausführlich diskutiert. Es ist gültig für halb-verdünnte und konzentrierte Lösungen. Ein solches Szenario liegt für Polymerisationen bereits bei niedrigen Monomerumsätzen vor. Hier werden die Radikale in zwei Gruppen unterteilt:

- a) Unterhalb einer kritischen Kettenlänge i_e , bei SP-PLP verknüpft mit einer kritischen Zeit t_e , verhalten sich die Radikale ideal. Es tritt keine Abhängigkeit von k_t von der Kettenlänge auf.
- b) Überschreiten die Radikale die Kettenlänge i_e , bzw. wachsen die Ketten länger als t_e , so bilden sich Überlappungen und Verwicklungen (engl. „entanglements“) der wachsenden Ketten untereinander und mit totem Polymer. Dann nimmt k_t exponentiell mit der Kettenlänge ab, wobei ein Exponent von 3/2 vorhergesagt wird.

Es ergibt sich also folgender Ausdruck für k_t :

$$k_t(t) = k_t^0 \cdot \omega(t), \quad \omega(t) = \begin{cases} 1, & t < t_e \\ (t_e/t)^{3/2}, & t > t_e \end{cases} \quad (8.7)$$

Dieses Modell lässt sich noch weiter verfeinern, etwa durch Einführen einer Kettenlängenabhängigkeit auch für Radikale kleiner i_e , dann allerdings mit einem kleineren Exponenten. Ebenso ist auch eine Vereinfachung dahingehend möglich, dass für Ketten größer i_e ein ebenfalls konstantes, aber kleineres k_t angenommen wird. Dann entsteht ein Ausdruck in Form einer Stufenfunktion. Der mit Gleichung 8.7 beschriebene Fall (3) ist zusammen mit dem Potenzgesetz aus Gleichung 8.6 (2) und kettenlängenunabhängigem k_t (1) in Abbildung 8.7 veranschaulicht.

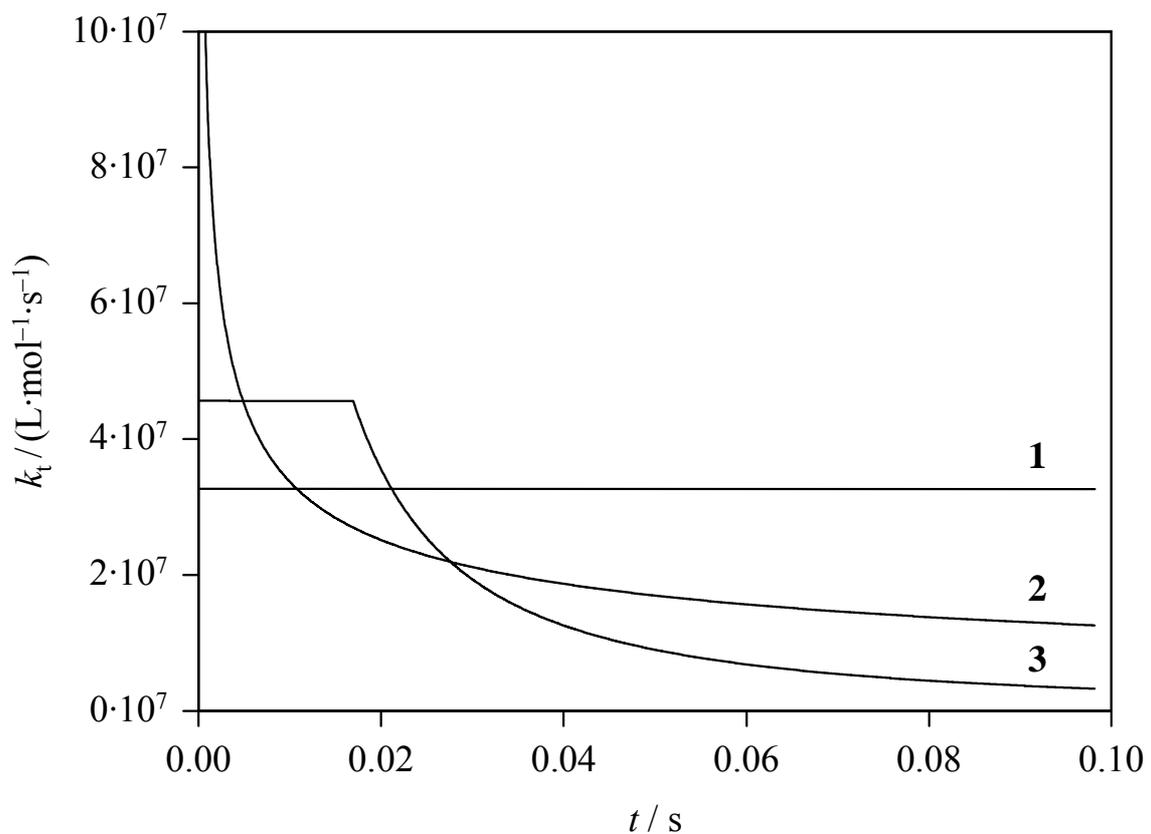


Abb. 8.7: Schematische Darstellung von Modellen für k_t . Die ideale Kinetik ist mit **1** gekennzeichnet, **2** zeigt ein Potenzgesetz nach Gleichung 8.6 und **3** den Ansatz aus Gleichung 8.7.

Bevor nun die Bestimmung der Kettenlängenabhängigkeit von k_t mit Hilfe eines der beschriebenen Modelle vorgenommen wird, muss geklärt werden, ob anhand der Signale entschieden werden kann, welcher Ansatz die Realität am besten beschreibt. Dazu werden an das Signal für die DA-Homopolymerisation aus Abbildung 8.5 (bei dem die Anpassung mit Modell **1** dargestellt ist) die in 8.7 gezeigten Modelle **2** und **3** angepasst. Die entsprechenden Fits sind in Abbildung 8.8 gezeigt.

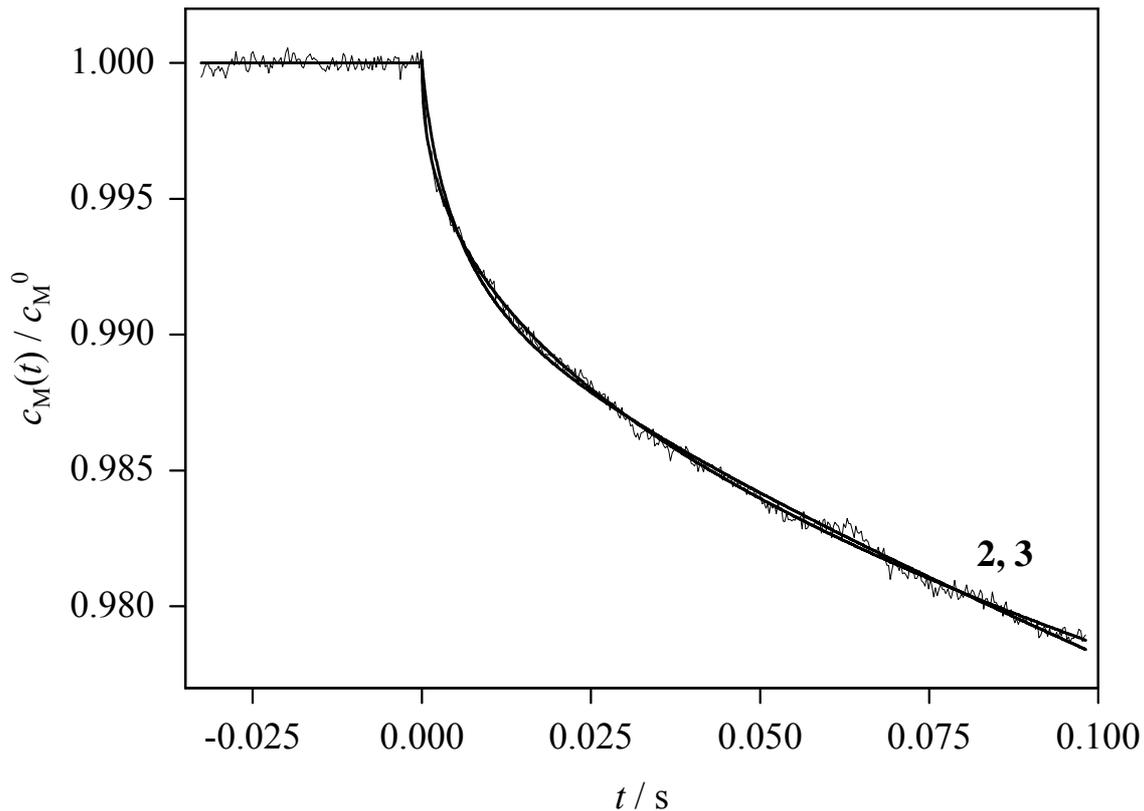


Abb. 8.8: Anpassung der in Abbildung 8.8 veranschaulichten Modelle **2** und **3** für k_t an das in 8.5 gezeigte Messsignal für eine mit MMMP initiierte Homopolymerisation von DA bei 40 °C / 1000 bar.

Aus der Auftragung geht hervor, dass beide Modelle zur Kettenlängenabhängigkeit von k_t eine sehr gute Anpassung an das Messsignal ermöglichen. Allerdings ist bei der vorliegenden Signalqualität unklar, welcher Ansatz zu bevorzugen ist. Für eine solche Entscheidung wäre ein deutlich günstigeres Signal-Rausch-Verhältnis erforderlich. Für SP-PLP-Experimente ist DA entsprechend den Ausführungen in Kapitel 6.1.1 das am besten geeignete Monomer aus den Familien der Acrylate und Methacrylate, so dass sich für andere Monomere eine schlechtere Signalqualität ergibt und eine Modellunterscheidung erst recht unmöglich ist. Als Fazit resultiert aus diesen Betrachtungen, dass aus der Qualität der Anpassung von SP-PLP-Signalen keine Aussage über die Güte der Modelle zur Kettenlängenabhängigkeit von k_t möglich ist. Allenfalls können die bei den Fits resultierenden Parameter und die daraus folgenden Aussagen Aufschlüsse über die Anwendbarkeit der hinter den Modellen stehenden mechanistischen Vorstellungen liefern.

Im Rahmen dieser Arbeit wird wegen der weiten Verbreitung und damit verbundenen Vergleichbarkeit der Ergebnisse das als Gleichung 8.6 vorgestellte Potenzgesetz verwendet.

Im Vergleich zu dem mit Gleichung 8.7 beschriebenen Modell wird bei dem Potenzgesetz das Ausmaß der Kettenlängenabhängigkeit mit einem „effektiven“ Exponenten α beschrieben. Dieser Exponent gilt dann für die gesamte Signalaufnahmezeit und damit auch für alle betrachteten Kettenlängen. Mit einer durch 8.6 beschriebenen Kettenlängenabhängigkeit von k_t ergibt sich für die Abnahme der relativen Monomerkonzentration nach einem Laserpuls bei $t = 0$ der folgende Ausdruck [18]:

$$\frac{c_M(t)}{c_M^0} = 1 - \frac{b}{c} \cdot \int_0^t \left(b \int_0^{t'} (t_p / t'')^\alpha dt'' + 1 \right)^{-1} dt' \quad (8.8)$$

In dieser Gleichung ist $t_p = (k_p \cdot c_M^0)^{-1}$ die für einen Wachstumsschritt benötigte Zeit (und für jeden folgenden Schritt bei diesem SP-PLP-Experiment mit $c_M \cong$ konstant, da Δc_M pro Puls klein ist), $b \equiv 2 \cdot c_R^0 \cdot k_t^0$ und $c \equiv 2 \cdot k_t^0 / k_p$. Bei Gleichung 8.8 wird angenommen, dass Transferprozesse ignoriert werden können. Diese Näherung ist gerechtfertigt für den Anfangsbereich eines SP-PLP-Signals bei Zeiten $t < t_{tr}$, wobei $t_{tr} = (k_{tr} \cdot c_M)^{-1}$ den Zeitraum darstellt, nach dem Kettenübertragung bedeutsam wird.

Wie bereits erwähnt, wird hier davon ausgegangen, dass Signale aus Messungen mit Acrylaten bis 0.1 s und Kurven aus Untersuchungen mit Methacrylaten bis 0.5 s unter Vernachlässigung von Transferreaktionen zum Monomer oder Polymer ausgewertet werden können.

Mit Gleichung 8.8 lassen sich auch Messsignale von für Untersuchungen mit der SP-PLP-Technik weniger gut geeigneten Monomeren wie MMA beschreiben, wie in Abbildung 8.9 gezeigt ist. Allerdings wurde dieses Experiment zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses bei einem höheren Druck von 2000 bar durchgeführt. Über den gesamten Analysezeitraum zeigt der Fit keine signifikante Abweichung von der gemessenen relativen Monomerkonzentration.

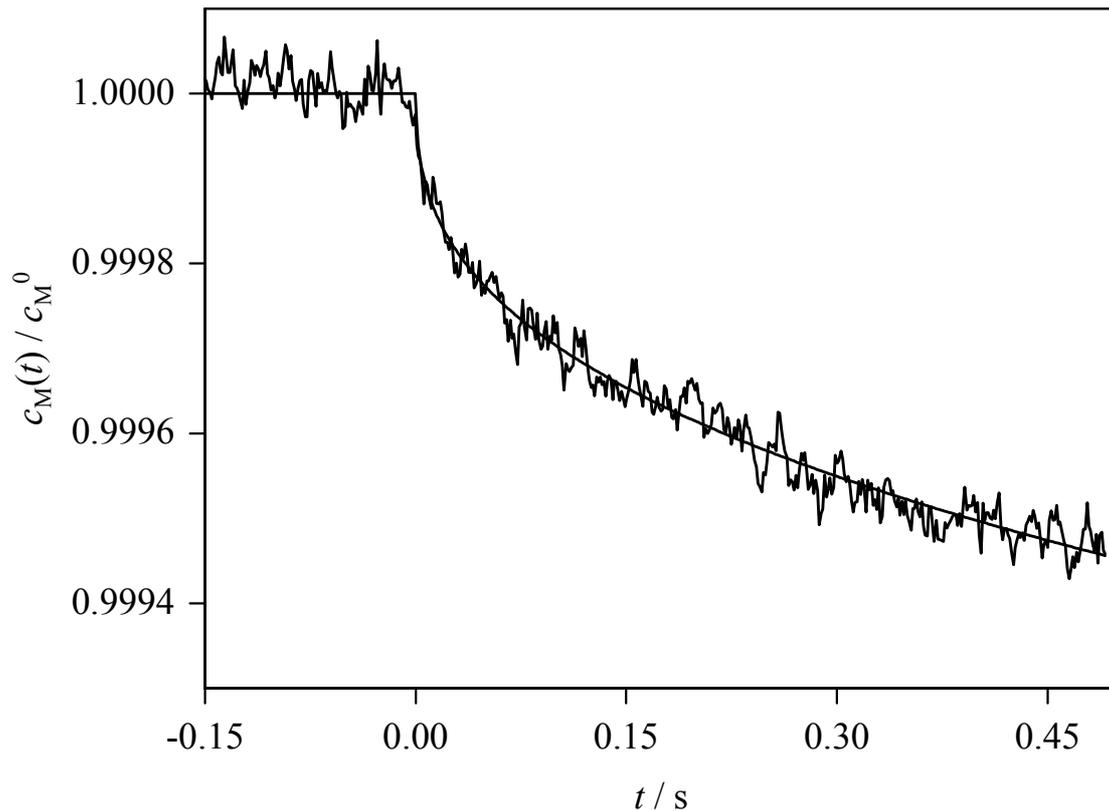


Abb. 8.9: Bei 40 °C / 2000 bar und 19 % Monomerumsatz aufgenommenes Messsignal für eine mit MMMP initiierte Homopolymerisation von MMA. Die durchgezogene Linie kennzeichnet eine Anpassung mit Gleichung 8.8.

Bei einer Anpassung der Gleichung 8.8 an die experimentell bestimmten relativen Monomerkonzentrationen werden die Parameter b , c und α erhalten, woraus sich schließlich auch der Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient für sehr kleine Radikale, k_t^0 , ermitteln lässt. In diesem Kapitel sollen die in Gleichung 8.6 vorgestellten Parameter k_t^0 und α für eine Reihe von Monomeren bestimmt und diskutiert werden. Mit der hier verwendeten Methodik ergeben sich diese Größen paarweise für jedes einzelne Messsignal bis zu hohen Monomerumsätzen. Eine entsprechende Auswertung ist für eine Serie von Messkurven für MMA-Homopolymerisationen bei 40 °C / 2000 bar (analog zu dem Signal aus 8.8) in der Abbildung 8.10 dargestellt, wobei die Kreise α und die Quadrate k_t^0 symbolisieren. Bei diesen Bedingungen gelingen SP-PLP-Experimente bis zu Monomerumsätzen von etwa 55 % in homogener Phase.

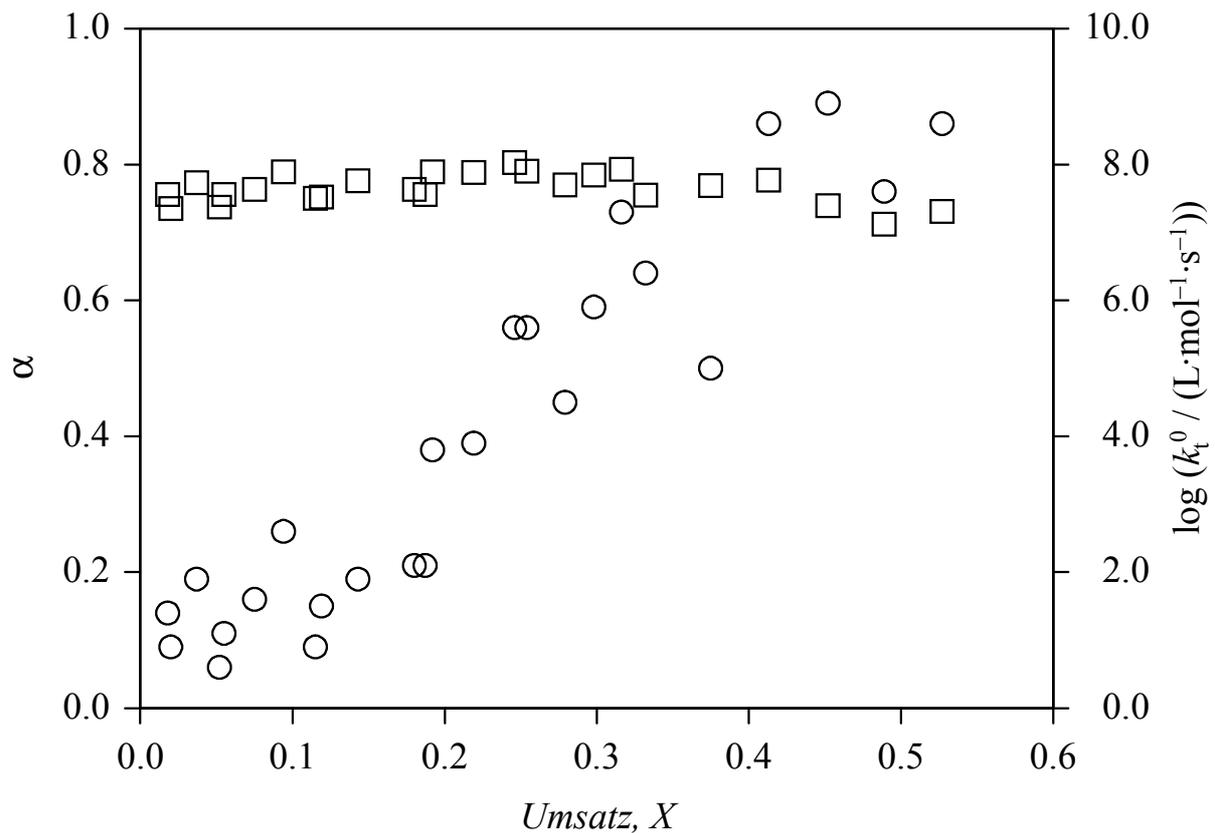


Abb. 8.10: Exponent α (Kreise, Ordinate links) und $\log k_t^0$ (Quadrate, Ordinate rechts) für MMA-Homopolymerisationen bei 40 °C / 2000 bar aus der Anpassung von Gleichung 8.8.

Die Ergebnisse für α weisen in dieser Auftragung eine größere Streuung auf als die Werte für k_t^0 , was aber im Wesentlichen durch die logarithmische Skala beim Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten hervorgerufen wird.

Der Parameter k_t^0 ist nahezu umsatzunabhängig, erst bei Umsätzen über 40 % ist ein leichter Abfall zu beobachten. Für α ergibt sich bis etwa 15 % Umsatz innerhalb der Streuung ein konstanter Wert, dann folgt ein starker Anstieg mit dem Umsatz.

Bei genauer Betrachtung der Abbildung zeigt sich jedoch, dass die Parameter α und k_t^0 miteinander korreliert sind. Im niedrigen Umsatzbereich bis etwa 15 % ergibt sich für einen höheren Wert von α auch ein höheres Ergebnis für k_t^0 . Mit Eintritt in den Geleffekt bei einem Monomerumsatz von etwa 20 % verliert sich diese Korrelation, die Steigerung bei α ist nicht mehr mit einer entsprechenden Vergrößerung bei k_t^0 verbunden. Die Abhängigkeit der beiden Parameter zu Beginn der Polymerisation ist in der Abbildung 8.11 veranschaulicht. Aus dieser Auftragung ist auch ersichtlich, dass die Unsicherheit für beide Werte etwa in der gleichen Größenordnung liegt.

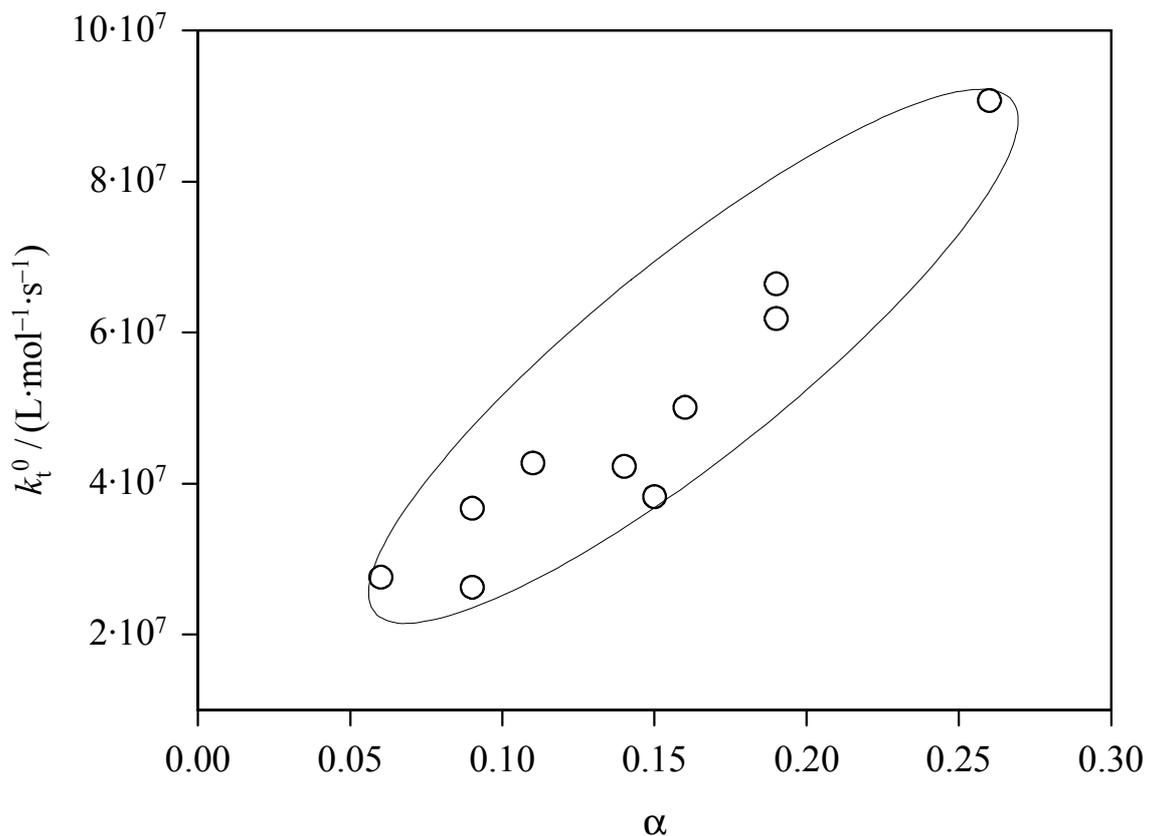


Abb. 8.11: Korrelation der Parameter α und k_t^0 bei Monomerumsätzen kleiner 15 % für die MMA-Homopolymerisation bei 40 °C / 2000 bar.

Angesichts dieser Abhängigkeit der Parameter voneinander erscheint es gerechtfertigt, die Fitprozedur nach Gleichung 8.8 durch ein unabhängiges Verfahren zu überprüfen. Dazu wird nun eine andere Möglichkeit der Auswertung abgeleitet.

Es sei c_M die Monomerkonzentration und c_R die Radikalkonzentration. Zur Vereinfachung der Herleitung sollen die Einheiten so gewählt sein, dass für die Wachstumsgeschwindigkeit v_p gilt: $v_p = k_p \cdot c_M \equiv 1$. Damit ergeben sich folgende Vereinfachungen:

$$\frac{dc_M}{dt} = -k_p \cdot c_M \cdot c_R = -v_p \cdot c_R = -c_R \quad (8.9)$$

$$i(t) = k_p \cdot c_M \cdot t = v_p \cdot t = t \quad (8.10)$$

Es gelte außerdem das mit Gleichung 8.6 bezeichnete Potenzgesetz für k_t . Gleichung 8.3 lässt sich dann integrieren und umformen zu:

$$\frac{c_R(t)}{c_R^0} = \frac{1}{1 + \int_0^t c_R^0 \cdot k_t(t) dt} \approx \frac{1}{1 + (t/\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (\alpha < 1) \quad (8.11)$$

mit:

$$\tau_0 \equiv \left(\frac{c_R^0 \cdot k_t^0}{1-\alpha} \right)^{\frac{1}{\alpha-1}} \quad \text{bei } \nu_p \equiv 1. \quad (8.12)$$

τ_0 entspricht für $\alpha \ll 1$ der Zeit, die für die Terminierung von zwei kleinen Radikalen benötigt wird. Gleichung 8.11 lässt sich in eine Reihe entwickeln. Dabei werden zwei Fälle unterschieden:

$$\frac{c_R(t)}{c_R^0} \approx 1 - \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{1-\alpha} \approx 1, \quad t \ll \tau_0 \quad (8.13)$$

$$\frac{c_R(t)}{c_R^0} \approx \left(\frac{\tau_0}{t} \right)^{1-\alpha}, \quad t \gg \tau_0 \quad (8.14)$$

Außerdem ist folgende Umformung von Gleichung 8.9 möglich:

$$\frac{c_M(t)}{c_M^0} = 1 - \frac{1}{c_M^0} \int_0^t c_R(t) dt \quad (8.15)$$

oder

$$\frac{c_M^0 - c_M(t)}{c_M^0} \equiv \phi(t) = \frac{1}{c_M^0} \int_0^t c_R(t) dt \quad (8.16)$$

Hier wird als $\phi(t)$ der Monomerumsatz nach einem Laserpuls definiert. Einsetzen von 8.13 in 8.16 und Integrieren von 8.16 ergibt:

$$\frac{c_M^0 \phi(t)}{c_R^0} = \int_0^t c_R / c_R^0 dt \approx t, \quad t \ll \tau_0 \quad (8.17)$$

Entsprechend folgt mit 8.13 und 8.15:

$$\frac{c_M^0 \phi(t)}{c_R^0} \approx \tau_0 \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^\alpha, \quad t \gg \tau_0 \quad (8.18)$$

Schließlich erhält man durch Logarithmieren von 8.17 und 8.18:

$$\log \frac{c_M^0}{c_R^0} + \log \phi(t) = \log t, \quad t \ll \tau_0 \quad (8.19)$$

$$\log \frac{c_M^0}{c_R^0} + \log \phi(t) = \log \tau_0 - \alpha \log \tau_0 + \alpha \log t, \quad t \gg \tau_0 \quad (8.20)$$

Aus den Gleichungen 8.19 und 8.20 ist ersichtlich, dass für eine Kettenlängenabhängigkeit nach dem mit 8.6 definierten Potenzgesetz eine Auftragung von $\log \phi(t)$ gegen $\log t$ Folgendes zeigen sollte: Die Daten nähern sich für Zeiten $t \gg \tau_0$ asymptotisch einer Geraden mit der Steigung α und für Zeiten $t \ll \tau_0$ einer Geraden mit der Steigung eins an. Eine solche Auftragung ist in der Abbildung 8.12 für eine MA-Homopolymerisation bei 40 °C / 1000 bar und 12 % Monomerumsatz mit dem dazugehörigen Messsignal gezeigt.

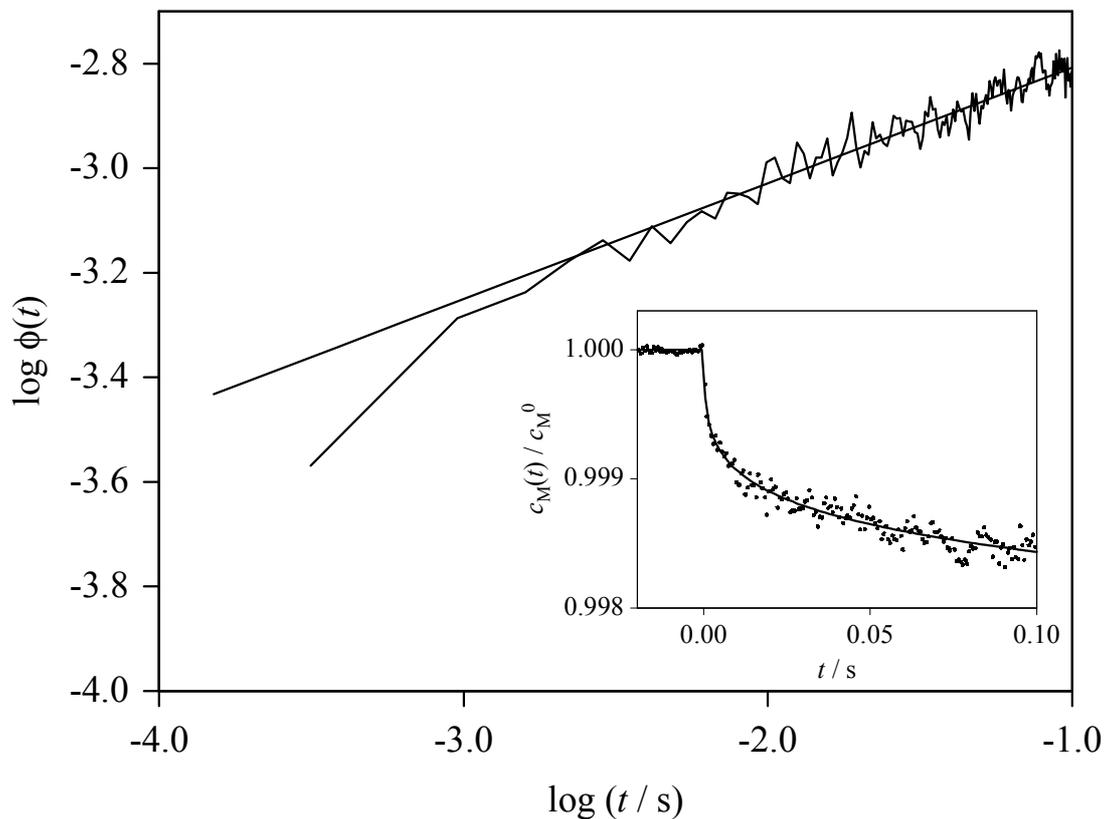


Abb. 8.12: Auftragung von $\log \phi(t)$ gegen $\log(t/s)$ für ein Messsignal aufgenommen bei einer MA-Homopolymerisation bei 40 °C / 1000 bar und 12 % Monomerumsatz. Die verkleinerte Darstellung zeigt dieses Signal und eine Anpassung nach Gleichung 8.8.

Zur Veranschaulichung wurde MA wegen der besseren Signalqualität ausgewählt. Für das vorher diskutierte MMA ergibt sich aber ein ähnliches Bild. Es sollte noch erwähnt werden, dass die hier vorgestellte Methode zur Auswertung von SP-PLP Signalen nicht gültig ist, wenn α nahe oder größer eins ist.

Wie in der Abbildung zu erkennen, wird eine asymptotische Annäherung von $\log \phi(t)$ an eine Gerade bei $\log t \gg -2.5$ bzw. Zeiten $t \gg 10^{-3}$ s erreicht. Die Steigung der Geraden entspricht dem Exponenten α , der in diesem Fall 0.21 ± 0.05 ist. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert von $\alpha = 0.15$, der aus einem direkten Fit von Gleichung 8.8 an das Messsignal resultiert (auch dargestellt in Abbildung 8.12). Es ist noch zu bedenken, dass die Bestimmung des Bereichs, für den die Anpassung mit einer Geraden durchgeführt wird, einen zusätzlichen Fehler ergibt.

Auch für kurze Zeiten nach dem Laserpuls ergibt sich ein linearer Zusammenhang von $\log \phi(t)$ und $\log t$ mit einer Steigung etwas kleiner eins, jedoch ist dies wegen der geringen Anzahl von Datenpunkten für $t < 10^{-3}$ s mit einer größeren Unsicherheit behaftet.

Insgesamt bestärkt also die hier vorgestellte alternative Auswertung von Messsignalen die Richtigkeit der mit der direkten Anpassung von Gleichung 8.8 verbundenen Prozedur. Im nächsten Abschnitt werden nun die Ergebnisse für die Auswertung der Messkurven nach 8.8 für verschiedene Monomere vorgestellt und diskutiert.

8.3 Ergebnisse und Diskussion

8.3.1 Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient k_t^0

In Abbildung 8.10 wurde gezeigt, dass sich bei der Auswertung nach Gleichung 8.8 die Parameter k_t^0 und α für jedes Messsignal ergeben. Zunächst sollen einige Ergebnisse für k_t^0 betrachtet werden. An dieser Stelle muss noch erwähnt werden, dass in Gleichung 8.8 das mit 8.6 bezeichnete Potenzgesetz für die gesamte Signalaufnahmezeit und damit für alle Kettenlängen verwendet wird. Dann ist k_t^0 formal der Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient für Radikale der Kettenlänge eins. Vana et al. [19] haben jedoch bei Experimenten mit Styrol gefunden, dass sich für Radikale mit Kettenlängen kleiner 10 eine wesentlich stärkere Kettenlängenabhängigkeit von k_t ergibt und Gleichung 8.6 nur für Kettenlängen zwischen 10 und 100 angewendet. Dann jedoch ist k_t^0 nur ein Fitparameter und entspricht lediglich der Extrapolation auf die Kettenlänge eins. Vana et al. [19] konnten experimentell direkt das k_t für Radikale der Kettenlänge eins bestimmen. Dieser mit $k_t^{1,1}$ bezeichnete

Koeffizient ist in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten für die Dimerisierung von kleinen Radikalen [20]. Wegen der gefundenen stärkeren Kettenlängenabhängigkeit bei sehr kleinen Radikalen (Kettenlängen zwischen eins und zehn) ist $k_t^{1,1}$ fast eine Größenordnung höher als das extrapolierte k_t^0 . Aus den in dieser Arbeit untersuchten Messsignalen ist jedoch der Bereich solch kleiner Kettenlängen nicht zugänglich. Im Folgenden wird deshalb nur k_t^0 betrachtet und so der Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient für sehr kleine Radikale bezeichnet. Als Fitparameter für das gesamte Messsignal wird k_t^0 allerdings durch das Verhalten von allen im betrachteten Zeitintervall vorliegenden Radikalkettenlängen beeinflusst.

Für Homopolymerisationen von MA, BA und DMA ist in der Abbildung 8.13 k_t^0 bis zu Monomerumsätzen von etwa 20 % dargestellt. Bei k_t^0 ergibt sich ein ähnliches Verhalten wie beim über alle Kettenlängen gemittelten $\langle k_t \rangle$. Für alle untersuchten Monomere zeigt sich, wie bereits in den theoretischen Grundlagen vorgestellt und auch bei den Copolymerisationen für $\langle k_t \rangle$ beobachtet, zu Beginn der Polymerisation ein Plateaubereich mit einem vom Monomerumsatz unabhängigen k_t^0 .

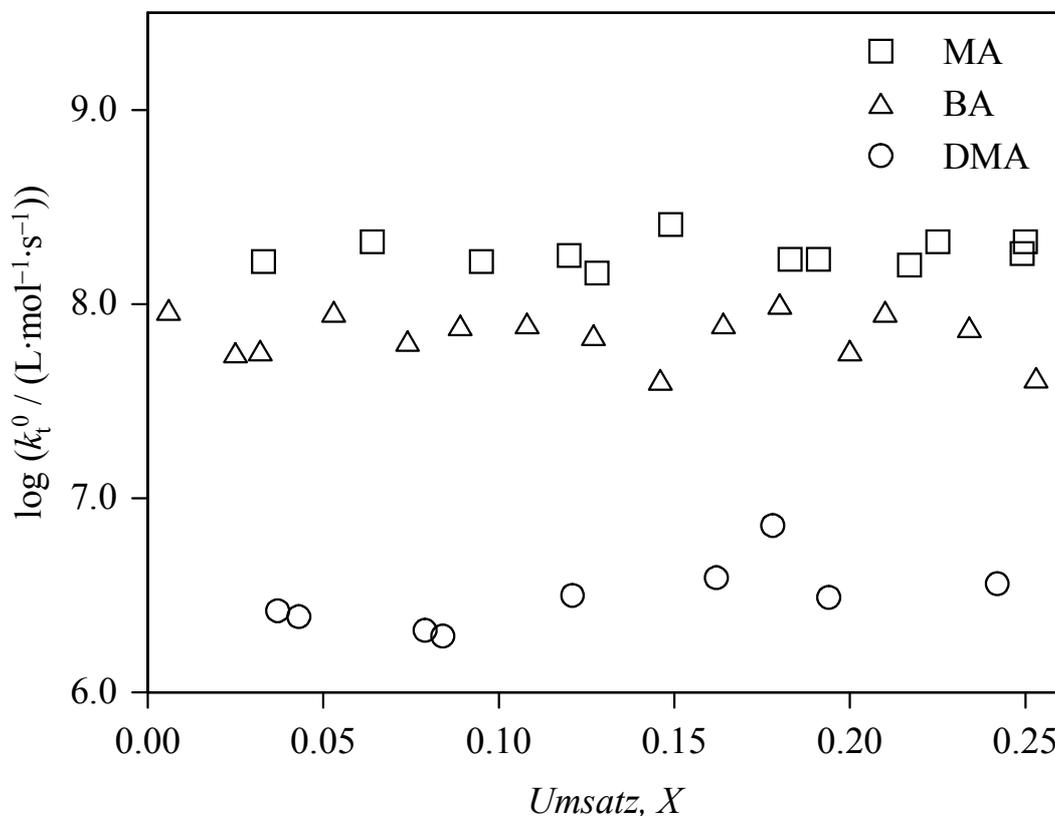


Abb. 8.13: Umsatzabhängigkeit von $\log(k_t^0 / (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}))$ für Polymerisationen von MA, BA und DMA bei 40 °C / 1000 bar.

Als Parameter für kleine, bewegliche Radikale sollte k_t^0 erst bei höheren Umsätzen mit großer Zunahme der Viskosität der Reaktionsmischung und dadurch behinderter Translationsdiffusion abnehmen. Dies ist im hier gezeigten Umsatzbereich noch nicht zu erwarten. Vergleicht man die Ergebnisse für die verschiedenen Monomere aus Abbildung 8.13 miteinander, so erkennt man die gleiche Abfolge für k_t^0 , wie sie bereits für die kettenlängengemittelten $\langle k_t \rangle$ aus Messungen mit DMPA erhalten wurde (vgl. Abbildung 6.1, Seite 36). Der Wert von MA liegt etwa eine halbe logarithmische Einheit über k_t^0 für BA und bei DMA ist der Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient nochmals um mehr als eine Einheit niedriger. Die Absolutwerte von k_t^0 für MA und DMA sollten wegen des Einflusses des Photoinitiators mit den Daten aus Polymerisationen mit MMMP (Abbildung 8.3) verglichen werden. Für diese Monomere ist k_t^0 jeweils nur ca. 0.4 Einheiten über dem mittleren $\langle k_t \rangle$ für längere Auswertezeiten, was für eine schwache Kettenlängenabhängigkeit von k_t mit nach Gleichung 8.6 kleinem Parameter α spricht. Dieser Koeffizient sollte dementsprechend für MA, BA und DMA im betrachteten Umsatzbereich in etwa gleich groß sein.

Nicht in die Abbildung eingetragen ist DA. Bereits bei der Diskussion der Abbildung 8.4 wurde erwähnt, dass für dieses Monomer schon bei niedrigen Monomerumsätzen ein deutlicher Einfluss der Signalaufnahmezeit auf das mittlere $\langle k_t \rangle$ vorliegt. Es ergibt sich also ein größerer Parameter α und auch k_t^0 passt nicht in die oben beschriebene Abfolge. Zu der hier beschriebenen und in Abbildung 6.1 (Seite 36) dargestellten Reihenfolge von $\langle k_t \rangle$ und k_t^0 bei den Acrylaten und Methacrylaten sind noch einige Anmerkungen notwendig. So ist bei einem Vergleich verschiedener Monomere hinsichtlich $\langle k_t \rangle$ darauf zu achten, dass jeweils dieselbe Kettenlänge untersucht wurde. In Abbildung 6.1 wurde für $\langle k_t \rangle$ von DMA und DA bei 40 °C / 1000 bar ein fast gleich großer Wert eingetragen. Bei Betrachtung der Abbildungen 8.3 und 8.4 wird jedoch klar, dass dies nur für die Auswertung bei gleicher Signalaufnahmezeit der Fall ist. Werden die Signale bis jeweils 0.1 s analysiert, so ergibt sich für DMA und DA ein Wert um $\log(\langle k_t \rangle / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})) = 6.5$. Korrekt wäre jedoch ein Vergleich bei gleicher Kettenlänge. Aufgrund des deutlich größeren k_p von DA sollten dann die Ergebnisse bei Analyse bis 0.02 s für DA und 0.5 s für DMA verglichen werden. In diesem Fall ist $\langle k_t \rangle$ von DA um etwa eine halbe logarithmische Einheit größer als $\langle k_t \rangle$ von DMA. Die Bestimmung sowohl von $\langle k_t \rangle$ als auch von k_t^0 erfordert die Kenntnis von k_p . Später in diesem Kapitel wird auf mögliche Nebenreaktionen hingewiesen, die die Ermittlung

von k_p erschweren können. In Abschnitt 8.3.4 wird das abweichende Verhalten einiger Acrylate diskutiert.

Der folgende Teil dieses Kapitels stellt nun die Ergebnisse für α von einigen Monomeren bis zu hohen Monomerumsätzen vor.

8.3.2 Parameter α bei niedrigen Monomerumsätzen

In Abbildung 8.14 sind die aus der Anpassung von Gleichung 8.8 erhaltenen Ergebnisse für α für Homopolymerisationen von MA, BA, DMA und MMA bis zu Monomerumsätzen von etwa 20 % gezeigt. Alle Daten stammen aus Experimenten bei 40 °C / 1000 bar, nur für MMA wurde wegen des günstigeren Signal-Rausch-Verhältnisses ein Druck von 2000 bar gewählt.

Für MA gibt es in der Literatur Werte für diesen Parameter von $\alpha = 0.32$ [3] und $\alpha = 0.35-0.36$ (für Kettenlängen i zwischen 50 und 100) [9]. Der letztere Wert lässt sich allerdings nicht mit dem in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnis vergleichen, da mit der hier verwendeten Methode derart kurze Ketten und entsprechend kurze Aufnahmezeiten nicht untersucht werden können. Der Unterschied zu dem in Referenz [3] aufgeführten α lässt sich damit erklären, dass dort für k_t^0 ein Wert von $7 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ angenommen wurde, während sich hier bei der Auswertung nach Gleichung 8.8 ein k_t^0 für MA von etwa $2 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ergibt. (vgl. Abb. 8.14). Mit der in Abbildung 8.11 illustrierten Korrelation der beiden Parameter ist somit auch der in dieser Arbeit erhaltene niedrigere Wert für α nachvollziehbar. In Abbildung 8.11 wurde gezeigt, dass bei niedrigen Monomerumsätzen innerhalb einer Messreihe ein vergleichsweise hoher Wert von k_t^0 auch ein hohes α bedeutet. Würde man bei der Anpassung mit Gleichung 8.8 k_t^0 bei einem größeren Wert fixieren, ergäbe sich dementsprechend auch für α eine Übereinstimmung mit dem in Referenz [3] angegebenen Wert von 0.32.

Für BA gibt de Kock einen Wert von $\alpha = 0.17-0.19$ an [9], allerdings wie bei MA für Kettenlängen zwischen 50 und 100, was sich, wie bereits erwähnt, nicht mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen vergleichen lässt.

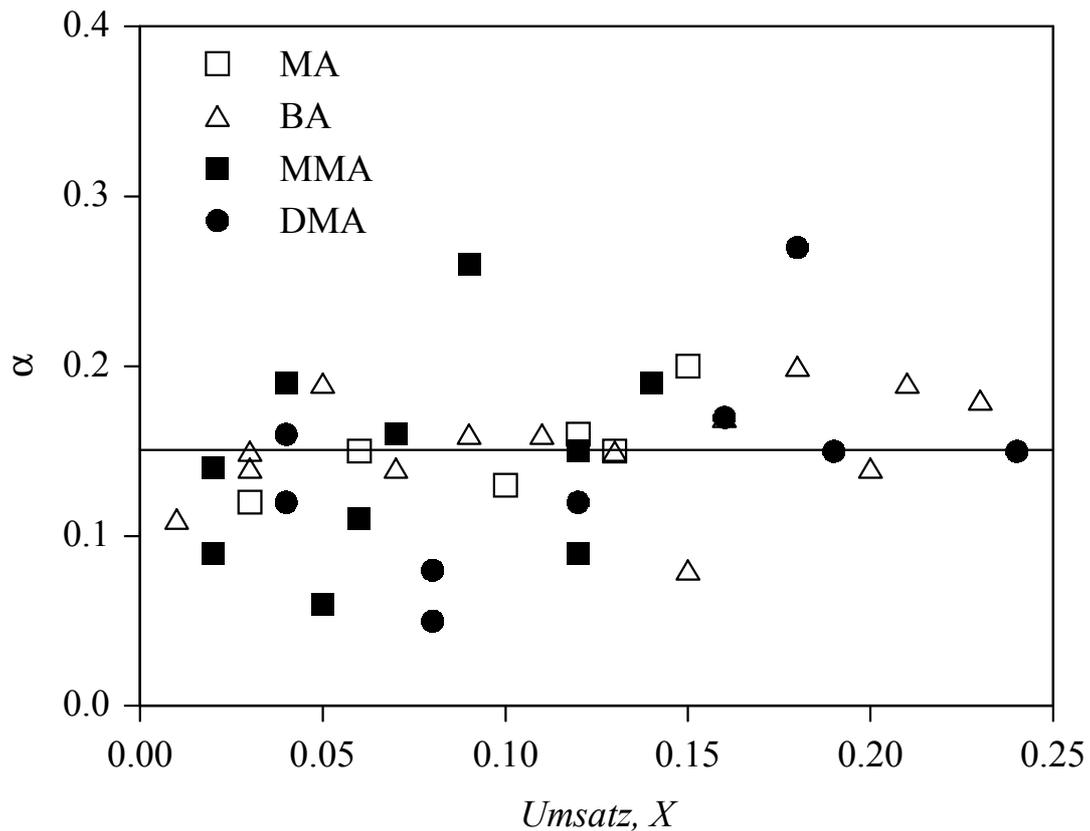


Abb. 8.14: Exponent α aus der Anpassung von Gleichung 8.8 an SP-PLP-Signale für MA, BA und DMA bei 40 °C / 1000 bar sowie für MMA bei 40 °C / 2000 bar. Die horizontale Linie kennzeichnet den Mittelwert von $\alpha = 0.15$.

Die Literaturwerte für MMA von $\alpha = 0.15$ [21] und $\alpha = 0.16$ - 0.17 [22] sind in guter Übereinstimmung mit den in Abbildung 8.15 gezeigten Daten. In diesem Bereich liegen auch die publizierten Ergebnisse für Styrol ($\alpha = 0.24$ [21] und $\alpha = 0.17$ [22]).

Der Mittelwert über alle in Abbildung 8.14 dargestellten Daten für MA, BA, MMA und DMA beträgt $\alpha = 0.15$ und ist als horizontale Linie verdeutlicht. Dieses Ergebnis ist nahe dem von Friedman und O'Shaughnessy [23, 24] vorhergesagten theoretischen Wert von $\alpha = 0.16$ für chemisch- und diffusionskontrollierte Reaktionen in verdünnten Lösungen mit hinreichend großen, linearen Radikalen ($i > 3000$), bei denen sich die Radikalfunktion am Kettenende oder nahe dem Kettenende befindet. Für den Fall, dass bei einem der terminierenden Radikale das aktive Zentrum eher in der Mitte und beim anderen am Kettenende ist, wird $\alpha = 0.27$ angenommen. Schließlich sollte dann, wenn die Radikalfunktion bei beiden Radikalen in der Mitte der Kette zu finden ist, ein Exponent von $\alpha = 0.43$ resultieren [23]. Solche Radikale werden in diesem Kapitel als „mid-chain“ Radikale bezeichnet.

Für die in Abbildung 8.14 gezeigten Untersuchungen ergibt sich ein Exponent $\alpha < 0.2$ auch für Umsätze bis zu 15 oder 20 %, was bei Polymerisationen eindeutig nicht mehr als Bereich verdünnter Lösungen zu bezeichnen ist. Im Folgenden soll das Verhalten bei mittleren und höheren Umsätzen in die Diskussion mit einbezogen werden. Dabei werden Acrylate und Methacrylate getrennt behandelt.

8.3.3 α für Methacrylate bis zu höheren Monomerumsätzen

Bei der Diskussion der Abbildungen 8.3 und 8.4 wurde bereits erwähnt, dass bei höheren Monomerumsätzen die Differenz des mittleren k_t für kurze und lange Signalaufnahmezeiten zunimmt. Das deutet auf ein Ansteigen des Exponenten α mit dem Umsatz hin. In Abbildung 8.15 ist α für Homopolymerisationen von DMA bei 40 °C / 1000 bar und von MMA bei 40 °C / 2000 bar als Funktion des Umsatzes aufgetragen.

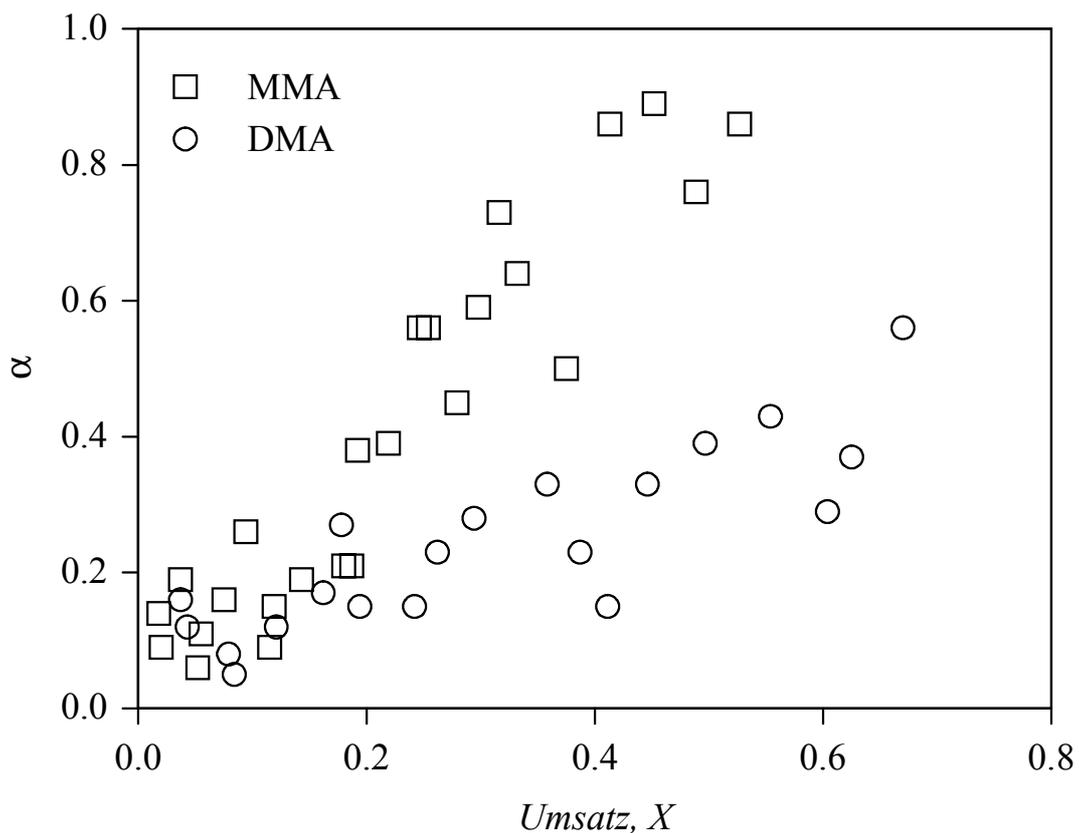


Abb. 8.15: Der Exponent α als Funktion des Monomerumsatzes für Homopolymerisationen von DMA bei 40 °C / 1000 bar und von MMA bei 40 °C / 2000 bar.

Für beide Monomere aus der Abbildung ergibt sich für niedrige Umsätze, wie schon in Abbildung 8.14 gezeigt, ein α um 0.15. Ab etwa 15 % Umsatz erhöht sich der Exponent mit Einsetzen des Geleffekts merklich. Dieses Verhalten ist im Fall von MMA noch stärker ausgeprägt, so dass α schließlich bei einem Umsatz von etwa 50 % nahe eins ist.

Das deutliche Ansteigen von α bei größeren Monomerumsätzen weist auf eine Änderung im Mechanismus der Diffusionskontrolle des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten hin. Im Plateaubereich bei niedrigen Umsätzen wird k_t durch Segmentdiffusion kontrolliert. In diesem Bereich ist α klein und zeigt die mit zunehmender Kettenlänge i verringerte Wahrscheinlichkeit, dass beim Überlappen von zwei Makroradikalen auch die Radikalfunktionen am Kettenende miteinander in Kontakt kommen. Bei höheren Umsätzen gerät k_t zunehmend unter Translationsdiffusionskontrolle und das größere α bedeutet eine starke Einschränkung der Bewegung von langen Ketten. Für durch Translationsdiffusion kontrollierte Terminierungsreaktionen wird für nicht miteinander verstrickte Radikale („non-entangled regime“) in halbverdünnter oder konzentrierter Lösung ein α von 0.5 vorausgesagt [17]. Die hier ermittelten Werte für MMA liegen jedoch deutlich über 0.5 bei höheren Umsätzen. Entsprechend den Erläuterungen zu Gleichung 8.7 wurde von de Gennes [17] für miteinander verstrickte Makroradikale („entangled regime“) ein Exponent von 1.5 vermutet. Welcher Bereich bei den in der Abbildung 8.15 dargestellten Ergebnissen vorliegt, lässt sich anhand der Daten nicht entscheiden. Außerdem wurde bei den Untersuchungen zur MMA-Homopolymerisation (Kapitel 6) davon ausgegangen, dass die Terminierungsreaktion bei Monomerumsätzen größer 50 % durch Reaktionsdiffusion bestimmt wird. In diesem Bereich sollte k_t kettenlängenunabhängig sein. Da in dieser Arbeit keine Daten für noch höhere Umsätze bestimmt werden konnten, bleibt unklar, ob α tatsächlich ein Maximum durchläuft und wieder abfällt.

8.3.4 α für Acrylate bis zu höheren Monomerumsätzen

Entsprechend dem vorherigen Abschnitt werden nun auch für die Acrylate die Ergebnisse bis zu höheren Umsätzen betrachtet. In die Diskussion wird als weiteres Monomer DA miteinbezogen. Abbildung 8.16 stellt α als Funktion des Umsatzes für MA, BA und DA bei 40 °C / 1000 bar dar.

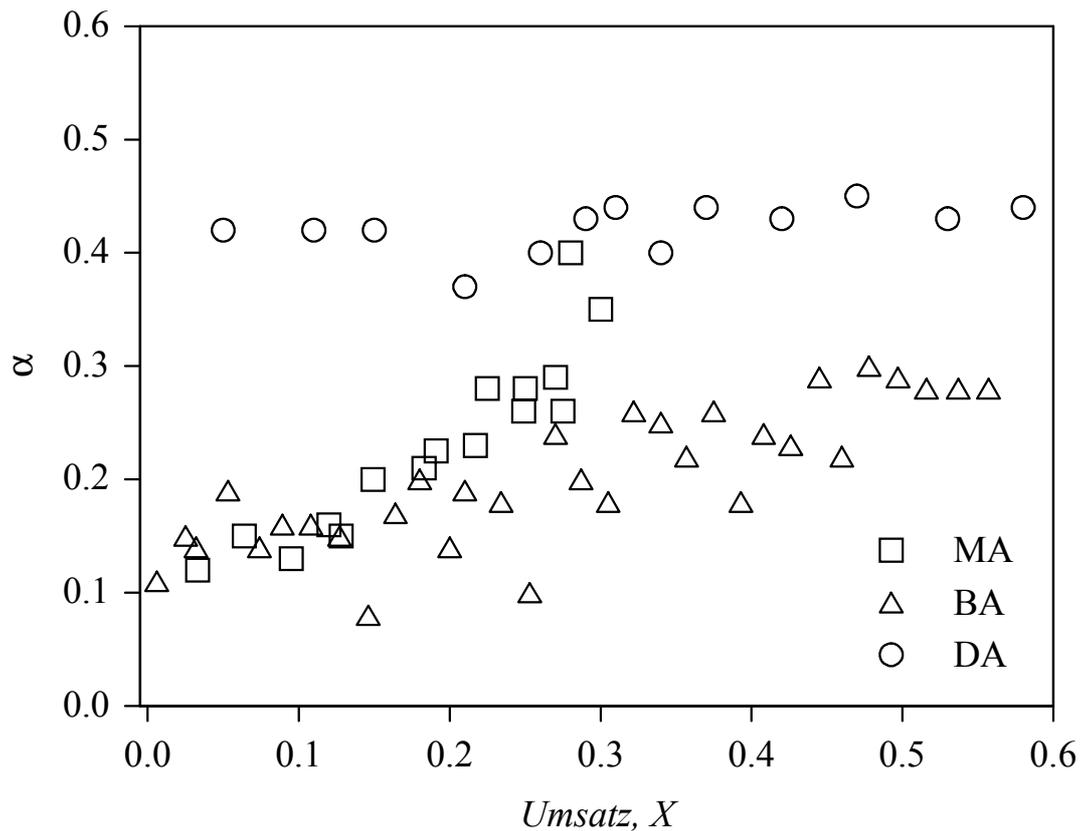


Abb. 8.16: Der Exponent α als Funktion des Monomerumsatzes für Homopolymerisationen von MA, BA und DA bei 40 °C / 1000 bar.

MA und BA zeigen das schon für MMA und DMA aus Abbildung 8.14 bekannte Verhalten. Im Anfangsbereich bis etwa 15 % Monomerumsatz ergibt sich ein α um 0.15 und der Exponent steigt mit zunehmendem Umsatz an. Auffällig ist jedoch, dass zwischen 20 und 30 % Monomerumsatz α für MA jeweils über α für BA liegt. Bei MA ist der Anstieg von α mit dem Umsatz nach dem Anfangsbereich deutlich stärker. Es kann vermutet werden, dass bei MA ähnlich zu MMA bei mittleren Monomerumsätzen andere Diffusionsprozesse für die Terminierungsreaktion bestimmend werden. Bei diesen Monomeren fällt auch das mittlere $\langle k_t \rangle$ im Bereich des Geleffekts besonders stark ab.

Für das auch in der Abbildung 8.16 gezeigte DA jedoch bleibt α nahe 0.4 über dem gesamten Umsatzbereich. In Kapitel 7 wurde bereits das Verhalten des kettenlängengemittelten $\langle k_t \rangle$ für DA bei den gleichen experimentellen Bedingungen diskutiert. Das mittlere $\langle k_t \rangle$ ist entsprechend den dort besprochenen Untersuchungen umsatzunabhängig und somit ist ein konstantes α nicht unerwartet. Schwieriger zu verstehen ist der hohe Absolutwert von α bei diesem Monomer. Da sich DA von den anderen in Abbildung 8.16 dargestellten Acrylaten

durch den deutlich größeren Esterrest unterscheidet, soll im Folgenden der Einfluss der Seitenkette auf α untersucht werden. Deshalb werden in Abbildung 8.17 einige Ergebnisse für Monomere mit ähnlich voluminösem Esterrest, Ethylhexylacrylat und Isodecylacrylat, gezeigt.

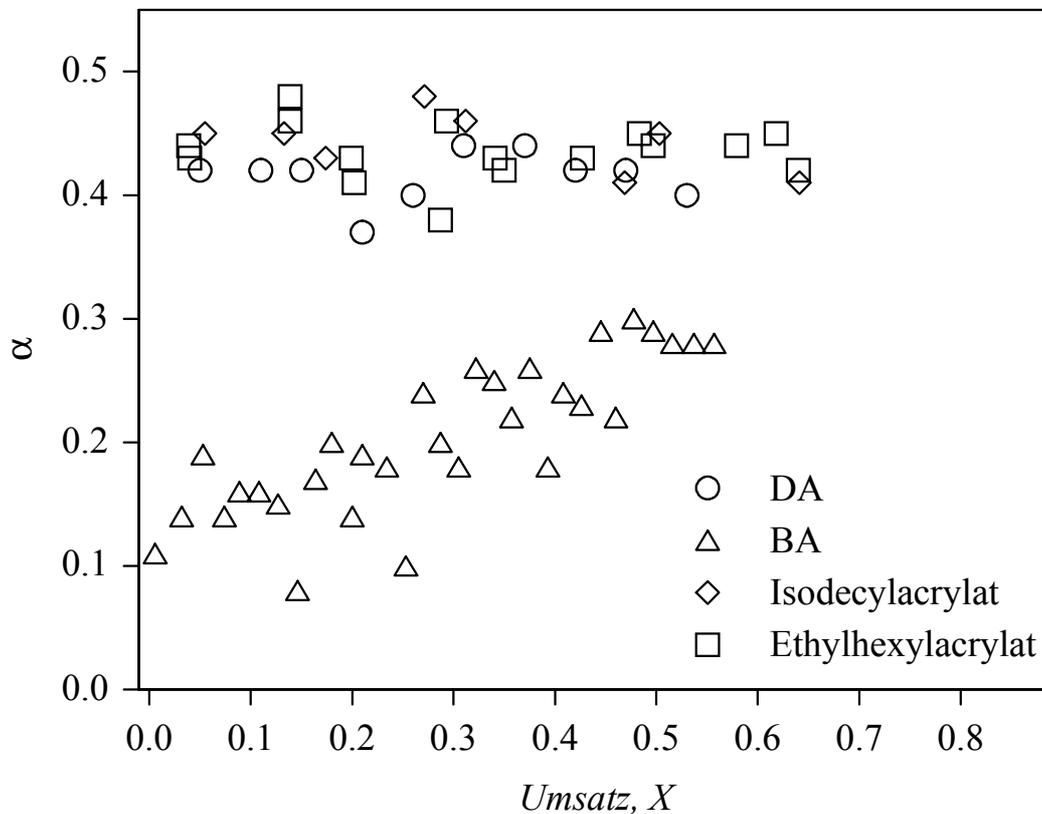


Abb. 8.17: Der Exponent α als Funktion des Monomerumsatzes für Homopolymerisationen von DA, BA, Isodecylacrylat und Ethylhexylacrylat bei 40 °C / 1000 bar.

Aus der Abbildung geht hervor, dass für Ethylhexylacrylat und Isodecylacrylat im Rahmen der Messungenauigkeit eine Kettenlängenabhängigkeit von k_t wie bei DA vorliegt. Der Exponent α ist auch bei diesen Monomeren vom Monomerumsatz unabhängig und liegt bei etwa 0.4.

Gemäß den in Kapitel 8.3.2 vorgestellten theoretischen Überlegungen würde eine Terminierung von Radikalen mit der Radikalfunktion in der Mitte der Kette zu einem α mit dem Wert 0.43 führen. Ein hoher Anteil an Radikalen mit dem aktiven Zentrum in der Mitte würde auch einen bedeutsamen Einfluss auf den Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p ausüben. Radikale dieser Art können durch Transferreaktionen auf das Polymer oder auf das wachsende Makroradikal entstehen.

Bei den hier erwähnten Acrylaten (DA, Ethylhexylacrylat und Isodecylacrylat) wäre eine Übertragung der Radikalfunktion auf den großen Esterrest desselben Kettenglieds denkbar.

Diese Reaktion könnte über einen 6-gliedrigen Übergangszustand verlaufen. Dabei würden wachsende Radikale gebildet, bei denen sich das aktive Zentrum nicht am Ende befindet. Allerdings hätte das Produkt eines solchen intramolekularen Transfers die Radikalfunktion immer noch nahe dem Kettenende, was gemäß der Theorie [23, 24] eher zu einem α von 0.16 führen sollte.

Diese Hypothese der intramolekularen Übertragung sollte in einigen Experimenten überprüft werden. Als Beleg für das Auftreten einer solchen Reaktion können ^{13}C -NMR-Analysen entsprechender Polymerproben dienen. Falls eine intramolekulare Übertragung stattfindet, sollten sich mit dieser Technik tertiäre C-Atome in der Seitenkette und damit Verzweigungen nachweisen lassen. Solche Analysen konnten jedoch wegen unzureichender Löslichkeit des bei der SP-PLP-Technik produzierten sehr hochmolekularen Polymers in den zur Verfügung stehenden NMR-Lösungsmitteln nicht durchgeführt werden. Eine bessere Löslichkeit ließe sich durch chemisch initiierte Polymerisationen oder die Wahl einer höheren Laserfrequenz bei PLP erreichen. Auch durch die Zugabe eines Transferagens könnte die Polymermolmasse gesenkt werden. In jedem dieser Fälle würden jedoch die Reaktionsbedingungen stark verändert werden, so dass die dann erhaltenen NMR-Daten für die SP-PLP-Experimente von nur eingeschränkter Aussagekraft sind.

Als Alternative zu den NMR-Analysen wurden deshalb weitere Monomere mit verschiedenem Esterrest untersucht. Zunächst wurden Messungen mit Hexylacrylat durchgeführt, bei dem nach einer Transferreaktion auf die Seitenkette das aktive Zentrum immer noch nahe dem Kettenende (jetzt nahe dem Ende der Seitenkette) läge und außerdem im Vergleich zum Ethylhexylacrylat noch weniger abgeschirmt wäre. Im Vergleich dazu sollte aus sterischen Gründen beim Cyclohexylacrylat keine Übertragung auf den Cyclohexyl-Ring möglich sein. In diesem Fall kann kein 6-gliedriger Übergangszustand gebildet werden. In der Abbildung 8.18 sind die Ergebnisse dargestellt, die für SP-PLP-Experimente mit diesen Monomeren bei 40 °C / 1000 bar erhalten wurden.

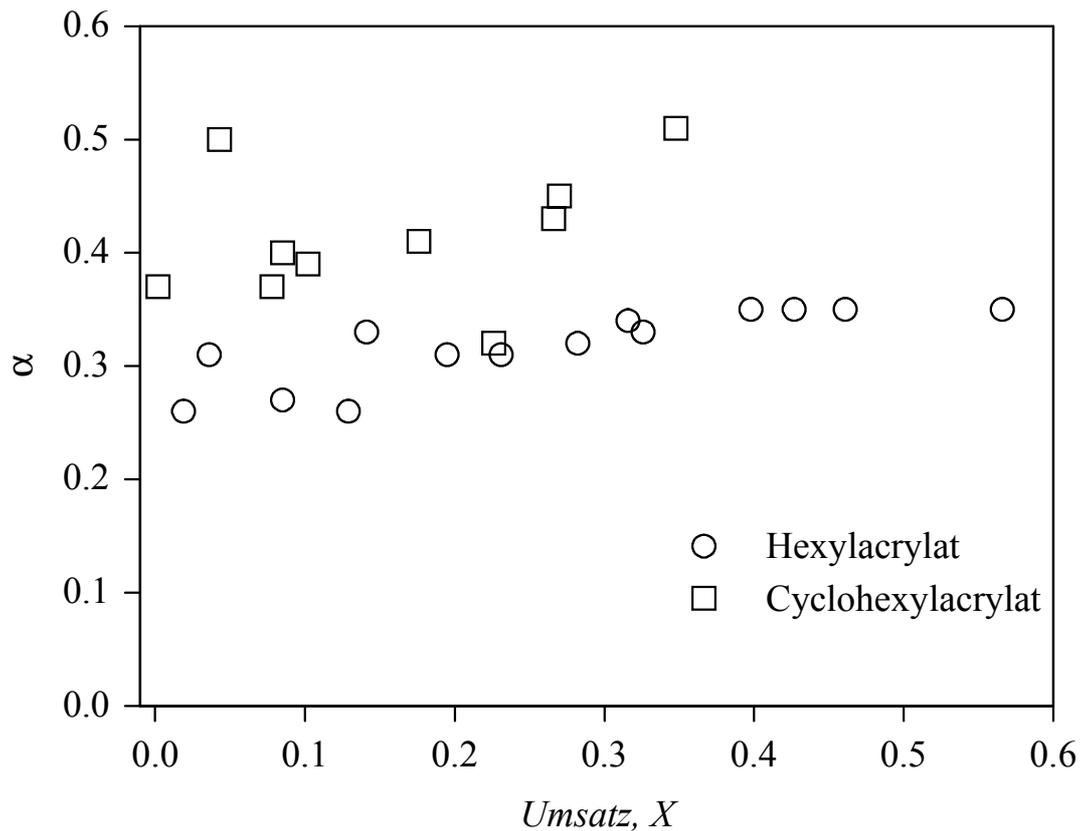


Abb. 8.18: Der Exponent α als Funktion des Monomerumsatzes für Homopolymerisationen von Hexylacrylat und Cyclohexylacrylat bei 40 °C / 1000 bar.

Die Werte für Hexylacrylat scheinen die Hypothese zunächst zu bestätigen. Es ergibt sich ein α um 0.3, was deutlich über dem Wert für MA und BA, aber auch unter dem Wert für DA liegt. Bei einer intramolekularen Transferreaktion wäre im Fall von Hexylacrylat die Radikalfunktion nicht mehr am Kettenende, aber auch nicht weit in der Mitte. Ein α , das zwischen den theoretischen Werten von 0.16 für Reaktionen von „mid-chain“ Radikalen und 0.43 für Reaktionen von „end-chain“ Radikalen miteinander liegt, ist somit verständlich.

Die Experimente mit Cyclohexylacrylat waren wegen eines schnellen Auftretens von Inhomogenitäten schwierig, was sich auch in der erheblichen Streuung der Ergebnisse widerspiegelt. Trotzdem ist klar zu erkennen, dass α für Cyclohexylacrylat im Mittel über dem Wert für Hexylacrylat liegt. Falls ein intramolekularer Transfer auf dasselbe Kettenglied stattfinden würde, müsste es jedoch umgekehrt sein.

Einen weiteren Hinweis, ob eine intramolekulare Reaktion mit der Seitenkette stattfindet, kann der Vergleich von BA mit *tert*-Butylacrylat, das als weiteres Monomer untersucht wurde, liefern. Die Ergebnisse für diese beiden Monomere sind in Abbildung 8.19 veranschaulicht. Ähnlich wie bei den Polymerisationen aus Abbildung 8.18 sollte eine Übertragung bei

tert-Butylacrylat nicht möglich sein, während BA eine solche Reaktion eingehen könnte. Bei BA wäre dann allerdings das aktive Zentrum trotzdem am Kettenende und wiederum würde $\alpha = 0.16$ resultieren. Die schon in Abbildung 8.16 gezeigten BA-Daten können somit die Hypothese ohnehin weder bestätigen noch widerlegen.

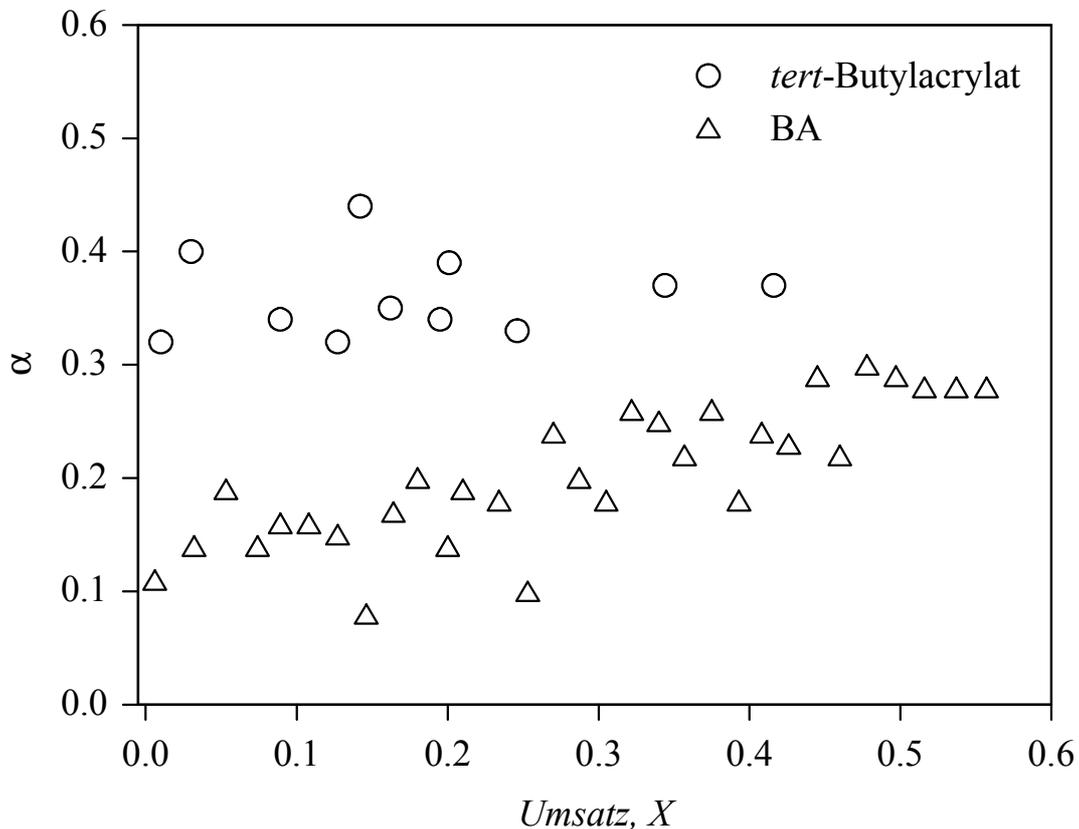


Abb. 8.19: Der Exponent α als Funktion des Monomerumsatzes für Homopolymerisationen von BA und *tert*-Butylacrylat bei 40 °C / 1000 bar.

Das Ergebnis für *tert*-Butylacrylat hingegen ist eindeutig. Es ergibt sich ein Exponent um 0.35, obwohl hier keine Übertragungsreaktion auf die Esterseitenkette über einen 6-gliedrigen Übergangszustand stattfinden kann. Zusammen mit den in Abbildung 8.18 gezeigten Daten für Hexylacrylat und Cyclohexylacrylat zeigen diese Untersuchungen also, dass sich ein solcher Transfer auf den Esterrest als Grund für die größere Kettenlängenabhängigkeit von k_t bei einigen Monomeren ausschließen lässt.

Außer der Übertragung auf den Esterrest desselben Kettengliedes kommt eine weitere Transferreaktion für die Bildung von Radikalen mit aktivem Zentrum in der Mitte der Kette infrage. Die Ergebnisse legen nahe, dass die Radikalfunktion intra- oder intermolekular auf andere Monomereinheiten der wachsenden Kette durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms

übertragen werden könnte. Dies ist bei Acrylaten wegen der höheren Reaktivität und Flexibilität der Makroradikale wahrscheinlicher als bei Methacrylaten. Auch auf diese Weise können verzweigte Polymere entstehen. Der intramolekulare Transfer verläuft meist über einen 6-gliedrigen Übergangszustand mit den letzten 3 Monomereinheiten und wird als „backbiting“ bezeichnet [25, 26]. Über einen solchen Mechanismus entstehen Kurzkettenverzweigungen. Es ist jedoch auch eine Übertragung auf weiter vom aktiven Zentrum entfernte Kettenglieder mit der Bildung von Langkettenverzweigungen vorstellbar, wobei sich eine solche Reaktion nicht vom Transfer zum Polymer unterscheidet. Das Auftreten von Transferreaktionen wurde bereits als Erklärung für hohe Reaktionsordnungen des Monomers bei Polymerisationen von *n*-Alkylacrylaten vorgeschlagen [27] und von einigen Arbeitsgruppen bei Polymerisationen verschiedener Acrylate, wie BA [28, 29, 30, 31, 32], Cyclohexylacrylat [33], Ethylhexylacrylat [34] und Phenylacrylat [35] beobachtet. Während Ahmad et al. [28] für BA fanden, dass es sich bei den Verzweigungen mehrheitlich um Langkettenverzweigungen handelt, deuteten die Untersuchungen von Plessis et al. [30, 31, 32] bei demselben Monomer auf eine Dominanz von Kurzkettenverzweigungen hin.

In beiden Fällen ist für die Wahrscheinlichkeit einer solchen Reaktion die Anzahl der zur Verfügung stehenden Wasserstoffatome sowie die Stabilität der neu gebildeten Radikale von Bedeutung. So können etwa bei DA im Vergleich zu etwa BA deutlich mehr H-Atome abstrahiert werden. Im Fall von *tert*-Butylacrylat wird eine Radikalfunktion im Esterrest besser stabilisiert als bei BA. Im Folgenden werden weitere Experimente zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Bildung von „mid-chain“ Radikalen und der Größe der Kettenlängenabhängigkeit von k_t vorgestellt.

In Abbildung 8.20 ist der Parameter α als Funktion des Monomerumsatzes für Polymerisationen von Phenylacrylat und Benzylacrylat dargestellt. Bei diesen Monomeren ist die Abstraktion eines Wasserstoffatoms vom Esterrest wegen der geringen Stabilität der entstehenden Radikale sehr unwahrscheinlich. Es stehen also nur die wenigen Wasserstoffatome aus der Hauptkette für Übertragungsreaktionen zur Verfügung. Dementsprechend sollte die Konzentration von „mid-chain“ Radikalen gering und damit der Exponent α niedrig sein.

Ähnlich wie bei Cyclohexylacrylat waren die Experimente mit Phenylacrylat und Benzylacrylat aufgrund von leicht auftretenden Inhomogenitäten der Reaktionsmischung schwierig. Trotzdem ist aus den Daten deutlich ersichtlich, dass die Kettenlängenabhängigkeit von k_t bei niedrigen Umsätzen wie vorausgesagt gering ist und mit dem Umsatz ansteigt. Die

beiden Monomere verhalten sich somit wie BA oder MA, unterscheiden sich aber deutlich von den anderen Monomeren mit großem Esterrest.

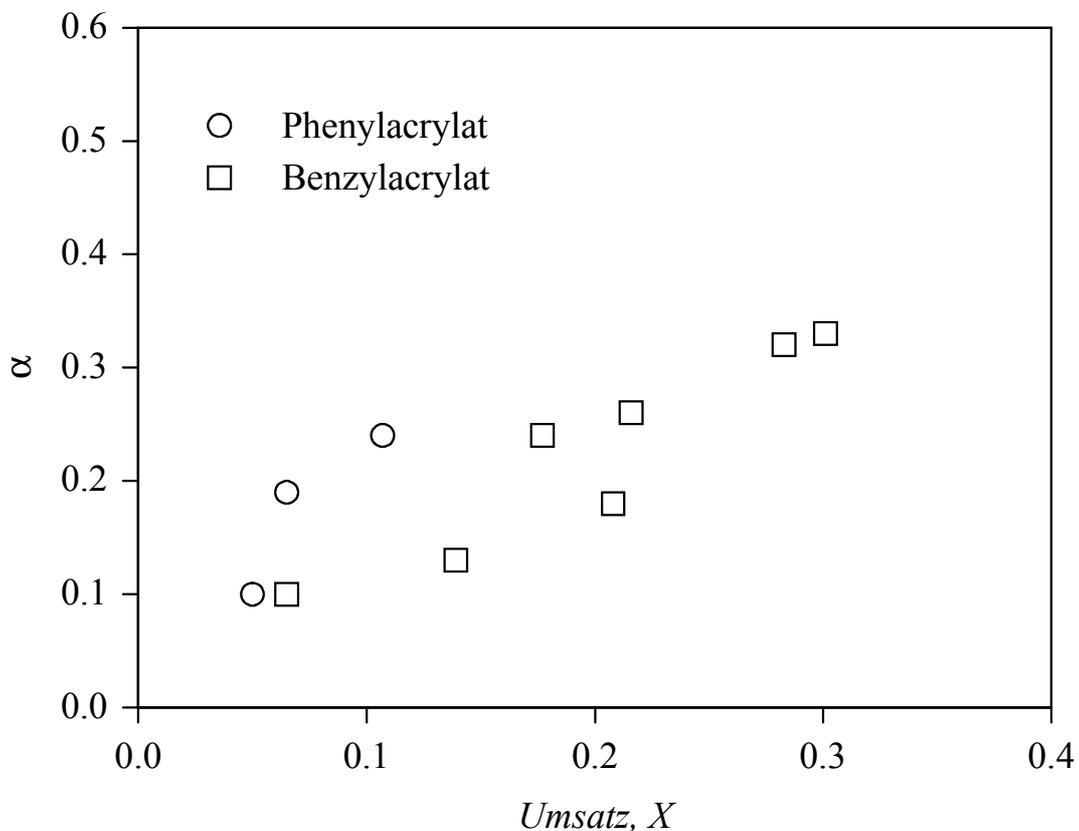


Abb. 8.20: Der Exponent α als Funktion des Monomerumsatzes für Homopolymerisationen von Phenylacrylat und Benzylacrylat bei 40 °C / 1000 bar.

Die hier gezeigten Daten bestätigen somit die Hypothese einer Beteiligung von Radikalen mit aktivem Zentrum in der Mitte der Kette. An dieser Stelle kann zudem ausgeschlossen werden, dass allein die Größe des Esterrests durch eine Abschirmung der Radikalfunktion die Kettenlängenabhängigkeit bestimmt. In einem solchen Fall müssten die Ergebnisse für Phenylacrylat und Benzylacrylat eher denen von Cyclohexylacrylat oder von anderen Monomeren mit voluminöser Esterseitenkette ähneln. Außerdem dürfte es dann keinen großen Unterschied zwischen den oben gezeigten Ergebnissen für DA und DMA geben.

Unter Berücksichtigung einer Transferreaktion zur Bildung von Makroradikalen mit dem aktiven Zentrum in der Mitte der Kette lässt sich ein kinetisches Schema aufstellen, in dem bei den Terminierungsreaktionen jeweils Rekombination und Disproportionierung berücksichtigt sind. Der Übertragungsschritt wird als „interner Transfer“ bezeichnet, unabhängig davon, ob Lang- oder Kurzkettenverzweigungen gebildet werden.

Initiierung:	$I \cdot + M \rightarrow R_1 \cdot$	k_p
Wachstum:	$R_i \cdot + M \rightarrow R_{i+1} \cdot$	k_p
Interner Transfer:	$R_i \cdot \rightarrow R_{i \text{ mid}} \cdot$	k_{itr}
Wachstum tertiäres Radikal:	$R_{i \text{ mid}} \cdot + M \rightarrow R_{i+1} \cdot$	$k_{p \text{ mid}}$
Terminierung:	$R_i \cdot + R_j \cdot \rightarrow P_{i+j}$	k_t
	$R_i \cdot + R_j \cdot \rightarrow P_i + P_j$	k_t
	$R_{i \text{ mid}} \cdot + R_{j \text{ mid}} \cdot \rightarrow P_{i+j}$	$k_{t \text{ mid}}$
	$R_{i \text{ mid}} \cdot + R_{j \text{ mid}} \cdot \rightarrow P_i + P_j$	$k_{t \text{ mid}}$
	$R_i \cdot + R_{j \text{ mid}} \cdot \rightarrow P_{i+j}$	$k_{t \text{ mid}_n}$
	$R_i \cdot + R_{j \text{ mid}} \cdot \rightarrow P_i + P_j$	$k_{t \text{ mid}_n}$

Es erscheint interessant, die Abnahme der Monomerkonzentration nach einem Laserpuls entsprechend dem vorgestellten kinetischen Schema zu modellieren, z. B. mit dem Programmpaket PREDICI[®]. Die Anzahl der unbekanntenen Koeffizienten ist jedoch sehr groß, da bei jeder Terminierungsreaktion die Kettenlängenabhängigkeit von k_t mit weiteren Parametern berücksichtigt werden muss. Problematisch ist ebenso die Verwendung von Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten aus der Literatur, da diese bei Gültigkeit des vorgestellten Schemas als eine Kombination von k_p und $k_{p \text{ mid}}$ und somit als „effektive“ Koeffizienten angesehen werden müssen. Eine aussagekräftige Modellierung von SP-PLP-Signalen mit diesem Schema ist somit nicht möglich.

Die Aktivierungsenergie für die Übertragungsreaktion ist hoch (29.3 kJ/mol für BA [36]). Deshalb sollten Untersuchungen bei tieferen Temperaturen zu weniger „mid-chain“ Radikalen und damit geringerem α führen. In Abbildung 8.21 sind die Ergebnisse für Ethylhexylacrylat und Isodecylacrylat bei 1000 bar und verschiedenen Temperaturen dargestellt.

Wie erwartet, ergibt sich für die Messungen bei 10 °C im Mittel ein geringerer Wert für α als bei 40 °C. Der Unterschied ist jedoch nicht so groß, wie anhand der hohen Aktivierungsenergie für den Übertragungsschritt zu vermuten wäre. Eine Erklärung ergibt sich bei genauerer Betrachtung des vorgestellten kinetischen Schemas.

Es wird davon ausgegangen, dass die „mid-chain“ Radikale nach dem ersten Wachstumsschritt wieder den normalen Radikalen mit aktivem Zentrum am Kettenende zuzurechnen sind. Ein hoher Exponent α resultiert aus einer deutlichen Beteiligung von „mid-chain“ Radikalen an der Terminierungsreaktion. Eine entsprechend große Konzentration

dieser Radikale lässt sich durch ein hohes k_{itr} oder durch eine niedrige Geschwindigkeit für den Wachstumsschritt der „mid-chain“ Radikale erreichen.

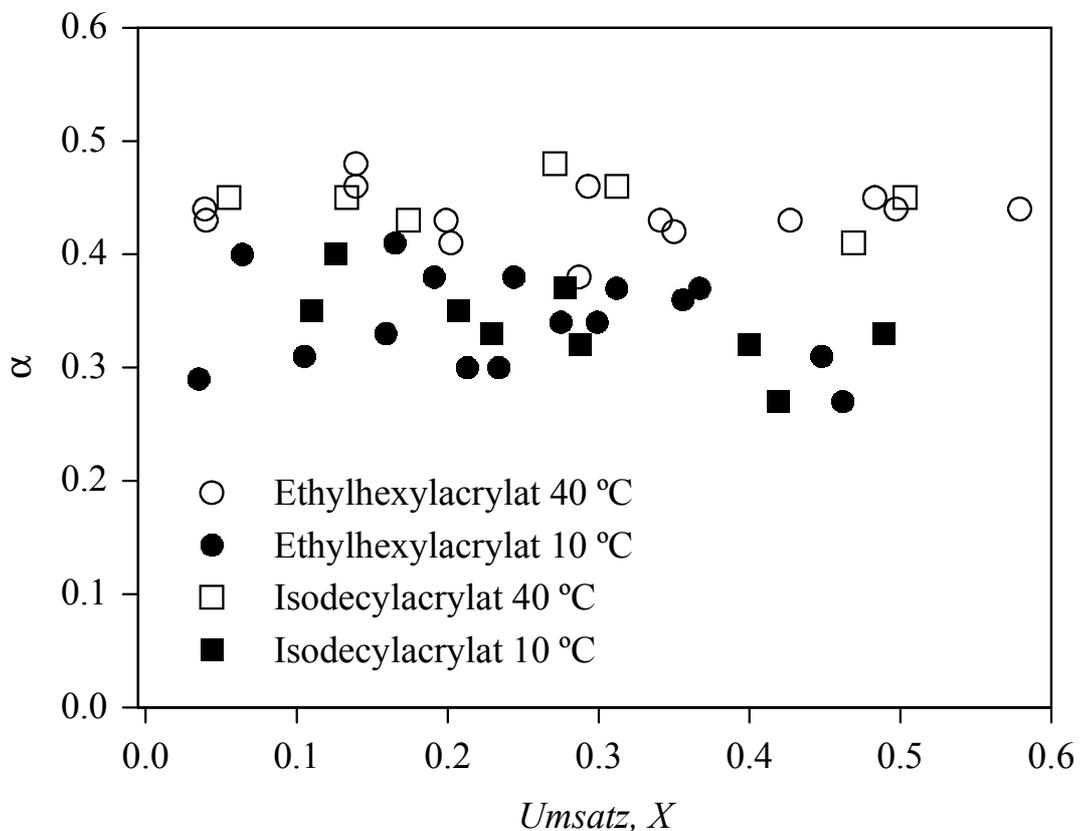


Abb. 8.21: Der Exponent α als Funktion des Monomerumsatzes für Ethylhexylacrylat und Isodecylacrylat bei 1000 bar und verschiedenen Temperaturen.

Als Koeffizient für eine Wachstumsreaktion zeigt auch $k_{p\text{mid}}$ eine hohe Aktivierungsenergie [30, 37]. Es werden bei niedrigerer Temperatur zwar weniger „mid-chain“ Radikale gebildet. Diese werden aber auch langsamer wieder zu „end-chain“ Radikalen und stehen somit länger für Terminierungsreaktionen zur Verfügung. Bei der Betrachtung des Einflusses von „mid-chain“ Radikalen auf die Kettenlängenabhängigkeit von k_t ist also das Verhältnis $k_{itr} / (k_{p\text{mid}} \cdot c_M)$ entscheidend.

Aus dieser Überlegung heraus ergibt sich aber auch, dass ein Nachweis von verzweigtem Polymer etwa mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie nicht notwendigerweise einen hohen Exponenten α bedeutet. Falls das Wachstum der „mid-chain“ Radikale hinreichend schnell ist, treten verzweigte Ketten auf, obwohl die Terminierungsreaktion nicht durch diese Radikale bestimmt wird. Weitere Hinweise auf den Ursprung der unterschiedlichen

Kettenlängenabhängigkeit von k_t bei den betrachteten Monomeren können Experimente in Lösung erbringen. Im nächsten Abschnitt werden solche Untersuchungen vorgestellt.

8.3.5 DA und BA in überkritischem CO₂

Überkritisches CO₂ (scCO₂) ist als Lösungsmittel für radikalische Polymerisationen aus ökologischen, ökonomischen und praktischen Gründen von großem Interesse. CO₂ lässt sich aufgrund des niedrigen kritischen Drucks leicht in den überkritischen Zustandsbereich überführen. Durch Druck- und Temperaturvariation lassen sich die Dichte und Lösungsmittelgüte in einem weiten Bereich verändern, wobei die Viskosität gering bleibt.

Es wurden bereits für zahlreiche Homo- und Copolymerisationen Daten für die Geschwindigkeitskoeffizienten der Wachstums- und Terminierungsreaktion mittels PLP-SEC und SP-PLP in diesem Lösungsmittel ermittelt [38, 39, 40, 41, 42, 43, 44]. Die Verfügbarkeit solcher Daten, die bei ähnlichen Bedingungen wie die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse ermittelt wurden, erleichtert die Interpretation der hier erhaltenen Parameter. Aus diesem Grund war für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen CO₂ anderen Lösungsmitteln vorzuziehen. Bei Experimenten mit scCO₂ wird abweichend von der in Kapitel 5 vorgestellten Innenzellentechnik die Hochdruckzelle direkt mit einer Mischung aus Lösungsmittel und Monomer befüllt. Der weitere Ablauf der Messungen entspricht dem für Experimente zur Substanzpolymerisation. Eine Beschreibung der Apparatur zum Befüllen von Hochdruckmesszellen mit Mischungen aus Monomer und überkritischem CO₂ findet sich bei Schmaltz [45].

Ziel der Untersuchungen war es, den Einfluss von scCO₂ auf die Kettenlängenabhängigkeit von k_t zu bestimmen. Die Änderungen der Viskosität des Mediums sowie der Lösungsmittelgüte sollten weitere Aufschlüsse darüber geben, welche Mechanismen für die Größe des Parameters α verantwortlich sind. Durch die verringerte Konzentration des Monomers in der Lösung sollten die wachsenden Radikale weniger miteinander verstrickt („entangled“) vorliegen. In der Abbildung 8.22 sind zunächst die mittleren Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $\langle k_t \rangle$ für Homopolymerisationen von DA und BA bei 40 °C / 1000 bar in Substanz und in 40 Gew.% CO₂ gezeigt.

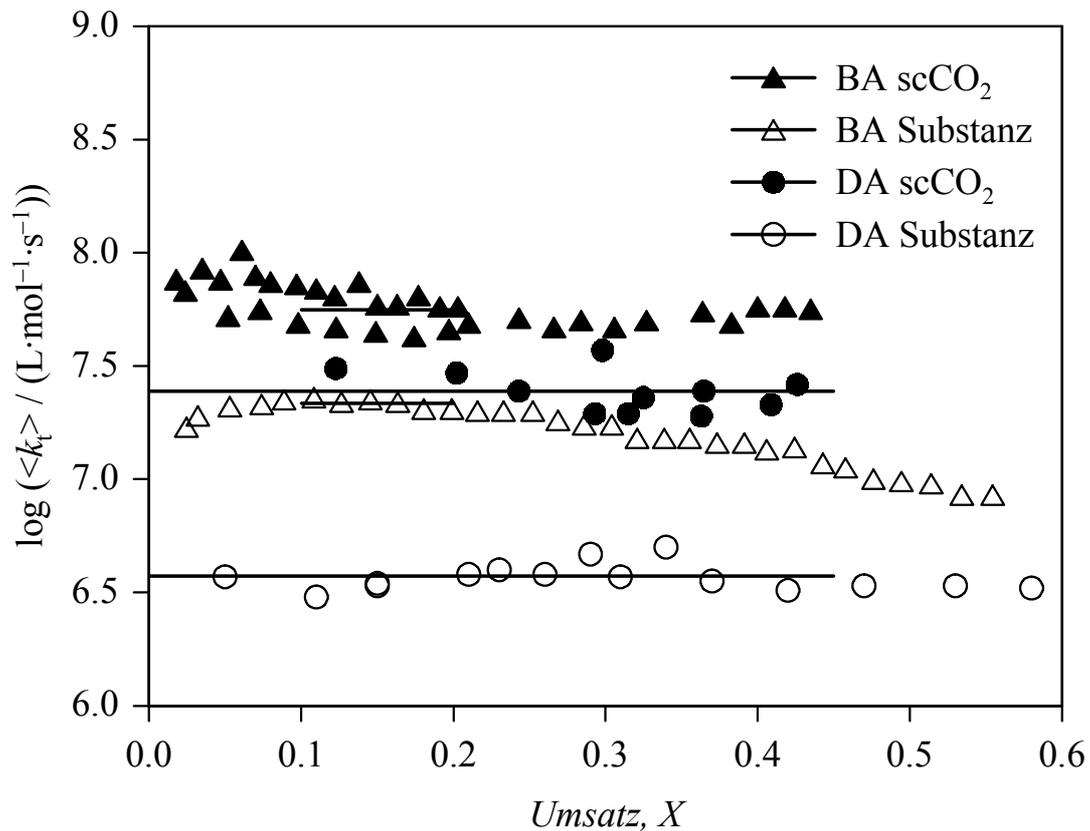


Abb. 8.22: Mittlere Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $\langle k_t \rangle$ für DA und BA bei 40 °C / 1000 bar in Substanz und in 40 Gew. % CO₂.

Der Einfluss von CO₂ auf das mittlere $\langle k_t \rangle$ wurde bereits von Nelke [44] mit DMPA als Photoinitiator und längerer Signalaufnahmezeit untersucht. Es wurde festgestellt, dass $\langle k_t \rangle$ bei Zugabe von 40 Gew. % CO₂ um etwa den Faktor 8 erhöht wird. Für die in dieser Arbeit erhaltenen Daten ergibt sich in guter Übereinstimmung für die in Abbildung 8.22 eingezeichneten Mittelwerte eine Steigerung um etwa den Faktor 7. Auch die Absolutwerte von $\langle k_t \rangle$ sind denen von Nelke [44] sehr ähnlich. Offensichtlich gleichen sich die Einflüsse durch den nicht idealen Initiator DMPA und die längere Aufnahmezeit aus. Bei der Verwendung von DMPA erhöht sich das gemessene $\langle k_t \rangle$ durch die inhibierende Wirkung eines der Radikalfragmente (siehe Kapitel 6) während durch die Kettenlängenabhängigkeit von k_t das mittlere $\langle k_t \rangle$ bei längerer Aufnahmezeit abnimmt.

Für die BA-Daten ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Schmaltz [45]. Diese Messungen [45] wurden ebenfalls mit DMPA und längerer Signalaufnahmezeit durchgeführt. Durch die Zugabe von CO₂ ergab sich eine Steigerung von $\langle k_t \rangle$ um etwa den Faktor 4. Bei den Experimenten mit BA fand Schmaltz [45] die Besonderheit, dass $\langle k_t \rangle$ zu Beginn der Polymerisation ansteigt und erst nach 10-20 %

Monomerumsatz in einen Plateaubereich gelangt. Der hier angegebene Faktor für die Zunahme von $\langle k_t \rangle$ bezieht sich auf diesen Plateaubereich.

Bei den Daten aus Abbildung 8.22 ist ein Ansteigen von $\langle k_t \rangle$ nur für die BA-Messung in Substanz zu erkennen. Die Messwerte für den Anfangsbereich weisen bei Experimenten in CO_2 oftmals eine größere Unsicherheit auf, da geringe Mengen an Sauerstoff in der Messzelle nicht immer völlig zu vermeiden sind und dadurch oftmals eine Inhibierung zu Beginn der Messung zu beobachten ist. So wurden bei den hier diskutierten Messungen in CO_2 bei beiden Monomeren zu Beginn des Experiments einige Laserpulse abgegeben, ohne dass eine Reaktion zu beobachten war. Es kann somit nicht ausgeschlossen werden, dass auch bei den ersten „richtigen“ Signalen eine Beeinflussung durch Restsauerstoff vorlag. Diese Inhibierung kann zu einem höheren gemessenen $\langle k_t \rangle$ bei niedrigen Umsätzen führen und somit den eigentlich zu beobachtenden Anstieg dieses Koeffizienten ausgleichen bzw. unsichtbar werden lassen. Für den bei der Messung in Substanz gefundenen Plateaubereich zwischen 10 und 20 % Umsatz ergibt sich in guter Übereinstimmung mit den Daten von Schmaltz [45] eine Zunahme von $\langle k_t \rangle$ um etwa den Faktor 3.

In Abbildung 8.23 zeigt den Parameter α für DA in Substanz und in CO_2 aus einer Auswertung der schon in Abbildung 8.22 vorgestellten Messungen unter Berücksichtigung der Kettenlängenabhängigkeit von k_t .

Innerhalb der Messungenauigkeit ist für DA kein Einfluss des CO_2 auf den Exponenten α zu erkennen, d. h. auch in Lösung ergibt sich ein α von etwa 0.4. Die Werte für Messungen mit CO_2 weisen eine etwas größere Streuung auf, was sich durch die schlechtere Signalqualität erklären lässt. Das liegt einerseits an der durch das Lösungsmittel verringerten Monomerkonzentration und andererseits an der bereits beschriebenen Zunahme des mittleren $\langle k_t \rangle$ bei den Messungen in CO_2 , was sich weiterhin verschlechternd auf das Signal-Rausch-Verhältnis auswirkt.

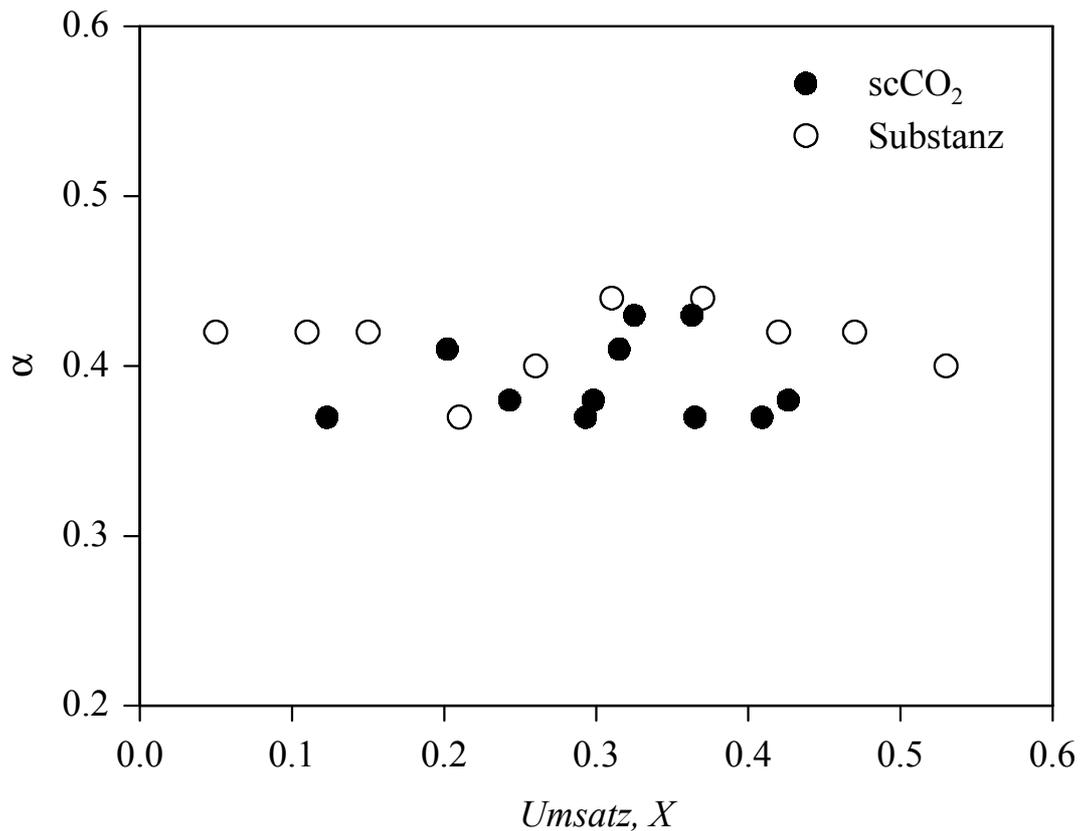


Abb. 8.23: Der Exponent α als Funktion des Monomerumsatzes für die Homopolymerisation von DA in Substanz und in 40 Gew.% CO₂ bei 40 °C / 1000 bar.

Überkritisches CO₂ ist im Vergleich zu Acrylaten mit kurzkettigen Estergruppen für DA und Poly-DA ein gutes Lösungsmittel. Die Viskosität der Mischung erniedrigt sich durch die Zugabe von CO₂. Dadurch erhöht sich die Beweglichkeit der Radikale und sie überlappen häufiger miteinander. Somit sollte CO₂ zu einer Erhöhung von k_t^0 und damit zu der schon erwähnten Steigerung des mittleren $\langle k_t \rangle$ ohne Zunahme von α führen. In Abbildung 8.24 ist k_t^0 für DA und BA jeweils in Substanz und in CO₂ bei 40 °C / 1000 bar dargestellt.

Im Fall von DA in CO₂ zeigt sich ab etwa 20 % Monomerumsatz ein nahezu konstantes k_t^0 . Unter 20 % Umsatz sind die Daten wegen der bereits erwähnten möglichen Inhibierung durch Restsauerstoff mit einem größeren Fehler behaftet. Im konstanten Bereich liegen die Werte für k_t^0 bei den Messungen mit CO₂ deutlich über denen in Substanz. Der Unterschied beträgt etwa den Faktor 4, was noch nicht die bei $\langle k_t \rangle$ gefundene Differenz (Faktor 7) erklärt. Jedoch sind beim mittleren $\langle k_t \rangle$ auch Einflüsse durch die Signalaufnahmezeit und damit durch die Kettenlänge zu berücksichtigen. So ist bei gleicher Aufnahmezeit wegen der geringeren Monomerkonzentration in CO₂ die mittlere Kettenlänge kleiner und damit $\langle k_t \rangle$ größer.

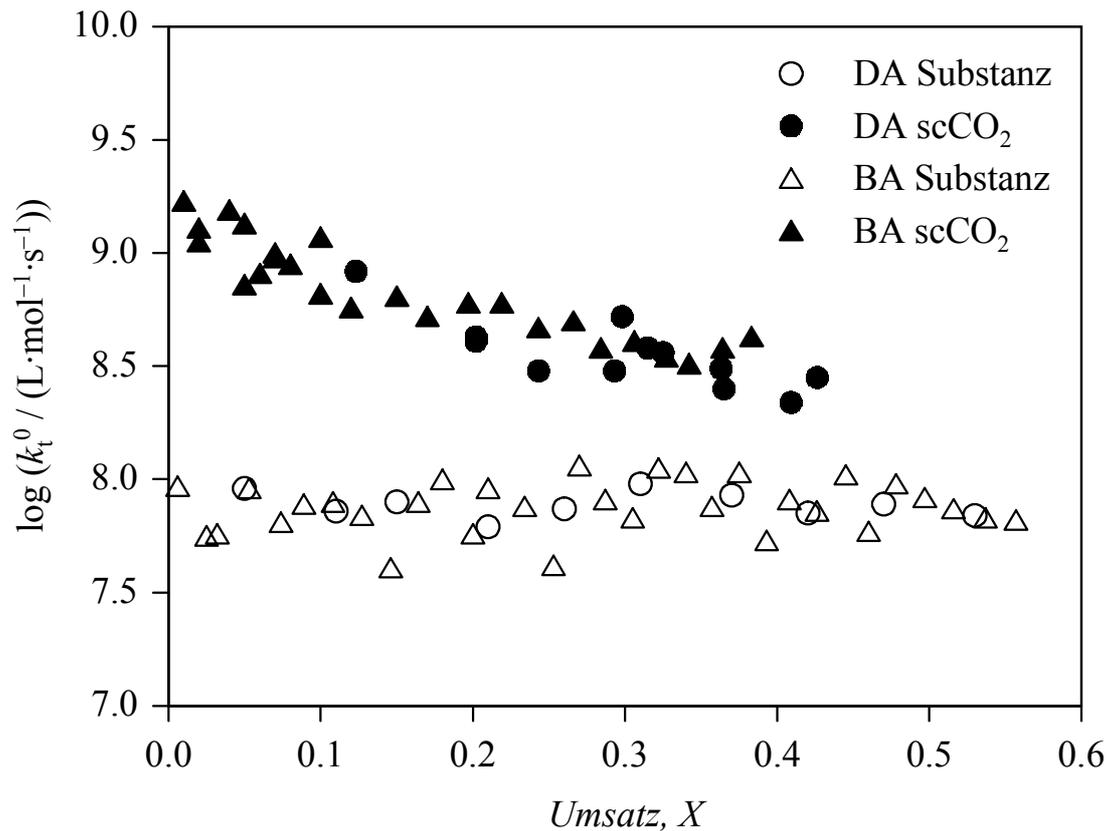


Abb. 8.24: Umsatzabhängigkeit von $\log(k_t^0 / (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}))$ für Homopolymerisationen von DA und BA in Substanz sowie in 40 Gew.% CO_2 bei $40\text{ }^\circ\text{C} / 1000\text{ bar}$.

Bei BA in CO_2 im Anfangsbereich bis etwa 10 % Umsatz als Auffälligkeit ein abfallendes k_t^0 zu beobachten. Bei der Diskussion der Daten aus Abbildung 8.22 wurde bereits erwähnt, dass für das mittlere $\langle k_t \rangle$ zu Beginn der Polymerisation ungewöhnlich hohe Werte erhalten wurden. Dieser Befund zeigt sich nun auch im k_t^0 . Bei den Untersuchungen in CO_2 ergibt sich also sowohl für DA als auch für BA bei niedrigen Monomerumsätzen die Besonderheit eines sehr hohen k_t^0 . Erklären lässt sich dies durch Reste von Sauerstoff oder einer anderen Verunreinigung, die zu Beginn der Polymerisation zu verstärkter Terminierung führt.

Die Werte für k_t^0 von BA in Substanz und in CO_2 unterscheiden sich zwischen 10 und 20 % Monomerumsatz um den Faktor 10. In diesem Bereich zeigte sich für $\langle k_t \rangle$ in Substanz ein Plateau (Abbildung 8.22) und es wurde eine Steigerung von $\langle k_t \rangle$ durch CO_2 -Zugabe um den Faktor 4 festgestellt. Durch das Lösungsmittel CO_2 erhöht sich also im Fall von BA k_t^0 deutlich stärker als $\langle k_t \rangle$. Dieser Unterschied ist größer als bei DA und es kann davon ausgegangen werden, dass bei BA auch der Exponent α durch das CO_2 beeinflusst (d. h. erhöht) wird. In Abbildung 8.25 ist α für Homopolymerisationen von BA in Substanz und in scCO_2 bei $40\text{ }^\circ\text{C} / 1000\text{ bar}$ dargestellt.

Für BA ergibt sich wie vermutet ein völlig anderes Bild für den Einfluss des CO_2 auf α als bei DA. Wie in Abbildung 8.25 gezeigt, erhöht sich α bei niedrigen Monomerumsätzen von etwa 0.15 in Substanz auf etwa 0.35 in Lösung. Außerdem steigt der Exponent ohne Lösungsmittel mit dem Monomerumsatz bis auf etwa 0.3 an, so dass sich die Werte für α bei höheren Umsätzen annähern. In CO_2 scheint α zu höheren Umsätzen hin etwas abzunehmen. Dafür kann aber kein physikalischer Grund gefunden werden. Im Anfangsbereich bis 10 % Umsatz wurden auffällig hohe Werte für k_t^0 ermittelt (Abbildung 8.24). Aufgrund der bereits beschriebenen Korrelation von k_t^0 und α ist es denkbar, dass auch die Werte von α zu Beginn der Polymerisation etwas überschätzt werden und eigentlich im Bereich der zwischen 20 und 40 % Umsatz erhaltenen Daten liegen müssten. Trotz dieser Unsicherheit zu Beginn der Polymerisation unterscheiden sich die Ergebnisse für α in Substanz und in CO_2 deutlich.

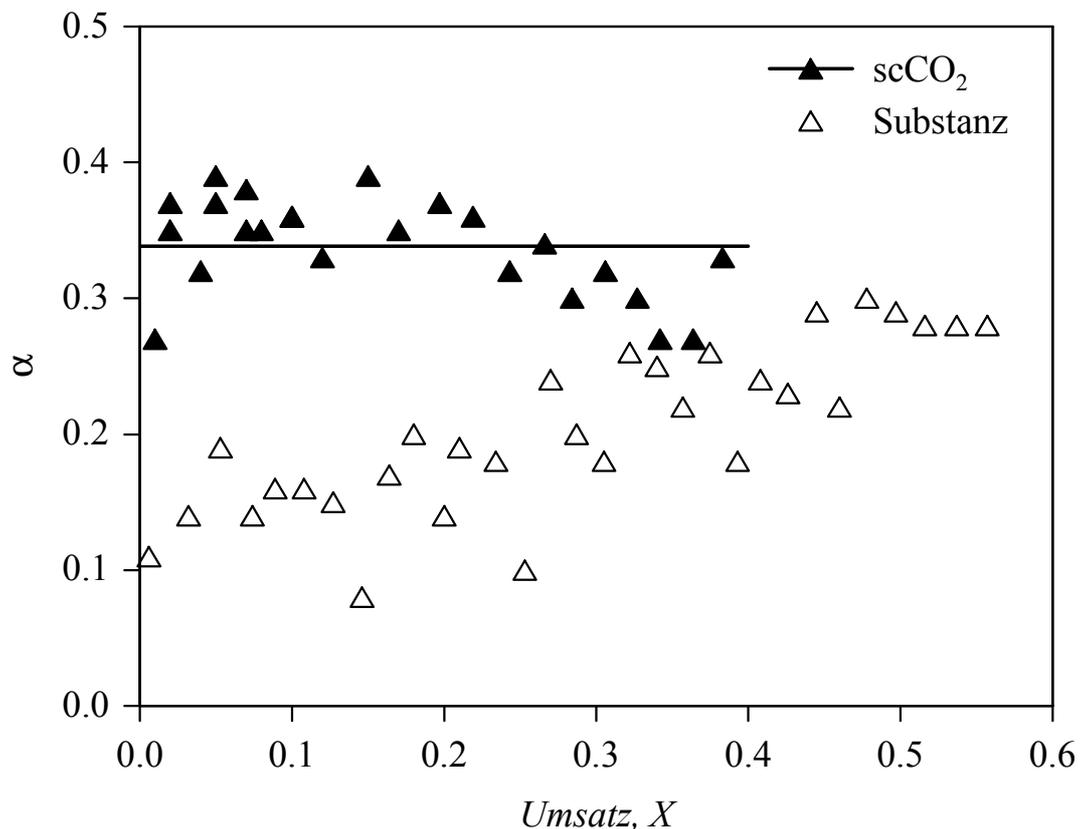


Abb. 8.25: Der Exponent α als Funktion des Monomerumsatzes für die Homopolymerisation von BA in Substanz und in 40 Gew.% CO_2 bei 40 °C / 1000 bar.

Für Poly-BA ist CO_2 ein schlechteres Lösungsmittel als für Poly-DA und es kann davon ausgegangen werden, dass es bei den Makroradikalen zu einer verstärkten Knäuelbildung kommt. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit einer intramolekularen Übertragungsreaktion

mit der Bildung von „mid-chain“ Radikalen erhöht. Dieser Effekt tritt vor allem in schlechten Lösungsmitteln auf.

In der Literatur finden sich einige Beispiele dafür, dass im Allgemeinen durch die Zugabe eines Lösungsmittels während der Reaktion der Anteil an verzweigtem Polymer zunimmt [28, 30, 31, 32, 36]. Bei der Diskussion zur Temperaturabhängigkeit von α wurde bereits erwähnt, dass bei der Betrachtung des Einflusses von „mid-chain“ Radikalen auf die Terminierungsreaktion das Verhältnis $k_{itr} / (k_{p, mid} \cdot c_M)$ entscheidend ist. Durch die Verringerung der Monomerkonzentration wird somit die Zeit für den Wachstumsschritt dieser Radikale und damit ihre Lebensdauer sowie Konzentration erhöht.

Im Rahmen dieser Argumentation ist auch der Anstieg von α mit dem Umsatz bei einigen oben vorgestellten Monomeren in Substanz verständlich. Auch in diesen Fällen äußert sich die Abnahme der Monomerkonzentration in einer Zunahme des Verhältnisses von „mid-chain“ zu „end-chain“ Radikalen. Eine Zunahme des Anteils von verzweigtem Polymer mit dem Umsatz wurde bereits von Azukizawa et al. [35] für Phenylacrylat berichtet.

Für die hier diskutierte Modellvorstellung ist ein Wert von $\alpha = 0.43$ als Grenzwert für eine durch „mid-chain“ Radikale dominierte Terminierungsreaktion zu verstehen. Im Fall von DA kann zwar nicht ausgeschlossen werden, dass durch das CO_2 als Lösungsmittel die Konzentration an „mid-chain“ Radikalen erhöht wird. Da jedoch der Grenzwert von α bereits erreicht ist, wirkt sich eine weitere Steigerung der Konzentration dieser Radikalen nicht mehr auf das Ausmaß der Kettenlängenabhängigkeit von k_t aus.

Die Werte für k_t^0 bei den Polymerisationen in Substanz (Abbildung 8.24) unterscheiden sich für BA und DA nicht. Die Differenz im mittleren $\langle k_t \rangle$ für diese beiden Monomere von fast einer Größenordnung [45, 46] (vgl. Abbildung 8.22) ist somit auf die stark unterschiedliche Kettenlängenabhängigkeit des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten zurückzuführen. Im Gegensatz zu dem bereits diskutierten Vergleich von DMA und DA ist bei BA/DA die Betrachtung des mittleren $\langle k_t \rangle$ bei gleicher Signalaufnahmezeit (wie in der Abbildung 8.22 dargestellt) durchaus gerechtfertigt. Die Literaturdaten für k_p sind bei *n*-Acrylaten recht ähnlich [45, 46], so dass bei der Analyse von DA und BA hinsichtlich $\langle k_t \rangle$ gleiche Zeitintervalle auch annähernd gleiche Kettenlängen bedeuten.

8.3.6 α für MA–DA Copolymerisationen

Bei Kenntnis der Kettenlängenabhängigkeit von k_t für viele Monomere erschien es interessant, das Verhalten von α bei Copolymerisationen zu untersuchen. Als Copolymerisationssystem wurde MA–DA ausgewählt, weil hier mit einer guten Signalqualität zu rechnen ist und große Unterschiede für α bei den entsprechenden Homopolymerisationen gefunden wurden. In Abbildung 8.26 sind die Ergebnisse für eine MA–DA Copolymerisation mit gleichen Molenbrüchen für beide Monomere ($f_{MA} = f_{DA} = 0.5$) sowie für die entsprechenden Homopolymerisationen bei 40 °C / 1000 bar dargestellt.

Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, ergibt sich der Parameter α nahezu als der Mittelwert der Werte für die Homopolymerisationen.

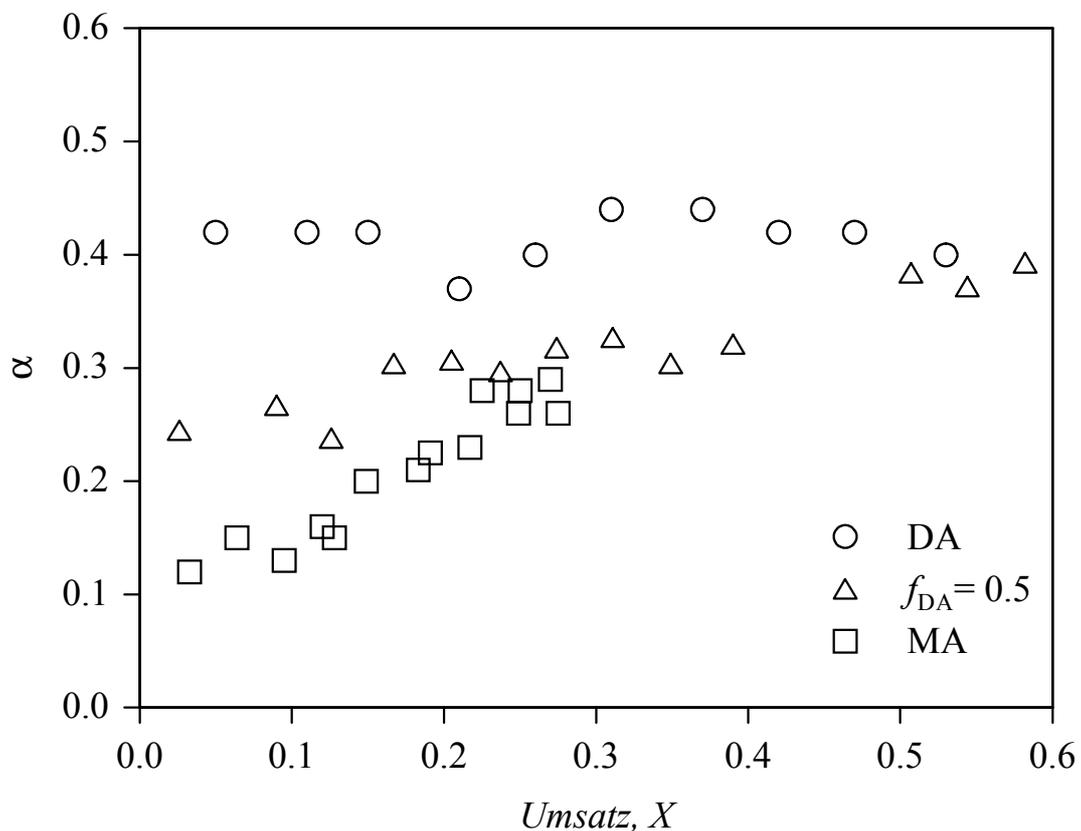


Abb. 8.26: Der Exponent α als Funktion des Monomerumsatzes für Homopolymerisationen von DA und MA sowie einer Copolymerisation mit gleichen Molenbrüchen beider Monomere bei 40 °C / 1000 bar.

Für Acrylat–Acrylat Copolymerisationen ist bekannt [47], dass beide Monomere mit gleicher Wahrscheinlichkeit in das Polymer eingebaut werden, was sich durch die sehr ähnlichen

Copolymerisationsparameter r_1 (vgl. Kapitel 7) ausdrückt. Wenn also die Anzahl der für eine Transferreaktion zur Verfügung stehenden Wasserstoffatome und die Wahrscheinlichkeit der Abstraktion für das Ausmaß der Bildung von „mid-chain“ Radikalen verantwortlich ist, dann sollte sich α bei Copolymerisationen entsprechend den Anteilen der Monomere im Copolymer verhalten.

Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass für die hier verwendete Auswertung gemäß Gleichung 8.8 die Zeit für einen Wachstumsschritt $t_p = (k_p \cdot c_M^0)^{-1}$ sowie für die Bestimmung von k_t^0 aus dem Fitparameter $c \equiv 2 \cdot k_t^0 / k_p$ der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient k_p bekannt sein muss. Dabei ergeben sich für Copolymerisationen mit stark unterschiedlichen Copolymerisationsparametern, wie es etwa bei den Methacrylat–Acrylat Copolymerisationen der Fall ist [48, 49], einige Probleme. Bei diesen Systemen ändert sich die Zusammensetzung der Monomermischung mit dem Umsatz und damit auch k_p [50]. Es muss also mit der in Kapitel 7 beschriebenen Prozedur für jeden Umsatz die aktuelle Zusammensetzung errechnet werden, was sich als zusätzlicher Fehler auf die Ergebnisse auswirkt. Bei dem in diesem Kapitel untersuchten feinen Effekt einer Kettenlängenabhängigkeit von k_t und der bei Methacrylaten (bzw. Copolymerisationen mit hohem Methacrylat-Anteil) ohnehin schlechteren Signalqualität ist aus diesem Grund die Untersuchung von Methacrylat–Acrylat Systemen sehr schwierig.

8.4 Schlussfolgerungen

Die Untersuchungen in diesem Kapitel haben gezeigt, dass mit dem Photoinitiator MMMP die modellabhängige Bestimmung der Kettenlängenabhängigkeit von k_t aus einzelnen Messsignalen möglich ist. Eine Unterscheidung zwischen verschiedenen Modellen, die eine Abnahme von k_t mit der Kettenlänge beschreiben, gelingt nicht. Es werden jedoch für das verwendete Potenzgesetz von der Fitprozedur unabhängige Ergebnisse erhalten.

Eine verbesserte Genauigkeit ließe sich vermutlich über eine unabhängige Bestimmung eines der Koeffizienten erreichen. So kann durch Zugabe eines Transferagens die Kettenlänge der Radikale variiert werden. Eine Auswertung entsprechender SP-PLP-Signale nach idealer Polymerisationskinetik würde ein $\langle k_t \rangle$ für eine mittlere, von der Konzentration des Transferagens abhängige Kettenlänge ergeben. Dabei muss auf eine korrekte Mittelung der Kettenlängen aus den SEC-Daten geachtet werden. Die Ergebnisse könnten bis auf sehr kleine Kettenlängen extrapoliert und mit dem in dieser Arbeit erhaltenen k_t^0 verglichen werden. Erste Untersuchungen mit dieser Methode wurden bereits durchgeführt [51]. Einen alternativen

Zugang zu k_t^0 bietet die in Kapitel 8.3.1 erwähnte Methode von Vana et al. [19]. Dort wird ausgenutzt, dass mittels spezieller Polymerisationstechniken („kontrollierte / lebende radikalische Polymerisation“) auch unter stationären Bedingungen ein linearer Zusammenhang zwischen Zeit und Kettenlänge erreicht werden kann. Die kinetische Analyse bei kurzen Zeiten erlaubt dann die Bestimmung von k_t für sehr kleine Radikale.

Mit der in dieser Arbeit verwendeten Methode ergibt sich ein Parameter α , der für die untersuchten Methacrylate um 0.15 bei niedrigen Umsätzen bestimmt wird und dann mit dem Umsatz ansteigt. Der Umsatzverlauf zeigt, dass bei höheren Umsätzen andere Diffusionsprozesse für k_t bestimmend sind als zu Beginn der Polymerisation.

Bei Acrylaten sind aufgrund der größeren Reaktivität und der höheren Flexibilität der Makroradikale mehr Nebenreaktionen möglich. Für diese Monomere ergibt sich eine Zunahme von α mit der Anzahl von abstrahierbaren Wasserstoffatomen im Esterrest bzw. der Stabilität der durch Abstraktion gebildeten Radikale und dem Monomerumsatz, wobei maximal ein Wert um 0.43 erreicht wird. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei den Acrylaten mit großer Seitenkette ein hoher Anteil von wachsenden Spezies mit der Radikalfunktion in der Mitte der Kette („mid-chain“ Radikale) für den großen Wert von α verantwortlich ist. Diese Radikale werden durch Übertragungsreaktionen gebildet, deren relative Wahrscheinlichkeit mit dem Umsatz zunimmt. Bei Monomeren mit wenigen zur Verfügung stehenden H-Atomen kann dies einen Anstieg von α zur Folge haben.

Die Theorie zur Größe der Kettenlängenabhängigkeit von k_t [23, 24] ist für unverzweigte Makroradikale in verdünnter Lösung entwickelt worden. Die hier vorgestellten Experimente wurden aber im Wesentlichen in halbverdünnter oder konzentrierter Lösung durchgeführt. Außerdem führt ein großer Anteil an „mid-chain“ Radikalen zur Bildung von verzweigten Ketten. Ob die Vorhersagen für lineare Ketten auch für Systeme gültig sind, in denen sowohl die wachsenden Radikale als auch das tote Polymermoleküle verzweigt sind, muss noch durch weitere experimentelle Untersuchungen und theoretische Betrachtungen geklärt werden.

Das Auftreten von „mid-chain“ Radikalen bei der radikalischen Polymerisation hat weitreichende Konsequenzen für die Bestimmung von kinetischen Koeffizienten. So wurde von Yamada und Mitarbeitern eine geringere Aktivität dieser Radikale diskutiert [33, 35]. Daraus ergibt sich eine Erschwernis bei der Bestimmung des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p mit der PLP-SEC-Technik. Es wurde vermutet [33, 35], dass die Spezies mit dem aktiven Zentrum in der Mitte der Kette langsamer mit den durch die Laserpulse neu gebildeten Primärradikalen terminieren. Auf diese Weise überlebt eine größere Konzentration

dieser Radikale mehrere Laserpulse. Diese Population kann also länger wachsen und die Polymermolmasse an dem für die PLP-SEC-Technik wichtigen ersten Wendepunkt der Molmassenverteilung wird größer im Vergleich zum ideal verlaufenden Experiment. Aus diesen Überlegungen folgt also, dass k_p mit PLP-SEC überschätzt wird. Andererseits müssen die gemessenen k_p -Werte als „effektive“ Koeffizienten aus einer Kombination von k_p und $k_{p\text{ mid}}$ angesehen werden. Die Qualität der Bestimmung von k_p wirkt sich direkt auf die Ermittlung von k_t und k_t^0 aus den gekoppelten Parametern k_t/k_p bzw. k_t^0/k_p aus. Für eine genaue Bestimmung von k_p mit PLP-SEC wäre die Analyse von sehr kurzen Ketten, bei denen noch kein Transferschritt stattgefunden hat, notwendig. Eine andere Möglichkeit ist die Durchführung der Experimente bei möglichst niedriger Temperatur, so dass die Bildung der „mid-chain“ Radikale wegen der hohen Aktivierungsenergie der entsprechenden Reaktion [37] weitgehend vermieden wird. Die in dieser Arbeit zur Berechnung von $\langle k_t \rangle$ bzw. k_t^0 verwendeten k_p -Werte für die Acrylate [47] sind von niedrigerer Temperatur auf 40 °C extrapolierte Koeffizienten. Wenn bei höherer Temperatur vermehrt „mid-chain“ Radikale auftreten mit Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten, die sich von denen der „end-chain“ Radikalen unterscheiden, so ist diese Extrapolation als zusätzliche Fehlerquelle in den Experimenten zu beachten.

Die in diesem Kapitel diskutierte Kettenlängenabhängigkeit von k_t muss auch beim Vergleich verschiedener Monomere bezüglich ihrer mittleren Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $\langle k_t \rangle$ berücksichtigt werden. Insofern stellt die auf Seite 36 gezeigte „Landkarte“ (Abbildung 6.1) einiger Acrylate und Methacrylate bezüglich k_t eine grobe Näherung dar. Es ist darauf zu achten, dass für die betrachteten Monomere das mittlere k_t für die gleiche Kettenlänge angegeben wird. Besonders bei SP-PLP-Experimenten ist also der lineare Zusammenhang zwischen Signalaufnahmezeit und betrachteter Kettenlänge mit einzubeziehen. Dies hat wegen der deutlich unterschiedlichen k_p -Werte vor allem Auswirkungen beim Vergleich von Methacrylaten mit Acrylaten und wird offensichtlich bei der Gegenüberstellung von DMA und DA, wo bei gleicher Signalaufnahmezeit ein ähnliches $\langle k_t \rangle$ für beide Monomere resultiert, während die Analyse gleicher Kettenlängen einen klaren Unterschied für diesen Koeffizienten ergibt. Insofern mag eine Betrachtung von k_t^0 anstatt $\langle k_t \rangle$ beim Vergleich verschiedener Monomere als einfache Alternative erscheinen. Dabei ist aber zu beachten, dass k_t^0 nur formal die Terminierungsreaktion zwischen zwei sehr kleinen Radikalen beschreibt und außerdem mit α korreliert ist. Der extrapolierte Wert kann sich durchaus vom mit der hier verwendeten Technik experimentell nicht zugänglichen k_t für

Radikale der Kettenlänge eins unterscheiden. Beim Vergleich der Abfolgen von k_t^0 bzw. von $\langle k_t \rangle$ innerhalb der Acrylate fällt auf, dass für BA und DA nahezu gleiche k_t^0 -Werte erhalten werden, während $\langle k_t \rangle$ bei DA um etwa eine Größenordnung niedriger als bei BA ist. Diese Diskrepanz tritt also gerade bei zwei Monomeren auf, von denen für das eine (DA) ein signifikanter Einfluss von „mid-chain“ Radikalen auf die Polymerisation vermutet werden kann, während beim anderen (BA) die Konzentration dieser Radikale deutlich geringer ist. Beim Vergleich von BA mit MA wird diese Auffälligkeit nicht beobachtet. Ein Einfluss von k_p kann ausgeschlossen werden, da bei der Bestimmung von k_t^0 und $\langle k_t \rangle$ aus den gekoppelten Parametern k_t/k_p bzw. k_t^0/k_p dieselben Werte für k_p verwendet wurden. Als Ursache für den vergleichsweise erhöhten k_t^0 -Wert von DA kommt die Korrelation zwischen k_t^0 und α infrage. So ergibt sich auch bei den anderen Monomeren mit hohem α ein ähnlicher Wert für k_t^0 wie bei DA. Ebenso ist im Fall von BA in scCO_2 eine Zunahme beider Koeffizienten zu beobachten.

Andererseits kann auch argumentiert werden, dass die Größe der Esterseitenkette nur einen geringen Einfluss auf k_t^0 hat. Dann wäre nicht die Ähnlichkeit bei DA und BA auffällig, sondern der besonders hohe Wert für MA. Im Rahmen dieser Argumentation kann vermutet werden, dass bei MA nur eine geringe Abschirmung der Radikalfunktion durch die Seitenkette stattfindet und so die Terminierungsreaktion nur wenig behindert wird. Ab einer gewissen Größe des Esterrests (d. h. ab der Butylgruppe im BA) wirkt sich eine weitere Zunahme der Abschirmung nur noch geringfügig aus. Die Unterschiede im mittleren $\langle k_t \rangle$ zwischen verschiedenen Monomeren sind dann nur in der Größe der Kettenlängenabhängigkeit begründet. Zur Klärung dieser Effekte wäre die unabhängige Bestimmung von k_t^0 wünschenswert.

Im Fall von Copolymerisationen muss ebenfalls bei Variation der Monomermischung auf die Kettenlänge geachtet werden. Dazu können entsprechend der in Kapitel 7 vorgestellten Prozedur die aktuellen Mischungszusammensetzungen bei fortschreitendem Umsatz und damit die korrekten Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten berechnet werden, woraus sich schließlich die optimale Signalaufnahmezeit bestimmen lässt.

Die Modellierung von k_t bei Copolymerisationen stellt sich mit einer für die beiden Monomere unterschiedlichen Kettenlängenabhängigkeit von k_t völlig neu dar. Der Koeffizient $k_{t,\text{copo}}$ für eine beliebige Mischung resultiert dann nicht nur aus einer Kontrolle durch die letzten („terminal“) oder zusätzlich vorletzten („penultimate“) Kettenglieder. Im $k_{t,\text{copo}}$ spiegelt sich dann auch der Einfluss aller anderen Monomereinheiten auf die Entstehung von

„mid-chain“ Radikalen und damit die Kettenlängenabhängigkeit von k_t wieder. Allerdings geben die Populationen P_i bzw. P_{ij} der Radikale nach dem „terminal model“ bzw. „penultimate model“ (vgl. Kapitel 7) auch die Anteile der Comonomere in der gesamten wachsenden Kette an, so dass eine Modellierung mit diesen Populationen korrekte Voraussagen liefern kann

8.4 Literatur Kapitel 8

- [1] H. Fischer, R. Baer, R. Hany, I. Verhoolen, M. Walbiner, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1990**, 2, 787.
- [2] P. Vana, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, 675.
- [3] M. Buback, M. Busch, C. Kowollik, *Macromol. Theory Simul.* **2000**, 9, 442.
- [4] A. Külpmann, *Diplomarbeit*, Göttingen 2000.
- [5] P. Vana, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, *Aust. J. Chem.* **2002**, 55, 315.
- [6] M. Busch, A. Wahl, *Macromol. Theory Simul.* **1998**, 7, 217.
- [7] *Polymer Handbook*, 3rd ed.; A. Bandrup, E. H. Immergut, Eds, Wiley-Interscience, New York 1989.
- [8] J. B. L. de Kock, B. Klumpermann, A. M. van Herk, A. L. German, *Macromolecules* **1997**, 30, 6743.
- [9] J. B. L. de Kock, *Dissertation*, Eindhoven 1999.
- [10] K. Horie, I. Mita, H. Kambe, *Polym. J.* **1973**, 4, 341.
- [11] H. K. Mahabadi, K. F. O'Driscoll, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1977**, 15, 283.
- [12] T. Yasukawa, T. Takahashi, K. Murakami, *Macromol. Chem.* **1973**, 174, 235.
- [13] O. F. Olaj, G. Zifferer, G. Gleixner, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **1985**, 6, 773.
- [14] O. F. Olaj, G. Zifferer, G. Gleixner, *Macromol. Chem.* **1986**, 187, 977.
- [15] O. F. Olaj, G. Zifferer, G. Gleixner, *Macromolecules* **1987**, 20, 839.
- [16] A. R. Khokhlov, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **1981**, 2, 633.
- [17] P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 3316 und 3322.
- [18] M. Buback, C. Barner-Kowollik, M. Egorov, V. Kaminsky, *Macromol. Theory Simul.* **2001**, 10, 209.
- [19] P. Vana, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 952.

- [20] A. J. Beckwith, D. Giller, J. P. Lorand, in: “*Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series*”, Vol. 13, H. Fischer, Ed., Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1984, Part a, Chapter 1.
- [21] H. K. Mahabadi, *Macromolecules* **1985**, *18*, 1319.
- [22] O. F. Olaj, P. Vana, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 433 und 533.
- [23] B. Friedman, B. O’Shaughnessy, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5726.
- [24] E. Karatekin, B. O’Shaughnessy, N. J. Turro, *Macromol. Symp.* **2002**, *182*, 81.
- [25] M. J. Roedel, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 6110.
- [26] A. G. Morrell, *Discussions Faraday Soc.* **1956**, *22*, 152.
- [27] G. E. Scott, E. Senogles, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1974**, *A8 (4)*, 753.
- [28] N. M Ahmad, F. Heatley, P. A. Lovell, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2822.
- [29] D. Britton, F. Heatley, P. A. Lovell, *Macromolecules* **2001**, *34*, 817.
- [30] C. Plessis, G. Arzamendi, J. R. Leiza, H. A. S. Sconbrood, D. Charmot, J. M. Asua, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5041.
- [31] C. Plessis, G. Arzamendi, J. R. Leiza, J. M. Alberti, H. A. S. Sconbrood, D. Charmot, J. M. Asua, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5147.
- [32] C. Plessis, G. Arzamendi, J. R. Leiza, H. A. S. Sconbrood, D. Charmot, J. M. Asua, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4.
- [33] B. Yamada, M. Azukizawa, H. Yamazoe, D. J. T. Hill, P. J. Pomery, *Polymer* **2000**, *41*, 5611.
- [34] F. Heatley, P. A. Lovell, T. Yamashita, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7636.
- [35] M. Azukizawa, B. Yamada, D. J. T. Hill, P. J. Pomery, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 774.
- [36] C. Plessis, G. Arzamendi, J. M. Alberti, A. M. van Herk, J. R. Leiza, J. M. Asua, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 173.
- [37] C. Plessis, G. Arzamendi, J. R. Leiza, H. A. S. Sconbrood, D. Charmot, J. M. Asua, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 3883.
- [38] S. Beuermann, M. Buback, F.-D. Kuchta, C. Schmaltz, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1209.
- [39] S. Beuermann, M. Buback, C. Isemer, A. Wahl, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 26.
- [40] S. Beuermann, M. Buback, C. Schmaltz, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 8069.
- [41] S. Beuermann, M. Buback, C. Schmaltz, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 3338.

- [42] S. Beuermann, M. Buback, D. Nelke, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6637.
- [43] S. Beuermann, M. Buback, C. Isemer, I. Lacík, A. Wahl, *Macromolecules* **2002**, *35*, 3866.
- [44] D. Nelke, *Dissertation*, Göttingen 2002.
- [45] C. Schmaltz, *Dissertation*, Göttingen 1997.
- [46] C. Kurz, *Dissertation*, Göttingen 1995.
- [47] C. Kowollik, *Dissertation*, Göttingen 1999.
- [48] R. A. Hutchinson, J. H. McMinn, D. A. Paquet Jr., S. Beuermann, C. Jackson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1103.
- [49] M. Buback, A. Feldermann, C. Barner-Kowollik, I. Lacík, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5439.
- [50] M. Buback, A. Feldermann, *Aust. J. Chem.* **2002**, *55*, 475.
- [51] T. Junkers, *unveröffentlichte Ergebnisse*, Göttingen 2003.

9 AUSBLICK

Die Messungen zur Terminierungskinetik der MMA-Homopolymerisation haben gezeigt, dass durch eine thermische Vorpolymerisation vor dem eigentlichen SP-PLP-Experiment das Erreichen höherer Monomerumsätze in homogener Phase möglich wird. Es erscheint deshalb interessant, dieses Verfahren auch für andere Monomer mit eingeschränktem zugänglichen Umsatzbereich, wie etwa MA, anzuwenden. Bei den MMA-Homopolymerisationen wurde ebenfalls der Einsatz des Molmassenreglers DDM untersucht. Diese Experimente sollten dahingehend erweitert werden, dass die Reglerkonzentration variiert und dadurch die Polymermolmasse eingestellt wird. Zudem könnten verschiedene Übertragungsagenzien eingesetzt werden, wobei auch katalytisch wirkende Molmassenregler in Betracht zu ziehen sind. Allerdings ergab sich bei einigen Messungen mit Vorpolymerisation das Problem von Inhomogenität der Reaktionsmischung. Ein anderer Ansatz für Messungen bei höheren Umsätzen ist deshalb das Mischen von Polymer mit Monomer, um auf diese Weise entsprechende Umsätze zu simulieren. Dabei kann zusätzlich die Molmasse des Polymers und damit auch die Viskosität der Mischung gezielt variiert und der Einfluss auf k_t studiert werden.

Bei den Untersuchungen zur Copolymerisation von Methacrylat–Acrylat Systemen hat sich gezeigt, dass die Änderung der aktuellen Monomerzusammensetzung bei höheren Monomerumsätzen durchaus signifikant wird. Dieser Effekt wirkt sich besonders bei Mischungen mit niedrigem Acrylat-Anteil auf k_p und damit auch auf k_t aus und sollte bei der Modellierung der Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten beachtet werden. Somit wäre auch bei anderen bereits untersuchten Systemen wie MMA–BA [1] und DMA–DA [2] eine entsprechende Analyse der vorhandenen Daten wünschenswert. Die Anwendbarkeit des bei den in dieser Arbeit betrachteten Copolymerisationssystemen erfolgreichen „penultimate“ Modells sollte durch Untersuchung weiterer Systeme überprüft werden. Dazu bietet sich die Kombination eines langsam wachsenden Monomers wie etwa Styrol mit DA oder MA an. Bei allen Analysen von Copolymerisationen muss zusätzlich die Kettenlängenabhängigkeit von k_t durch die Auswahl geeigneter Signalaufnahmezeiten berücksichtigt werden.

Mit der SP-PLP-Technik lässt sich bei Verwendung eines geeigneten Photoinitiators wie etwa MMMP die Kettenlängenabhängigkeit von k_t aus einzelnen Messsignalen modellabhängig bestimmen. Aufgrund der unzureichenden Signalqualität ist mit SP-PLP eine modellunabhängige Ermittlung oder eine Modelldiskriminierung nicht möglich. Die Ergebnisse

deuten darauf hin, dass für das Ausmaß der Kettenlängenabhängigkeit die Bildung von Radikalen mit aktivem Zentrum in der Mitte der Kette („mid-chain“ Radikale) verantwortlich ist. Dieser Befund sollte aber durch den Nachweis von verzweigtem Polymer mit unabhängigen Techniken, wie etwa NMR, bestätigt werden. Zur Erhöhung der Genauigkeit der Anpassungen des verwendeten Potenzgesetzes an die Messsignale wäre es wünschenswert, einen der Parameter unabhängig zu bestimmen. So kann k_t^0 durch gezielte Variation der Radikalkettenlänge mit einem Übertragungsagens und Extrapolation auf sehr kleine Kettenlängen abgeschätzt werden. Eine Alternative bietet die von Vana et al. [3] vorgeschlagene Auswertung von Daten aus „kontrollierter / lebender radikalischer Polymerisation“.

Durch die Kombination von PLP mit Elektronenspinresonanz (ESR) könnte direkt die Radikalkonzentration nach einem einzelnen Laserpuls zeitaufgelöst verfolgt werden. Dadurch wäre eine modellunabhängige Bestimmung der Kettenlängenabhängigkeit von k_t möglich. Erste Experimente mit dieser Technik sind vielversprechend [4].

Literatur Kapitel 9

- [1] C. Kowollik, *Dissertation*, Göttingen 1999.
- [2] M. Buback, C. Kowollik, *Macromolecules* **1999**, 32, 1445.
- [3] P. Vana, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 952.
- [4] M. Buback, T. Junkers, E. Panchenko, *unveröffentlichte Ergebnisse* **2002**.

10 ANHANG

10.1 Verzeichnis der Abkürzungen

A	Absorbanz
AIBN	Azo-bis-isobutyronitril
α	Koeffizient der Kettenlängenabhängigkeit der Terminierungsreaktion
B	integrale Molabsorptivität
BA	Butylacrylat
BMA	Butylmethacrylat
c_I	Initiatorkonzentration
c_M	(Gesamt) Monomerkonzentration
c_M^0	Startmonomerkonzentration
c_R	stationäre Radikalkonzentration
c_R^0	Startradikalkonzentration
C_{RD}	Parameter der Reaktionsdiffusion
d	Schichtlänge
DA	Dodecylacrylat
DDM	<i>n</i> -Dodecylmercaptan
DMA	Dodecylmethacrylat
DMPA	2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon
D^*	Detektivität
ΔV^\ddagger	Aktivierungsvolumen
E_A	Aktivierungsenergie
E_λ	Energie eines Mols Photonen bei der Laserwellenlänge λ
E_P	Energie eines Laserpulses
ε	molarer dekadischer Absorptionskoeffizient
η	Viskosität der Lösung
η_r	relative Viskosität
η	Viskosität der Lösung bei 0 % Monomerumsatz
f	Initiatoreffektivität
f_i	Molenbruch der Komponente i
f_i^0	Molenbruch der Komponente i zu Beginn der Polymerisation

F_i	Molenbruch des Monomeren i im binären Copolymer
φ	Lasereffektivität
Φ	Primärquantenausbeute
GPC	Gelpermeatationschromatographie
I_0	Intensität des auf die Probe auftreffenden Lichts
I	Intensität des aus der Probe austretenden Lichts
i, j	Polymerkettenlängen
k_{CR}	Anteil der Reaktionsdiffusion zum Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten der Homopolymerisation
k_d	Dissoziationskonstante des Initiators
k_p	Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient der Homopolymerisation
$k_{p,copo}$	(mittlerer) Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient der binären Copolymerisation
$k_{p,D}$	diffusionskontrollierter Beitrag von k_p
k_{pii}	Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient der Homopolymerisation des Monomeren i
k_{pij}	Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient der Reaktion des Makroradikals mit der Endeinheit i mit dem Monomeren vom Typ j
k_{pijk}	Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient der Reaktion des Makroradikals mit der vorletzten Einheit i und der letzten Einheit j mit dem Monomeren k
$k_{p,0}$	k_p ohne diffusionskontrollierten Anteil
k_t	Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient
$\langle k_t \rangle$	(kettenlängengemittelter) Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient
k_t^0	Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient für sehr kleine Radikale
$k_{t,copo}$	(Kettenlängen gemittelter) Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient der binären Copolymerisation
$k_{t,D}$	(diffusionsabhängiger) Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient der Homopolymerisation ohne Anteil von Reaktionsdiffusion
k_{TD}	Anteil der Translationsdiffusion zum Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten der Homopolymerisation
$k_t(i,i)$	Koeffizient der Terminierungsreaktion zweier Makroradikale der Kettenlänge i
$k_t(i,j)$	Koeffizient der Terminierungsreaktion zweier Makroradikale der Kettenlänge i und j

$k_{t\ ij,kl}$	(Kettenlängen gemittelter) Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient der Reaktion des Makroradikals mit der vorletzten Einheit i und der letzten Einheit j mit dem Makroradikal mit der vorletzten Einheit k und der letzten Einheit l
k_{tr}	Koeffizient der Kettenübertragungsreaktion
k_{SD}	Anteil der Segmentdiffusion zum Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten der Homopolymerisation
M	Molmasse
$\cdot M_2 \cdot$	Dimeres Biradikal
MA	Methylacrylat
MMA	Methylmethacrylat
MMMP	α -Methyl-4(methylmercapto)- α -morpholinopropiophenon
n_{abs}	Anzahl der absorbierten Photonen
NIR	nahes Infrarot
ν	Laserfrequenz
p	Druck
P_i	relative Population eines Makroradikals mit der letzten Einheit i
P_{ij}	relative Population eines Makroradikals mit der vorletzten Einheit i und der letzten Einheit j
PLP-SEC	Pulsed Laser Polymerization-Size Exclusion Chromatography
PS-PLP	Pulse Sequence-Pulsed Laser Polymerization
$R\cdot$	Makroradikal
R_i	Makroradikal mit der Endeinheit i
R_{ij}	Makroradikal mit der vorletzten Einheit i und der letzten Einheit j
r_i	Copolymerisationsparameter (Homo- zu Kreuzwachstum)
scCO ₂	überkritisches CO ₂
s_i	Radikalcopolymerisationsparameter
SP-PLP	Single Pulse-Pulsed Laser Polymerization
t	Zeit
$\tau_{1/2}$	Halbwertszeit
T	absolute Temperatur
X	Monomerumsatz
v_p	Wachstumsgeschwindigkeit

10.2 Betriebsanweisung der Anlage zur Aufnahme zeitaufgelöster IR- Signale (SP-PLP)

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die SP-PLP-Anlage durch den Einbau einer neuen Transientenrekorderkarte modifiziert. Dabei wurden die Programme zur Datenaufnahme und Auswertung neu erstellt. Diese Betriebsanweisung dokumentiert die durch die Modifikation veränderte Bedienung der Anlage.

Inhaltsverzeichnis

1. Eichung des Lasers
2. Vorbereitung der Probesubstanzen/Messung
 - 2.1 Entgasen der Probesubstanz
 - 2.2 Einstellungen der Mess-/Aufnahmeprogramme
 - 2.3 Aufbau der Innenzelle
3. Ablauf der Messung
 - 3.1 Selektierung des Peakmaximums über die Monochromatorsteuerung (Atari)
 - 3.2 Aufnahme der Signaldaten
 - 3.3 Aufnahme der Vergleichsspektren
 - 3.4 Zusammenfassung
4. Auswertung der Messdaten
 - 4.1 Berechnung des Extinktionskoeffizienten
 - 4.2 I008-Korrektur
 - 4.3 Exportieren der Signaldaten
 - 4.4 Anpassung der Signaldaten
5. Aktueller Programmcode

1. Eichung des Lasers

Vor Beginn der Messung muss der Spitzenwertdetektor (UV-Detektor) gegen die Energie des Eximerlaserstrahls (**Lextra 50 Eximer-Laser, XeF**) hinter der Hochdruckzelle geeicht werden. Dazu wird die Hochdruckzelle mit einer leeren Innenzelle bestückt (nur zwei Quarzfenster mit entsprechend langem Teflonschlauch) und mit dem Druckmittel auf Messdruck eingestellt. Die Hochdruckzelle wird in den Strahlengang gesetzt. Der Energie-Detektor (**GenTec**) wird hinter der Zelle plaziert und angeschlossen. Es ist zu beachten, dass die die Optik tragende Marmorplatte nicht auf den Holzklötzen aufliegen darf und vollständig eben gelagert ist. Gegebenenfalls muss an den Schubkarrenschläuchen nachgeregelt werden.

Der Laser sollte 10 min im Vorfeld „warmgelaufen“ sein, d.h. mit einer Frequenz von 1 Hz bei mittlerer Laserenergie pulsen. (Einstellung Trigger Intern in Lasersteuerung). Zur eigentlichen Eichung wird das C-Programm

"Eichung.cpp"

am PC gestartet und Nutzernamen sowie Datum eingegeben. Es wird dann im Nutzerverzeichnis \ Eichung ein logfile mit dem Datum als Dateiname angelegt. In der Lasersteuerung wird die höchste Energieleistung (24 kV, Trigger Extern) selektiert und der Laser gestartet. Das Eichprogramm startet die Eichung mit 1 Hz Pulsfrequenz, nachdem die Anzahl der Eichpulse (100) eingegeben worden ist. Das Eichprogramm kann die Laserleistung nicht steuern, daher muss nach je 25 Pulsen per Handeingabe am Laser PC die Leistung um 1 kV gesenkt werden. Das logfile, das die Eichdaten gespeichert hat, wird mit dem Programm

XACT

eingelesen und es wird eine lineare Regression durchgeführt. Anhand der Regressionsdaten wird die gewünschte Laserenergie abgelesen (im Regelfall werden 2.5 mJ für SP-PLP Messungen verwendet) Ist die Laserenergie zu niedrig oder schlecht korreliert, muss der Laser neu befüllt (siehe Bedienungshandbuch des Lasers) und die Eichung wiederholt werden.

2. Vorbereitung der Probesubstanz/Messung

2.1 Entgasen der Probesubstanz

Die Probesubstanz muss für die Messung von Sauerstoff befreit werden. Dazu wird das Monomer sowie alle weiteren flüssigen Substanzen (Initiator/Tranferagens) in einem dafür vorgesehenen Entgasungskolben eingewogen (kann bereits am Vortag geschehen). Die Probelösung wird dann an die Turbomolekularpumpe angeschlossen und bei geschlossenem Ventil mit Stickstoff 15 min eingefroren. Anschließend wird das Ventil unter weiterer Kühlung geöffnet. Auf die Dichtigkeit des Kolbens ist zu achten ($p \ll 1$ torr). Ist ein konstanter Druck erreicht, wird das Ventil geschlossen und die Probesubstanz in einem Wasserbad bei RT aufgetaut. Dieser Zyklus wird insgesamt dreimal durchgeführt.

2.2 Einstellungen der Mess/Aufnahmeprogramme

Zur Aufnahme von Messsignalen werden verschiedene Programme am PC und Atari verwendet (Atari siehe nächster Abschnitt) Am PC muss das C-Programm

"Messung"

von Desktop und

Sbench v.4

geöffnet sein. Das eigentliche Messprogramm (C-Programm) dient zur Aufnahme von Spannungswerten vom IR-Detektor vor und nach den einzelnen Laserpulspaketen, sowie von Messparametern wie z.B. Anzahl an Pulsen und Laserenergie am UV-Detektor (korreliert mit Laserenergie an der Zelle, siehe Lasereichung). Die Bedienung des Programms ergibt sich aus den Abfragen.

Das Programm Sbench nimmt die eigentlichen Messsignale auf. Dazu müssen im Programm einige Einstellungen vorgenommen werden, von denen die meisten bereits in einer Vorlage (Setup laden, **setup.cfg** auf `apc24 \ benutzer`) gespeichert sind. Es können verschiedene Fenster geöffnet werden:

a) AutoSave (Speicherung der Messdaten)

Mittel# 1 selektieren, dann klick auf setup

- Dateiname: Name der Messfiles
- Startindex: Die Messsignale werden automatisch durchnummeriert, der Startindex gibt an, welche Laufnummer die erste Datei erhält.
- Intervall =1
- Das Kontrollkästchen Signale an/aus muss aktiviert sein.
- Dateiformat " Sbench4.x*.dat

Durch Klicken auf OK wird das Fenster geschlossen, zur Aktivierung der Eingaben muss Mittel# 1 mit " Start" bestätigt werden. Es erscheint die Meldung „warte update“.

b) Mittelung # 1

Neben dem Messprogramm muss auch bei Sbench eingegeben werden, über wie viele Laserpulse gemittelt werden soll. Dafür sind folgende Einstellungen erforderlich:

- Quelldatei: PAD
- Ziel Mittel# 1
- Durchläufe/Update auf gleiche Anzahl einstellen (=Anzahl der Laserpulse).
- Automatischer Neustart muss aktiviert sein.
- Durch Klicken auf Start werden die Einstellungen aktiviert (wichtig: nur wenn alle Pulse eingegangen sind, wird das Signal gespeichert. Alle Laserpulse, die vor oder nach dem angegebenen Intervall gezählt werden, werden entweder nicht gespeichert oder tragen zur Mittelung eines anderen Signalpaketes bei. Durch " abbrechen" werden die aktuellen Daten vollständig gelöscht und nicht gespeichert).

c) PAD

Dieses Fenster steuert die Grundfunktionen der Transientenrekorderkarte.

- In der ersten Zeile wird Input 1 ausgewählt.
- Der Eingangsbereich ist standardmäßig +/-1 V. Änderungen müssen auch im Messprogramm Messung.cpp übernommen werden.
- Die Abtastrate gibt die zeitliche Differenz zwischen zwei Messpunkten an.
- Die Speichertiefe ist standardmäßig auf 65537 eingestellt, ein Punkt fehlt in der Auswertung, deshalb $2^{16} + 1$.

- Davon entfallen 75 %, also 49153 auf den Posttrigger.
- Der Triggermodus ist TTL negativ.

Dieses Fenster wird nicht über " start" aktiviert. Die Aktivierung erfolgt über Drücken des Buttons " Repeat" im Sbench-Hauptfenster. Dadurch wird das Programm zur Datenaufnahme " scharf" gemacht

Vor Drücken des " repeat" -Buttons sollte das Ansichtsfenster für die Messsignale geöffnet werden, da es sonst zu Komplikationen mit dem Aufnahmeprogramm kommen kann. Dazu wird in " Anzeige" " Zeit-Fenster" Nr. 1 ausgewählt. Dadurch öffnet sich ein weiteres Fenster, in dem unter " Einstellungen" , " Signale +/-" Mittel# 1 markiert und mit OK bestätigt wird. Im setup.cfg file ist dieses Fenster schon vorhanden.

2.3 Aufbau der Innenzelle

Die Innenzelle wird in der Trockenbox zusammengesetzt. Wichtig ist die Schichtlänge der Innenzelle, die vor Einbau in die Hochdruckzelle mit einer Mikrometerschraube zu messen ist. Die Zellenlänge sollte an die verwendete Hochdruckzelle angepasst werden. Für die Cko Zelle sollte die Zelle nicht länger als 11.50 mm sein. Eine möglichst große Schichtlänge ist sinnvoll, jedoch muss berücksichtigt werden, dass sich die Zelle je nach Messbedingungen ausdehnen kann.

3. Ablauf der Messung

3.1 Selektierung des Peakmaximums über Monochromatorsteuerung (Atari)

Befindet sich die auf Messbedingungen eingestellte Hochdruckzelle mit gefüllter Innenzelle im Strahlengang der SP-PLP Anlage, muss zu Beginn das Peakmaximum der zu beobachtenden IR-Bande selektiert werden. Dafür müssen die IR-Lampe und der Detektor angeschaltet und die IR-Blenden offen sein (Öffnen der IR-Blenden durch Starten des Messprogramms). Am Atari wird im Verzeichnis „Messen“ die Datei

"MESSENMO"

zur Monochromatorsteuerung gestartet. Die Einstellung einer bestimmten Wellenzahl ist nicht direkt möglich, es wird nur das Absorptionsmaximum in einem bestimmten Bereich gesucht. In der Monochromatorsteuerung wird "**Intensität**" ausgewählt, und der Drehregler am Detektor so geregelt, dass die Intensitätsanzeige ca. in der Mitte des Bildschirms des Atari zu finden ist. Dann wird durch Auswahl der Option „**zu kleineren Werten**“ der Bereich um einen bestimmten Wert verschoben (in der Regel 15 Schritsstufen, muss jedoch nach Bedarf angepasst werden). Anschließend sucht der Atari selbständig durch Auswählen von „**Peakmaximum suchen zu höheren Wellenzahlen**“ (Eingabe muss einen größeren Wert haben als vorher zurückgedreht wurde) das Maximum der IR-Bande und stellt diesen Wert ein. Der Zähler am Monochromator zeigt für Peakmaxima um 6170 cm^{-1} einen Wert von etwa 807 an. Nach Selektion des Peakmaximums wird die Intensität am Atari wieder auf ca. 0.15-0.20 V eingestellt.

Die Intensitätsangabe am Atari ist nicht identisch mit den aufgenommenen Daten, die später in der Auswertung berücksichtigt werden, da es sich um unterschiedliche Ausgangskanäle des Detektors handelt. Der Intensitätswert am Atari (nahezu identisch mit der Ausgabe des Messprogramms als Kontrollwert zwischen den Laserpulsen) dient nur zur Kontrolle während der Messung und wird nicht gespeichert.

ACHTUNG: Die Spaltbreiten am Monochromator müssen auf beiden Seiten identisch sein, da die Messsignale sonst nicht ausgewertet werden können. Sinnvollerweise sind die Spaltbreiten vor der Selektierung des Peakmaximums festzulegen (Abschätzung der Größe des Spaltes siehe 3.2)

3.2 Aufnahme der Signaldaten

Ist die Hochdruckzelle unter Messbedingungen und Sbench sowie das C-Programm „Messung“ gestartet, kann mit der Aufnahme von Messsignalen begonnen werden. Es ist den Abfragen des C-Programms zu folgen, während Sbench wie oben beschrieben eingestellt wird. Zu Beginn der Abfragen wird der sogenannte I008-Wert aufgenommen und notiert. Es ist zu beachten, dass nach Einschalten der IR-Lampe und des Detektors der Wert noch schwanken kann, da die Geräte erst warmlaufen müssen. Daher sollte der I008-Wert mehrfach gemessen werden, und erst bestätigt werden, wenn er auf mindestens 3 Nachkommastellen konstant ist. Der I008-Wert sollte zwischen 0.15 und 0.25 liegen. Bei zu niedrigem Wert ist die Lichtintensität für ein gutes Signal zu gering, bei einem zu hohen Wert erfolgt die

Kompensation des Messsignals nur unzureichend. Die Größe dieses Wertes kann durch Veränderung der Spaltbreiten am Monochromator variiert werden.

Nach Überprüfung dieses Startwertes wird der Laser "scharf" geschaltet und die Aufnahme kann begonnen werden. Die Dateien werden fortlaufend durchnummeriert und unter angegebenen Dateinamen im Nutzerverzeichnis abgespeichert. Die weitere Bedienung des Messprogramms ergibt sich aus den Abfragen. Per Hand muss notiert werden, mit welcher Abtastrate die Daten aufgenommen werden (kHz-Zahl in Sbench) und bei welcher Spaltbreite gemessen wurde.

Während der Messungen kann die Intensität am Atari verfolgt werden. Es ist darauf zu achten, dass der Spannungswert zwischen den Laserpulsen konstant ist. Ist dies nicht der Fall, sind die Signale nicht oder nur sehr eingeschränkt auswertbar. Anmerkung: Bis auf die Abtastrate und die Spaltbreite werden alle erforderlichen Daten im outputfile des Messprogramms gespeichert. Es ist jedoch sinnvoll, zusätzliche Parameter per Hand zu protokollieren, wie etwa Anzahl der Laserpulse.

3.3 Aufnahme der Vergleichsspektren

Durch die stark unterschiedlichen Messmethoden (kleiner Spalt bei der SP-PLP-Anlage und vollständiges Spektrum bei FT-IR) unterscheiden sich die bei der Auswertung vom Messprogramm gespeicherten Daten bezüglich des Umsatzes von den FT-IR-Spektren. Daher sollten im Abstand von 5 % Monomerumsatz Vergleichsspektren am FT-IR-Gerät aufgenommen werden. Zusätzlich zu diesen Vergleichsspektren ist **unbedingt vor der Messung** ein Leerspektrum (Hochdruckzelle mit leerer Innenzelle, ohne Druckmittel) aufzunehmen. Dies geschieht sinnvollerweise noch vor der Lasereichung. Bevor das erste Messsignal aufgenommen wird, **muss** ebenfalls ein Startspektrum bei Messbedingungen aufgenommen werden. Dies ist notwendig, um den Extinktionskoeffizienten zu bestimmen, ohne den aus den Daten der zeitaufgelösten Messung kein Umsatz bestimmt werden kann.

3.4 Zusammenfassung

Zeitlicher Ablauf der Messung:

- 1) Aufnahme eines Leerkanalspektrums
- 2) Lasereichung
- 3) Zeitgleich zu 1) und 2): Entgasungszyklus der Probesubstanzen
- 4) Aufnahme des Startspektrums
- 5) Einstellen der Spaltbreite
- 6) Selektion des Peakmaximums
- 7) Einstellen der Messparameter
- 8) Messung/Aufnahme von Vergleichsspektren

Während der Messung muss protokolliert werden:

- 1) Schichtlänge der Innenzelle
- 2) Integral des Startspektrums
- 3) Peakmaximum des Startspektrums
- 4) Spaltbreite am Monochromator
- 5) Dateinamen
- 6) Signallänge (s. Sbench), d.h. Abtastrate und Speichertiefe
- 7) Integrale der Vergleichsspektren

optional/empfohlen:

- 1) Anzahl der Pulse pro Paket
- 2) I008-Wert
- 3) Eingestellte Hochspannung am Laser zum Erreichen gewünschter Laserenergie

4. Auswertung der Messdaten

4.1 Berechnung des Extinktionskoeffizienten

Die Berechnung des Extinktionskoeffizienten ϵ_{eff} erfolgt über Daten aus dem Programm „OPUS“. Es wird für das vor Aufnahme des ersten Messsignals gemessene Startspektrum eine Bandensuche zur Bestimmung der Lage des Peakmaximums bei etwa 6170 cm^{-1} durchgeführt. Aus der Lage der Bande wird der durch den Monochromatorsplatt vorgegebene Spektralbereich ermittelt. Die Spaltbreite in mm wird halbiert und mit der Gitterkonstante von $4.1 \cdot 10^{-9}$ (in nm/mm) multipliziert. Dieser Wert wird hier mit X bezeichnet. Der Spektralbereich ergibt sich aus folgender Rechnung:

$$\begin{array}{ll} ((\text{Peakmaximum (in cm}^{-1}))^{-1}/100-X)^{-1}/100 & \text{obere Grenze} \\ ((\text{Peakmaximum (in cm}^{-1}))^{-1}/100+X)^{-1}/100 & \text{untere Grenze} \end{array}$$

Das Startspektrum wird in den erhaltenen Grenzen integriert. Der Integrationswert geteilt durch den Bereich ergibt die effektive Absorbanz A_{eff} . ϵ_{eff} ergibt sich aus Division von A_{eff} durch Konzentration der Messlösung und Schichtlänge in cm.

4.2 I008-Korrektur

Optional können die vom Messprogramm gespeicherten Daten derart umgerechnet werden, dass die sich aus diesen Daten ergebenden Umsätze besser mit den aus den FT-IR Spektren bestimmbaren Umsätzen korreliert sind. Dazu werden zunächst die Spektren integriert und der jeweilige Monomerumsatz bestimmt. Die Umrechnung passt den im outputfile in der ersten Zeile gespeicherten Wert (I008, d.h. Spannung am Kanal 8 vor der Messung, siehe Programmcode) an die Werte in der zweiten (I08, d.h. Spannung am Kanal 8 vor dem Pulspaket) und fünften Zeile (I2, d.h. Spannung am Kanal 8 nach dem Pulspaket) sowie an die aus den Spektren bestimmten Umsätze an. Die Umsatzberechnung wird rückwärts durchgeführt.

In der Excel Datei „I008_korrektur“ werden Schichtlänge, ϵ_{eff} , Molmasse, Dichte und die Umsätze aus der Analyse **zweier aufeinander folgender Spektren** eingetragen. Für die Signale, die zwischen diesen Spektren aufgenommen wurden, wird die I008-Korrektur durchgeführt. Aus dem outputfile des ersten Signals wird I08 und aus dem outputfile des

letzten Signals I2 in die Excel Tabelle eingetragen. Der erhaltene I008 Wert ersetzt die erste Zeile **aller** zwischen den beiden Spektren erzeugten outputfiles.

4.3 Exportieren der Signaldaten

Die von „Sbench“ produzierten DAT files werden über „Datensatz laden“ eingelesen (Mittel# 1 überschreiben) und sollten als Textfiles exportiert werden. Unter Datei-Export-ASCII-1 wird ein entsprechendes Fenster geöffnet. Mittel# 1 wird markiert und die Punktanzahl über „Cursor“ ausgewählt (Cursor Position 0, ganzes Signal). Mit den Einstellungen „Datenformat 12.34 (Punkt)“ und „Dateikopf kein Header“ wird unter Export im auszuwählenden Ordner eine Textdatei erzeugt. Die Dateierweiterung .txt muss per Hand eingetragen werden.

4.4 Anpassen der Signaldaten

Die Auswertung der exportierten Signale erfolgt mit dem Programm „Matlab“ (und „Origin“). Das Matlab Programm „Auswert.m“ verbindet die Daten aus Sbench mit denen aus dem Messprogramm und berechnet c_M/c_M^0 als Funktion der Aufnahmezeit.

In der Datei „Auswert.m“ müssen vor dem Programmstart die für die jeweilige Messung gültigen Parameter wie Schichtlänge, Abtastrate, Molmasse und Dichte eingetragen werden. Außerdem kann der Pretriggerbereich, in den eine horizontale „Basislinie“ vor dem Laserpuls gelegt wird, ausgewählt (Standard X=30) sowie die Anzahl der Datenpunkte für die Mittelung (Standard n=5) bestimmt werden. Das Programm bietet eine Anpassung der idealen Polymerisationskinetik (Gleichung 3.6) an die Messdaten an und wird durch Eintippen von „Auswert“ in der Kommandozeile von Matlab gestartet. Dabei muss sich die Datei „Auswert.m“ im bei Matlab oben rechts auszuwählenden Verzeichnis („current directory“) befinden.

Bei „Auswert.m“ werden zehn Anpassungen für jeweils 10 %, 20 %, ..., 100 % des Signals errechnet und die erhaltenen Parameter in der Datei „Dateiname1“ (auch vorher zu ändern) gesichert. Durch Variation des Unterprogramms „fitsignal“ lässt sich auch einstellen, dass nur 100 % oder beliebige andere Bereiche gefittet werden. Eine Neufassung von „Auswert.m“ mit einer entsprechenden Abfrage ist in Vorbereitung. Bei erfolglosem Abbruch des Fits sollten die Startparameter q und w variiert werden.

Neben Erzeugung der Textdatei werden in der Ausgabezeile von Matlab Werte wie der mittlere Monomerumsatz während des Pulspaketes angegeben.

In der Datei „Dateiname2“ werden die Daten von c_M/c_M^0 als Funktion der Aufnahmezeit separat abgespeichert. Diese Datei kann nun in z.B. in Origin eingelesen und so Anpassungen der Signale an unterschiedliche Modelle durchgeführt werden, z.B. mit „myfitfunc3“ für Kettenlängenabhängigkeit von k_t .

Alternativ zu „Auswert.m“ steht das Programm „Graphmaker.m“ zur Verfügung. In diesem Fall wird keine Anpassung durchgeführt, sondern es erfolgt nur die Erzeugung der Datei mit der relativen Monomerkonzentration als Funktion der Zeit.

C-Programmcode

Programm zur Eichung des Excimerlasers

```
// Programm zur Eichung des Lextra 50 UV-Lasers mit UV-Detektor hinter dem Laser.
// Die Laserenergie kann als Funktion der Detektorspannung aufgetragen und die
// Eichparameter eines linearen Fits an das Auswertprogramm übergeben werden.
// Damit wird zu jedem Laserpuls die entsprechende Laserenergie berechnet.
```

```
#include <iostream.h>
#include <fstream.h>
#include <stdlib.h>
#include <string.h>
#include <windows.h>
#include <stdio.h>
#include <conio.h>
#include "cbw.h"
#include <Ddkernel.h>
```

```
// Variablendeklaration global
float Spannung;
char path[100];
int Chan;
```

```
// Unterprogramm zur Bereitstellung eines Ordners für die Eichung mit Datumseingabe
```

```
void Eingabe() {
```

```
//Variablendeklaration lokal
char name[100];
char datum[100];
char dir[100];
```

```
// Namen für Ordner einlesen
cout << "Benutzername eingeben" << endl;
cin >> name;
strcpy (dir, "\\benutzer\\");
```

```

strcat (dir, name);
strcat (dir, "\\Eichung\\");
cout << "Datum eingeben" << endl;
cin >> datum;

// Ordner gemäß der Eingabe erstellen
_makepath(path, "d", dir, datum, "txt" );

}

// Unterprogramm, um Spannung an Kanal 0 oder 1 einzulesen
void Einlesen() {

    int BoardNum = 0;
    int UDStat = 0;
    int Gain = UNI10VOLTS;
    WORD DataValue = 0;

    float RevLevel = (float)CURRENTREVNUM;

    /* Declare UL Revision Level */
    UDStat = cbDeclareRevision(&RevLevel);

    /* Initiate error handling
    Parameters:
        PRINTALL :all warnings and errors encountered will be printed
        STOPALL  :if any error is encountered, the program will stop */
    cbErrHandling (PRINTALL, STOPALL);

    /*Parameters:
        BoardNum  :number used by CB.CFG to describe this board
        Chan      :input channel number
        Gain      :gain for the board in BoardNum
        DataValue :value collected from Chan */

    UDStat = cbAIIn (BoardNum, Chan, Gain, &DataValue);
    UDStat = cbToEngUnits (BoardNum, Gain, DataValue, &Spannung);

    }

void main() {

    Eingabe();
    char *Datenkopf=("Puls U/V      E/mJ");
    int n=0;
    int j=0;
    float UVD;
    float UVH;
    float Gentec;

    // globale Variablen aufrufen
    extern int Chan;
    extern float Spannung;

    cout << "Anzahl der Eichpulse angeben" << endl;
    cin >> n;

    // Port B für Output konfigurieren

```

```
int BoardNum = 0;
int ULStat=0 ;
int PortNum, Direction;
PortNum = FIRSTPORTB;
Direction = DIGITALOUT;
ULStat = cbDConfigPort (BoardNum, PortNum, Direction);

// Datenkopf in path schreiben
ofstream Outfile(path);
Outfile << Datenkopf << endl;

    for (j=0; j<n; j++) {

// Pulsfolge starten
// Blende auf, Diode aktiv
ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum,10);
Sleep (500);

// Diode Kanal 1 (UV) bei Dunkelheit einlesen
Chan=1;
Einlesen();
UVD=Spannung;

// Diode reset
ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum, 8);
Sleep (100);

// Diode aktiv, Laser scharf, d.h. Bit 0 auf 1 setzen, Laser triggert bei Übergang 1> 0
ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum, 11);
Sleep (100);

// Laser feuern
ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum, 10);
Sleep (15);

// Gentec Kanal 0 und Diode (UV) Kanal 1 bei Helligkeit einlesen
Chan=0;
Einlesen();
Gentec=Spannung;
Chan=1;
Einlesen();
UVH=Spannung;

// Diode Reset, Blende bleibt auf
ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum, 8);
Sleep (500);

// In durch path beschriebenen Ordner schreiben

        Outfile << j+1;
        Outfile << " " << UVH-UVD;
        Outfile << " " << Gentec << endl;

// Nummer des Eichpulses auf Bildschirm schreiben und dazu Meßwerte an Gentec und
// UV- Detektor

        printf("Pulsnummer");
        printf("%d\n",j+1);
        printf("Messwert am Gentec in mJ: ");
```

```

        printf("%f\n", Gentec);
    printf("Messwert am UV-Detektor in V: ");
        printf("%f\n", UVH-UVD);

    }

    Outfile.close();

    ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum, 0);

}

// Programmende

```

Programm zur Aufnahme zeitaufgelöster Messsignale

```

// Programm zur Aufnahme zeitaufgelöster Signale mit der 1621-4
// Transientenrekorderkarte und der 1602/12 ADC Karte, Stand:2002

#include <iostream.h>
#include <fstream.h>
#include <stdlib.h>
#include <string.h>
#include <windows.h>
#include <stdio.h>
#include <conio.h>
#include "cbw.h"
#include <Ddkernel.h>
#include <string>

// Variablendeklaration global
float Spannung;
char path[100];
int Chan;
float EngUnits;
char name[100];
char signalname[100];
char dir[100];
char buffer[20];

// Unterprogramm zur Bereitstellung eines Ordners für die Messung mit Eingabe des
// Signalnamens

void Eingabe() {

// Variablendeklaration lokal
int a=0;

//Namen für Ordner einlesen
cout << "Benutzername eingeben" << endl;
cin >> name;
strcpy (dir, "\\benutzer\\");
//strcpy (dir, "\\benutzer\\Achim\\"); //sonst "\\benutzer\\"
strcat (dir, name);
strcat (dir, "\\Signale\\");

}

```

```

// Unterprogramm, um Spannungen an Kanal 0,1,8 oder 10 einzulesen

void Einlesen() {

    int BoardNum = 0;
    int UDStat = 0;
    int Gain = UNI10VOLTS;
    WORD DataValue;
    float RevLevel = (float)CURRENTREVNUM;

    /* Declare UL Revision Level */
    UDStat = cbDeclareRevision(&RevLevel);

    /* Initiate error handling
    Parameters:
        PRINTALL :all warnings and errors encountered will be printed
        STOPALL  :if any error is encountered, the program will stop */

    cbErrHandling (PRINTALL, STOPALL);

    /*Parameters:
        BoardNum  :number used by CB.CFG to describe this board
        Chan      :input channel number
        Gain      :gain for the board in BoardNum
        DataValue :value collected from Chan */

    UDStat = cbAIIn (BoardNum, Chan, Gain, &DataValue);
    UDStat = cbToEngUnits (BoardNum, Gain, DataValue, &Spannung);

}

// Unterprogramm zur Ausgabe von Spannungen an die Kompensationsschaltung

void Kompensation() {

    /* Variable Declarations */

    int BoardNum = 0;
    int ULStat = 0;
    int Gain = UNI10VOLTS;
    int Chan=0;
    WORD DataValue;
    float RevLevel = (float)CURRENTREVNUM;

    /* Declare UL Revision Level */
    ULStat = cbDeclareRevision(&RevLevel);

    /* Initiate error handling
    Parameters:
        PRINTALL :all warnings and errors encountered will be printed
        STOPALL  :if any error is encountered, the program will stop */
    // cbErrHandling (PRINTALL, STOPALL);

    ULStat = cbFromEngUnits (BoardNum, Gain, EngUnits, &DataValue);
    ULStat = cbAOut (BoardNum, Chan, Gain, DataValue);

}

```

```
void main() {  
    Eingabe();  
  
    //I lokale Variablen  
    int a=0;           // Zählervariablen  
    int b=0;  
    int c=0;  
    int d=0;  
    int e=0;  
    int f=0;  
    int g=0;  
    int h=0;  
    int i=0;  
    int j=0;  
    int k=0;  
    int n;  
    float Ia;  
    float Ib;  
    float Ic;  
    float Id;  
    float Ie;  
    float If;  
    float Ig;  
    float Ih;  
    float Ii;  
    float Ij;  
    float Ik;  
    float Il;  
    float Im;  
    float In;  
    float Io;  
    float Ip;  
    float Iq;  
    float Ir;  
    float Is;  
    float It;  
    float Iu;  
    float UVSpannung;  
    float UVH;  
    float UVD;  
    float I008;       // Spannung Kanal 8 vor Messung; Differenz I008a-I008z  
    float I008a;     // Spannung Kanal 8 vor Messung offene Blende  
    float I008z;     // Spannung Kanal 8 vor Messung geschlossene Blende  
    float I0010;     // Spannung Kanal 10 vor Messung  
    float I0010a;    // Spannung Kanal 10 vor Messung offene Blende  
    float I0010z;    // Spannung Kanal 10 vor Messung geschlossene Blende  
    float I010a;     // Spannung Kanal 10 vor Paket offene Blende  
    float I010z;     // Spannung Kanal 10 vor Paket geschlossene Blende  
    float I010;     // Differenz; I010a-I010z;  
    float I08a;     // Spannung Kanal 8 vor Paket offene Blende  
    float I08z;     // Spannung Kanal 8 vor Paket geschlossene Blende  
    float I08;     // Differenz; I08a-I08z;  
    float I08pruef; // Spannung Kanal 8 Überprüfung  
    float I08pruefa; // Spannung Kanal 8 vor Überprüfung offene Blende  
    float I08pruefz; // Spannung Kanal 8 vor Überprüfung geschlossene Blende  
    float I1;  
    // Spannung nach Einzelpuls Kanal 10
```

```
float I2;           // Spannung nach Paket Kanal 8
float I2a;         // Spannung nach Paket offene Blende Kanal 8
float I2z;         // Spannung nach Paket geschlossene Blende Kanal 8

int Antwort;
float Bereich;
float UAnfang;
int reply;
int pruef;
int pruef2;

// globale Variablen aufrufen
extern float Spannung;
extern int Chan;
extern float EngUnits;

// Port B für Output konfigurieren
int BoardNum = 0;
int ULStat=0 ;
int PortNum, Direction;
PortNum = FIRSTPORTB;
Direction = DIGITALOUT;
ULStat = cbDConfigPort (BoardNum, PortNum, Direction);

//-----MESSEN-----

Messen:
//IR-Blende auf
ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum,4);
Sleep(1000);

// Ioo messen und eventuell korrigieren lassen
Ik=0;
a=0;
for (a=0; a<1000; a++) {
Chan=8;
Einlesen();
Ia=Spannung;
Ik=Ik+Ia;
Sleep(1);
}
I008a=Ik/1000;

// IR-Blende zu
ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum,0);
Sleep(2000);

Il=0;
b=0;
for (b=0; b<1000; b++) {
Chan=8;
Einlesen();
Ib=Spannung;
Il=Il+Ib;
Sleep(1);
}
I008z=Il/1000;
I008=I008a-I008z;
Sleep(1000);
```

```

// Blende wieder auf
ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum,4);
cout << "I008 betraegt:";
cout << I008 << endl;

//-----FRAGEN-----

Fragen:
cout << "I008 O.K.? 1 fuer ja oder 2 fuer nein eingeben, keine Buchstaben!!! ";
cin >> Antwort;
if (Antwort==1)
    goto Weiter;

if (Antwort==2)
    goto Messen;

goto Fragen;

//-----WEITER-----

Weiter:
// Hier werden die Signalnamen hochgezaehlt test1, dann test2 usw., angelehnt an
// die Beispielpprogramme unter den Suchbegriffen itoa und append. In diesem Bereich
// wird mit using namespace std der Variablentyp string definiert. Wenn std fuer das gesamte
// Programm genutzt wird, wird ofstream als mehrdeutige Variable angesehen.

{ using namespace std;
// Signalnamen abfragen ohne Nummer die hochgezaehlt wird, z.B. test
cout << "Signalname eingeben" << endl;
cin >> signalname;

//Hier wird die Nummer gestartet
int nummer;
    nummer=0;

//-----NEU-----

neu:
// Signalname soll fuer weitere Verarbeitung string sein
string str(signalname);
    nummer=nummer+1;

// Nummer wird von integer in string umgewandelt und an buffer uebergeben
    _itoa (nummer, buffer, 10);
        str.append(buffer);
    cout << str.c_str() << endl;

// Ordner gemäß der Eingabe zusammengesetzt aus Signalname und Nummer erstellen
    _makepath(path, "d", dir, str.c_str() ,"txt" );
}
EngUnits=0;
Kompensation();
Sleep(500);

// Spannung an Kanal 10 vor der Messung bestimmen, um erste Kompensationsspannung
// einzustellen offene Blende
ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum,4);

```

```

Sleep(1000);

Im=0;
for (c=0; c<1000; c++) {
Chan=10;
Einlesen();
Ic=Spannung;
Im=Im+Ic;
}
I0010a=Im/1000;

// Blende zu
ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum,0);
Sleep(2000);

// geschlossene Blende
In=0;
for (d=0; d<1000; d++) {
Chan=10;
Einlesen();
Id=Spannung;
In=In+Id;
}
I0010z=In/1000;
I0010=I0010a-I0010z;

// Erste Kompensationsspannung rausgeben mit Bereich 1V rausgeben
Sleep(500);
Bereich=1;
UAnfang=1.01*I0010-Bereich/4/10; //1.01 als Korrekturfaktor
EngUnits=UAnfang;
Kompensation();
Sleep(500);
ofstream Outfile(path);
Outfile << I008 << endl;          // 1.Zeile des Ausgabefiles

// Abfrage, ob I08 geprüft oder das Pulspaket gestartet werden soll
cout << "Soll I08 geprüft werden? 1 fuer JA, 2 fuer NEIN (keine Buchstaben) " ;
cin >> pruef;

if (pruef==1)
    goto Pruefen;

if (pruef==2)
    goto Pulszahl_einlesen;

//-----PRUEFEN-----

Pruefen:
// Spannung an Kanal 8 wird abgefragt, und auf Bildschirm ausgegeben
// IR-Blende auf
ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum,4);
Sleep(1000);

// Ioo messen und eventuell korrigieren lassen
Ik=0;
a=0;
for (a=0; a<1000; a++) {

```

```

Chan=8;
Einlesen();
Ia=Spannung;
Ik=Ik+Ia;
Sleep(1);
}
I08pruefa=Ik/1000;

// IR-Blende zu
ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum,0);
Sleep(2000);
Il=0;
b=0;
for (b=0; b<1000; b++) {
Chan=8;
Einlesen();
Ib=Spannung;
Il=Il+Ib;
Sleep(1);
}
I08pruefz=Il/1000;

I08pruef=I08pruefa-I08pruefz;

Sleep(1000);

// Blende wieder auf
ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum,4);

cout << "I08 betraegt:";
cout << I08pruef << endl;

cout << "Nochmal pruefen? 1 fuer JA, 2 fuer WEITER (keine Buchstaben) " ;

cin >> pruef2;

if (pruef2==1)
    goto Pruefen;

if (pruef2==2)
    goto Pulszahl_einlesen;

//-----PULSZAHL_EINLESEN-----

Pulszahl_einlesen:
// Pulszahl einlesen
cout << "Anzahl der zu coaddierenden Pulse angeben" << endl;
cin >> n;
UVSpannung=0;

// Blende auf
ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum,4);
Sleep(1000);

// Vor Pulspaket Spannung an Kanal 10 bei offener Blende einlesen, I010a
I0=0;
for (e=0; e<1000; e++) {
Chan=10;
Einlesen();
Ie=Spannung;

```

```
lo=lo+le;
}
I010a=lo/1000;

// Vor Pulspaket Spannung an Kanal 8 bei offener Blende einlesen, I08a
lp=0;
for (f=0; f<1000; f++) {
Chan=8;
Einlesen();
lf=Spannung;
lp=lp+lf;
Sleep(1);
}
I08a=lp/1000;

//Blende zu
ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum,0);

Sleep(2000);

// Vor Pulspaket Spannung an Kanal 10 bei geschlossener Blende einlesen, I010z
lq=0;
for (g=0; g<1000; g++) {
Chan=10;
Einlesen();
lg=Spannung;
lq=lq+lg;
}
I010z=lq/1000;

// Vor Pulspaket Spannung an Kanal 8 bei geschlossener Blende einlesen, I08z
lr=0;
for (h=0; h<1000; h++) {
Chan=8;
Einlesen();
lh=Spannung;
lr=lr+lh;
Sleep(1);
}
I08z=lr/1000;

// I08 und I010 als Differenzen zwischen offener und geschlossener Blende abspeichern
I08=I08a-I08z;
Outfile << I08 << endl;           // 2.Zeile des Ausgabefiles

I010=I010a-I010z;

cout << I010 << endl;
Outfile << I010 << endl;         // 3.Zeile des Ausgabefiles

// Pulsfolge starten
    for (j=0; j<n; j++) {

//IR-Blende auf, Diode aktiv
// I0 100 mal messen und Mittelwert bilden, Ik ist die Einzelmessung, Is die Summe und I0
// der Mittelwert
cout << "Pulsnummer: ";
cout << j+1 << endl;
```

```
// Kompensieren
Sleep(500);

// IR-Blende auf, Diode aktiv
ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum,6);
// I1 100 mal messen und Mittelwert bilden, I1 ist die Einzelmessung, It die Summe und I1 der
// Mittelwert

Sleep (500);

// Diode Kanal 1 (UV) bei Dunkelheit einlesen
Chan=1;
Einlesen();
UVD=Spannung;

// Diode reset, Blenden auf Laser scharf, d.h. Bit 0 auf 1 setzen, Laser triggert bei Übergang
// 1 > 0
ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum, 12);
Sleep (500);

// Laser feuern Hier findet Signalaufnahme statt,
// Aufnahmeprogramm Sbench wird getriggert
ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum, 15);
Sleep (1000);
ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum, 14);
Sleep(6000);

// Diode (UV) Kanal 1 bei Helligkeit einlesen
Chan=1;
Einlesen();
UVH=Spannung;

// Zur Berechnung der Laserenergie die Differenz zwischen hell und dunkel an der
// UV-Diode aufsummieren
UVSpannung=UVSpannung+UVH-UVD;

// Diode reset, UV-Blende zu;
ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum, 12);
ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum, 4);
EngUnits=0;
Kompensation();
Sleep (1000);

Is=0;
for (i=0; i<1000; i++) {
Chan=10;
Einlesen();
li=Spannung;
//cout << li;
//cout << It;
Is=Is+li;
}
I1=Is/1000;
cout << I1 << endl;
Sleep (1000);

// Kompensation auf Bereich 1V vor naechstem Puls
EngUnits=1.01*I1-Bereich/4/10;
Sleep(500);
```

```
Kompensation();
Sleep(3000);
}

//Nach Pulsfolge zur Bestimmung des mittleren Umsatzes erneut Spannung an
// Kanal 8 messen bei offener und geschlossener Blende
lt=0;
for (j=0; j<1000; j++) {
Chan=8;
Einlesen();
lj=Spannung;
//cout << lj;
//cout << lt;
lt=lt+lj;
Sleep(1);
}
l2a=lt/1000;

//Blende zu
ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum,0);
Sleep (2000);

lu=0;
for (k=0; k<1000; k++) {
Chan=8;
Einlesen();
lk=Spannung;
lu=lu+lk;
Sleep(1);
}
l2z=lu/1000;

l2=l2a-l2z;
cout << l2 << endl;

// In durch path beschriebenes Ausgabefile schreiben
Outfile << UVSpannung/n << endl;           // 4. Zeile
Outfile << l2 << endl;                       // 5. Zeile
Outfile << l0010 << endl;                   // 6. Zeile
Outfile << l08a << endl;                    // 7. Zeile
Outfile << l2a << endl;                     // 8. Zeile
Outfile << l008a << endl;                  // 9. Zeile
Outfile << n << endl;                      // 10. Zeile

// Blende auf
ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum,4);
cout << "Weiter messen? 1 fuer ja oder 2 fuer nein eingeben, keine Buchstaben!";
cin >> reply;
if (reply==1)
    goto neu;
ULStat = cbDOut(BoardNum, PortNum,0);
Outfile.close();
EngUnits=0;
Kompensation();
}

// Programmende
```

Matlab[®]–Programmcode

Programm zur Auswertung von SP–PLP–Signalen

```
% Programm zur Auswertung von SP-PLP Signalen
% in Verbindung mit absoluten Spannungen von der ADC-Karte
% Nur lauffähig mit dem Unterprogramm " fitsignal"
%
% Dieses Hauptprogramm basiert in wesentlichen Teilen auf
% einer von Achim Feldermann geschriebenen Auswerteroutine.
% Es wurde von Thomas Junkers für Matlab® 6.1 Release 12 (Firma MathWorks Inc.)
% umgeschrieben und die Prozedur von zehn Anpassungen pro Signal hinzugefügt.
%

clear;
pot = 0;

% Startparameter der Fitprozeduren spezifizieren
q=1;
w=0.01;

% Datei mit Messdaten von TR-Recorder importieren
[file1_txt, path1] = uigetfile('*.txt',' File (*.txt) mit Messdaten TR');
eval(['load ', path1, file1_txt]);
format long;

% Dateiextension (.txt) entfernen
for i = 1:length(file1_txt)-4
    file1(i) = file1_txt(i);
end;

% Datei mit Messdaten von ADC-Karte importieren, Name muss mit Buchstaben beginnen
[file2_txt, path2] = uigetfile('*.txt',' File (*.txt) mit Messdaten ADC');
eval(['load ', path2, file2_txt]);

% Dateiextension (.txt) entfernen
for i = 1:length(file2_txt)-4
    file2(i) = file2_txt(i);
end;

% Inhalt der Dateien an dummy1 und dummy2 übergeben
dummy2 = eval(file2);
dummy1 = eval(file1);

% Anzahl der Messwerte in Messdatei einlesen
m = length(dummy1)
n = length(dummy2);
It = dummy1(:); % zeitaufgelöste Spannung von TR
labs = dummy2(:, :); % absolute Spannung von ADC Kanal 8

%
% Experimentelle Parameter eingeben
%
```

```

M=100.12;           % Mittlere Molmasse des Monomers in g·mol-1
rho=0.95626;       % Eduktdichte in g·cm-3, es wird nicht zwischen vor und nach dem
                  % Paket unterschieden, siehe Molmasse

Arate=10;          % Abtastrate in kHz
d=0.1089;          % Schichtlänge der Zelle in cm
Eps=313.365;       % effektives ε in cm2·mol-1, kein Unterschied vor und nach Paket
Lp=labs(10,1);     % Anzahl der Laserpulse
Vfak=108;          % Verstärkungsfaktor
I008=labs(1,1)     % Intensität vor Beginn des ersten Pulspakets Kanal 8, 1.Zeile, 1.Spalte
                  % von Iabs

I08=labs(2,1)      % Intensität zu Beginn jedes Pakets Kanal 8
I2=labs(5,1)       % Intensität am Ende jedes Pakets Kanal 8
prt=30;            % Prozent des Pretriggerbereiches, der für die Regression genutzt wird,
                  % vom Triggerzeitpunkt gezählt

n=4;               % Es wird über 2n Datenpunkte gemittelt
fn='DATEINAMEI' ; % Dateiname, unter dem die Ergebnisse der Fits gespeichert werden

% Überprüfung, ob der oben ausgewählte Dateiname schon existiert
fnx=exist(fn);

if    fnx~=0
      error('Datei existiert bereits')
end;

% Berechnung des mittleren Umsatzes während des Pulspaketes
% Dichteänderung bis vor das Pulspaket
rhoi0=M*log10(abs(I008/I08))/d/Eps;

% Dichteänderung bis nach Pulspaket
rhoi1=M*log10(abs(I008/I2))/d/Eps;

% Mittelwert der Dichteänderungen
medrho=abs((rhoi0+rhoi1)/2);

% Mittlere Eduktdichte während Paket
edrho=rho-medrho;

% Mittlere Eduktkonzentration
edkonz=abs(edrho/M);

% Mittlerer Umsatz
mumsatz=(1-edkonz/(rho/M))*100

% 1/Absorbanz0
aaa=1/(Eps*edkonz*d)

% Mittelung über die ausgewählte Punktzahl
for    i=1:m/(2^n);
      tei=dummy1(2^n*(i-1)+1:2^n*i);
      mit(i)=mean(tei);
end;

% Pretriggerbereich definieren
pr=dummy1(((1-prt/100)*m/4+1):m/4);

```

```

mi=mean(pr)                % Mittelwert des ausgewählten Pretriggerbereichs

% Variablennamen für t und y in Abhängigkeit von Auswerteprozent finden
vartxxx='vart000';
varyxxx='vary000';

for    har=1:10
      pot=pot+10;
      x=pot;

      for    zaehl=1:length(vartxxx)-1
            zaehler(zaehl)=vartxxx(zaehl);

            if    zaehl==length(vartxxx)-1
                  counter=zaehler(zaehl);
                  counter=counter+1;
                  vartxxx(zaehl)=counter;
            end;

      end;

      for    zaehl=1:length(varyxxx)
            zaehler(zaehl)=varyxxx(zaehl);

            if    zaehl==length(varyxxx)-1
                  counter=zaehler(zaehl);
                  counter=counter+1;
                  varyxxx(zaehl)=counter;
            end;

      end;

      if    pot==100
            vartxxx='vart100';
            varyxxx='vary100';
      end;

% Punkte auswählen, für die Fit durchgeführt wird, x Prozent des Posttriggerbereichs+ Punkte
% bis Triggerzeitpunkt
      for    i=(m/(4*2^n)+1):((m/(2^n)-m/(4*2^n))*x/100+m/(4*2^n));

% Zeit für jeweils einen Messpunkt bestimmen
            t(i) = 1/(1000*Arate)*((i-1)*2^n+2^(n-1)-0.5)-1/(1000*Arate)*(m/(4));

% Umrechnung jeweils eines Spannungspunktes in das entsprechende  $c_M/c_M^0$ 
            y(i)=1-aaa/Lp*log10(abs(1+Lp*(mit(i)-mi)/I08/Vfak));
      end;

      for    i = 1:(m/(4*2^n));
            t(i) = 1/(1000*Arate)*((i-1)*2^n+2^(n-1)-0.5)-1/(1000*Arate)*(m/(4));
            y(i)=1+(aaa*log10(abs(1+Lp*(mit(i)-mi)/(I08*Vfak)))/(Lp));
      end;

      t=t(:);
      y=y(:);

      assignin('base',vartxxx,t);
      assignin('base',varyxxx,y);
      clear t;
      clear y;
end;

```

```
% Abspeichern der Rohdaten für Auftragungen in anderen Programmen
s1=vart100;
s2=vary100;
file=[s1 s2];

% Namensgebung der Datei hier:
save DATEINAME2 file -ascii -double -tabs

% Voransicht des umgerechneten Signals
f_ = clf;
figure(f_);
legh_ = []; legt_ = {};
xlim_ = [-Inf -Inf];
ax_ = subplot(1,1,1);
set(ax_,'Box','on');
axes(ax_); hold on;

% Plot der Daten " vary100 vs. vart100" , also des gesamten Signals
h_ = line(vart100,vary100,'Parent',ax_,'Color',[0.666667 0 0.333333],...
         'LineStyle','none', 'LineWidth',1,...
         'Marker','.', 'MarkerSize',12);
xlim_(1) = min(xlim_(1),min(vart100));
xlim_(2) = max(xlim_(2),max(vart100));
legh_(end+1) = h_;
legt_{end+1} = 'vary100 vs. vart100';

% Start der Anpassungen
flop=input('Soll dieses Signal wirklich gefittet werden? (0 für NEIN) ');

if      flop==0
        fid=fopen(fn, 'a');
        fprintf(fid, 'Fit nicht durchgeführt\r');
        fclose(fid);
        error('Keine Anpassung vorgenommen');
end;

fitsignal(vart010,vary010,vart020,vary020,vart040,vary040,vart030,vary030,vart050,vary050,...
         vart060,vary060,vart070,vary070,vart080,vary080,vart090,vary090,vart100,vary100,...
         mumsatz,fn,q,w);

% Programmende
```

Auszug aus dem Unterprogramm „fitsignal“

Diese Unterprogramm wurde von Thomas Junkers (Diplomarbeit) geschrieben. Das komplette Programm ist dort abgedruckt. Hier ist nur die Struktur der eigentlichen Fitprozedur gezeigt.

```
%  
% Fit Prozeduren  
%  
  
% allgemeine Definitionen  
fo_ = fitoptions('method','NonlinearLeastSquares','Robust','On','Algorithm','Levenberg-Marquardt',...  
                'MaxFunEvals',10000,'MaxIter',1000,'TolFun',1e-100,'TolX',1e-100);  
st_ = [q w];  
set(fo_,'Startpoint',st_);  
ft_ = fitttype('(P1*x+1)^(-P2)', 'dependent',{ 'y'}, 'independent',{ 'x'}, 'coefficients',{ 'P1', 'P2'});  
  
% ----- Create fit 10% -----  
  
disp('Computing Fit 1 of 10');  
ex_ = 0 > vart010;  
set(fo_,'Exclude',ex_);  
  
% Ausführen des Fits  
[cf_,gof,output] = fit(vart010,vary010,ft_ ,fo_);  
disp(cf_);
```

DANKSAGUNG

Ich danke Herrn Prof. Dr. M. Buback für die interessante Themenstellung sowie die stete Diskussionsbereitschaft und Förderung dieser Arbeit.

Für die Unterstützung bei der Bewältigung von Softwareproblemen möchte ich mich bei Herrn Dr. H.-P. Vögele und Matthias Müller bedanken.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Buback danke ich für die nette Arbeitsatmosphäre und die stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft. Ein besonderer Dank gilt dabei Heike Rohmann für die Reinigung der Monomere und die Hilfe bei den Schwierigkeiten mit der Trockenbox. Sandra Lotze danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der CO₂-Messungen.

Für die gute Zusammenarbeit und den Spaß bei der Arbeit möchte ich mich besonders bei Thomas Junkers bedanken.

Meinen ehemaligen Bürokollegen Christoph Isemer und Christopher Kowollik gilt mein spezieller Dank für ihre Freundschaft und ihren Sinn für Humor.

Den Mitarbeitern der Institutswerkstätten möchte ich für ihre Hilfsbereitschaft und die stets schnelle und zuverlässige Arbeit meinen Dank aussprechen.

Der deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Europäischen Graduiertenkollegs „Microstructural Control in Free-Radical Polymerization“.

Besonders herzlich bedanke ich mich bei meinen Eltern, die mir dieses Studium ermöglicht und mich jederzeit unterstützt haben.

Rahel danke ich dafür, dass sie immer für mich da war und für alles, was wir gemeinsam erleben und noch erleben werden.

LEBENS LAUF

Persönliche Daten:

11.11.1973 geboren in Bremen

Schul Ausbildung:

1980-1984 Grundschule in Weyhe bei Bremen

1984-1986 Orientierungsstufe in Weyhe

1986-1993 Gymnasium in Weyhe

Mai 1993 Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife

Zivildienst:

Jul. 1993 – Sept. 1994 Zivildienst beim Rettungsdienst des Landkreises Diepholz

Hochschulausbildung:

Okt. 1994 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Göttingen

Feb. 1997 Diplomvorprüfung Chemie

Aug. 1998 – Jul. 1999 Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen zum Thema „Untersuchung der Substanz-Copolymerizationen der Systeme Methylmethacrylat-Dodecylacrylat und Dodecylmethacrylat-Methylacrylat durch Puls laser-Techniken“ unter Anleitung von Prof. Dr. M. Buback

Okt. 1998 – Jul. 1999 Tätigkeit als studentische Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Jul. 1999 Diplomhauptprüfung Chemie

seit Jul. 1999 Anfertigung der Dissertation am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen zum Thema „Terminierungskinetik radikalischer Homo- und Copolymerisationen bis zu hohen Monomerumsätzen“ unter Anleitung von Prof. Dr. M. Buback

seit Jul. 1999 wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Jan. 2000-Dez. 2002 Stipendiat im Europäischen Graduiertenkolleg „Microstructural Control in Free-Radical Polymerization“

Okt. 1997-Feb. 2001 Studium der Betriebswirtschaftslehre an der Universität Göttingen

Feb. 2001 Diplomvorprüfung Betriebswirtschaftslehre