

Anhang A

Verzeichnis der Abkürzungen

A	Absorbanz
a	Mark-Houwink-Parameter
a_{Copo}	Mark-Houwink-Parameter für ein Copolymer
A_i	Peakflächen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum
AIBN	Azobisisobutyronitril
B	Molarabsorptivität
BA	Butylacrylat
β_{KWW}	Parameter der Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion
c	Konzentration
c_I	Initiatorkonzentration
c_M	Monomerkonzentration
c_M^0	Anfangsmonomerkonzentration
\bar{c}_M	mittlere Monomerkonzentration bei einer Copolymerisation
$c_{M,S}$	Monomerkonzentration in Substanz
$c_{i,a}$	aktuelle (lokale) Monomerkonzentration
$c_{R,I}$	Initiatorradikalkonzentration
c_R	Radikalkonzentration
c_R^0	Startradikalkonzentration
$C_{tr,X}$	Transferkonstante des Übertragungsreagenz X
c_X	Konzentration des Übertragungsreagenz X
D	Polydispersität einer Polymerprobe
D_{12}	Interdiffusionskoeffizient (\equiv mutual diffusion coefficient)
DMA	Dodecylmethacrylat
DMPA	2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon
E	elektrisches Feld
E^*	konjugiert komplex zu E
ESR	Electron Spin Resonance
ε	molarer dekadischer Absorptionskoeffizient
\mathbf{e}_i	Einheitswellenvektor in Richtung des einfallenden Lichts
\mathbf{e}_f	Einheitswellenvektor in Richtung des gestreuten Lichts
E_λ	Energie eines Mols Photonen bei der Wellenlänge λ
E_p	Energie eines Laserpulses
f	Initiatoreffektivität
f	eichbarer Faktor in der Siegert-Relation
F_i	Stoffmengenanteil von Monomer i im Copolymer

f_i	Stoffmengenanteil von Monomer i in der Monomermischung
Φ	Primärquantenausbeute
Φ_R	Effektivität des laserinduzierten Initiatorzerfalls
$G^{(1)}$	Zeitautokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes
$g^{(1)}$	normierte Zeitautokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes
$G^{(2)}$	Zeitautokorrelationsfunktion der Intensität
$g^{(2)}$	normierte Zeitautokorrelationsfunktion der Intensität
Γ	Gammafunktion
η	(Mischungs)Viskosität
I	Initiatormolekül
I	Intensität des gestreuten Lichts
I	Intensität des die Probe verlassenden Lichts
I_0	Intensität des auf die Probe auftreffenden Lichts
$\langle I \rangle_t$	zeitlicher Mittelwert der Intensität des gestreuten Lichts
Int	integrierte Absorbanz
K	Parameter im Bootstrap-Modell
K	Mark-Houwink-Parameter
K_{Copo}	Mark-Houwink-Parameter für ein Copolymer
k_B	Boltzmann-Konstante
k_d	Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskoeffizient
$\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f$	Wellenvektoren der einfallenden (initial) bzw. des gestreuten (final) Lichts
k_p	Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient
$k_{p \text{ Copo}}$	(mittlerer) Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient der Copolymerisation
$k_{p \text{ ij}}$	k_p für die Anlagerung von Monomer j an ein Radikal mit letzter Einheit i
$\bar{k}_{p \text{ ij}}$	mittleres $k_{p \text{ ij}}$
$k_{p \text{ ijk}}$	k_p für die Anlagerung von Monomer k an ein Radikal mit letzter Einheit j und vorletzter Einheit i
k_{tr}	Transfergeschwindigkeitskoeffizient
$k_{tr,X}$	Transfergeschwindigkeitskoeffizient für die Übertragung auf Komponente X
L	kinetische Kettenlänge
\bar{L}	kinetische Kettenlänge bei Copolymerisationen
l	optische Schichtlänge
λ	Wellenlänge
λ_0	Wellenlänge des eingestrahnten Lichts
M	Monomer
M	Molmasse
m	Kettenlänge
MA	Methylacrylat

M_i	Molmasse der Komponente i
m_i	Masse der Komponente i
MMA	Methylmethacrylat
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse
MWD	Molmassenverteilung
n	Kettenlänge
n	Brechungsindex
n	Stoffmenge
n_i	Stoffmenge der Komponente i
n_{ges}	Gesamt-Stoffmenge der Monomere
n_{abs}	Anzahl absorbierter Photonen
ν	Laserpulsfolgerate
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
P, P _n	Polymer (der Kettenlänge n)
p	Druck
PBA	Polybutylacrylat
p_{krit}	kritischer Druck
PLP-SEC	Pulsed Laser Polymerization-Size Exclusion Chromatography
PMA	Polymethylacrylat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
q	Streuvektor
q	Betrag des Streuvektors
r	Copolymerisationsparameter
r_H	hydrodynamischer Radius
r_i	Copolymerisationsparameter
r_{ij}	Copolymerisationsparameter (Penultimate Modell)
\bar{r}_i	mittlerer Copolymerisationsparameter
r_{Br}	Bruttopolymerisationsgeschwindigkeitskoeffizient
R^\bullet, R_n^\bullet	Radikal (der Kettenlänge n)
ρ	Dichte
ρ_i	Dichte der Komponente i
ρ_{krit}	kritische Dichte
S	Styrol
s	Radikalreaktivität
scH ₂ O	überkritisches Wasser
scCO ₂	überkritisches CO ₂
SEC	Size Exclusion Chromatography

s_i	Radikalreaktivität für Komponente i
SP-PLP	Single Pulse-Pulsed Laser Polymerization
T	(absolute) Temperatur
TBPP	<i>tert</i> -Butylperoxyvalat
t, t_0, T^*	Zeit, Zeitpunkte
Θ	Temperatur in °C
ϑ	Streuwinkel
τ_c	Korrelationszeit
V	Volumen
V_i	Volumen der Komponente i
V_{ges}	Gesamt-Volumen
X	Übertragungsreagenz (Molmassenregler)
z	Parameter im Bootstrap-Modell

Anhang B

Styrol/BA-Copolymerisationen

Im folgenden sind die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse von Styrol/BA-Copolymerisationen in Gegenwart von CO₂ und in Substanz zusammengestellt. Diese Experimente zur Bestimmung von $k_{p\text{ Copo}}$ wurden mit der PLP-SEC-Technik durchgeführt.

Θ	Temperatur [°C]
p	Druck [bar]
ν	Laserpulsfolgerate [Hz]
\bar{c}_M	mittlere Monomerkonzentration (siehe Kapitel 6) [mol·L ⁻¹]
$M_{1/2}$	Molmassen am 1./2. Wendepunkt der gegen PS kalibrierten MWDs [g·mol ⁻¹]
$M_{1\text{ Copo}}$	Molmasse des Copolymeren (mit Mark-Houwink-Parametern aus M_1 berechnet) [g·mol ⁻¹]
a_{Copo}	Mark-Houwink-Parameter a für Styrol/BA-Copolymere (berechnet über Spline-Interpolation, siehe Kapitel 11.1)
K_{Copo}	Mark-Houwink-Parameter K für Styrol/BA-Copolymere (berechnet über Spline-Interpolation, siehe Kapitel 11.1) [dL·g ⁻¹]
f_{Styrol}	Stoffmengenanteil von Styrol in der Monomerausgangsmischung
U	Monomerumsatz [%]
E_P	Laserenergie pro Puls [mJ/Puls]
c_I	Initiatorkonzentration (DMPA) bezogen auf die Monomermischung [mol·L ⁻¹]

Mit einem ♣ gekennzeichnet sind Experimente, bei denen in der Molmassenverteilung ein 3. (oder sogar 4.) Wendepunkt zu beobachten war.

Tab. B.1: Temperaturabhängigkeit von k_p Copo für Styrol/BA-Copolymerisationen in CO₂ bei 300 bar und 41 Gew.% CO₂ im Temperaturbereich von 40 bis 120 °C

$$a_{\text{Copo}} = 0.799$$

$$K_{\text{Copo}} = 5.52 \cdot 10^{-5} \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$f_{\text{Styrol}} = 0.5$$

$$U \leq 4 \%$$

$$E_p = 2\text{-}4 \text{ mJ/Puls, DMPA-Konzentration}$$

$$c_1 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Styrol/BA-Copolymerisationen in CO ₂ – Temperaturvariation						
$\Theta / ^\circ\text{C}$	ν / Hz	$\bar{c}_M / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$M_1 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_2 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_{1 \text{ Copo}} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$k_p \text{ Copo} / 10^3 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
40	25	4.72	6 262	13 302	6 254	0.291
40	25	4.72	6 587	13 569	6 563	0.306
60	25	4.47	12 579	23 367	12 164	0.598
60	25	4.47	12 902	24 118	12 461	0.613
80	25	4.20	21 380	40 738	20 173	1.017
80	25	4.20	20 893	40 706	19 734	0.995
100	25	3.92	34 443	-	31 781	-
100	25	3.92	32 292	-	29 893	-
80	60	4.20	11 199	20 876	10 887	1.367
80	60	4.20	11 217	20 774	10 904	1.369
100	60	3.92	17 990	35 074	17 110	2.302
100	60	3.92	17 953	34 868	17 077	2.297
120	60	3.64	26 237	-	24 522	-
120	60	3.64	26 053	-	24 358	-

Tab. B.2: Druckabhängigkeit von $k_{p\text{ Copo}}$ für Styrol/BA-Copolymerisationen in CO_2 bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ und 41 Gew.% CO_2 im Druckbereich von 300 bis 1500 bar

$$a_{\text{Copo}} = 0.799$$

$$K_{\text{Copo}} = 5.50 \cdot 10^{-5} \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$f_{\text{Styrol}} = 0.5$$

$$U \leq 4\%$$

$$E_p = 2\text{-}4 \text{ mJ/Puls, DMPA-Konzentration}$$

$$c_1 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Styrol/BA-Copolymerisationen in CO_2 – Druckvariation						
p / bar	ν / Hz	\bar{c}_M / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	M_1 / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	M_2 / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_{1\text{ Copo}}$ / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$k_{p\text{ Copo}}$ / $10^3 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
300	25	4.38	21 380	40 738	20 286	1.017
300	25	4.38	20 893	40 706	19 844	0.995
500	25	4.68	24 856	47 329	23 421	1.099
500	25	4.68	23 289	42 441	22 010	1.033
1000	25	5.03	31 073	60483	28 981	1.266
1000	25	5.03	31 479	62 286	29 342	1.282
1500	25	5.31	39 096	74 491	36 081	1.492
1500	25	5.31	38 260	72 986	35 344	1.461

Tab. B.3: k_p Copo in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Monomermischung f_{Styrol} für Styrol/BA-Copolymerisationen in CO_2 bei $80\text{ }^\circ\text{C}$, 300 bar und 41 Gew.% CO_2

$$\nu = 25 \text{ Hz}$$

$$U \leq 4 \%$$

$$E_p = 2\text{-}4 \text{ mJ/Puls, DMPA-Konzentration}$$

$$c_l = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Styrol/BA-Copolymerisationen in CO_2 – Variation der Monomermischung							
f_{Styrol}	$\bar{c}_M /$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$M_1 /$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_2 /$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	a_{Copo}	$K_{\text{Copo}} /$ $10^{-5} \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$	$M_{1 \text{ Copo}} /$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$k_p /$ $10^3 \cdot \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
1*	-	-	-	-	-	-	0.767*
0.9*	4.65	15 680	28 731	0.733	10.8	14 715	0.741*
0.9	4.65	16 903	31 901	0.733	10.8	15 852	0.798
0.75*	4.46	18 749	35 337	0.756	9.16	16 954	0.865*
0.75	4.46	18 491	34 318	0.756	9.16	16 726	0.854
0.5	4.38	21 380	40 738	0.799	5.50	20 286	1.017
0.5	4.38	20 893	40 706	0.799	5.50	19 844	0.995
0.25	3.97	25 003	52 009	0.816	4.72	23 252	1.243
0.25	3.97	26 293	52 920	0.816	4.72	24 384	1.303
0*	-	-	-	-	-	-	34.35*

*: Werte ausgehend von Literaturdaten inter/extrapoliert (siehe auch Kapitel 11)

Tab. B.4: Temperaturabhängigkeit von k_p Copo für Styrol/BA-Copolymerisationen in Substanz bei 300 bar im Temperaturbereich von 40 bis 80 °C

$$a_{\text{Copo}} = 0.799$$

$$K_{\text{Copo}} = 5.52 \cdot 10^{-5} \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$f_{\text{Styrol}} = 0.5$$

$$U \leq 4 \%$$

$$E_p = 2\text{-}4 \text{ mJ/Puls, DMPA-Konzentration}$$

$$c_1 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Styrol/BA-Copolymerisationen in Substanz – Temperaturvariation						
$T / ^\circ\text{C}$	ν / Hz	$\bar{c}_M / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$M_1 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_2 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_{1 \text{ Copo}} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$k_p / 10^3 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
40*	70	7.73	6 407	13 975	6 392	0.509*
40*	70	7.73	6 362	13 706	6 349	0.506*
60*	70	7.50	12 554	24 062	12 141	0.996*
60*	70	7.50	12 557	24 070	12 143	0.997*
80*	70	7.27	19 815	36 372	18 762	1.589*
80*	70	7.27	19 602	36 459	18 570	1.572*
80	70	7.27	20 870	42 905	19 714	1.669
80	70	7.27	20 985	47 497	19 817	1.678
100	70	7.04	30 375	-	28 199	-
100	70	7.04	29 418	-	27 351	-
100	90	7.04	24 532	-	23 000	-
100	90	7.04	24 047	-	22 566	-

Tab. B.5: Druckabhängigkeit von k_p Copo für Styrol/BA-Copolymerisationen in Substanz bei 80 °C im Druckbereich von 300 bis 1500 bar

$$a_{\text{Copo}} = 0.799$$

$$K_{\text{Copo}} = 5.52 \cdot 10^{-5} \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$f_{\text{Styrol}} = 0.5$$

$$U \leq 4 \%$$

$$E_p = 2\text{-}4 \text{ mJ/Puls, DMPA-Konzentration}$$

$$c_1 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Styrol/BA-Copolymerisationen in Substanz – Druckvariation						
p / bar	ν / Hz	\bar{c}_M / mol·L ⁻¹	M_1 / g·mol ⁻¹	M_2 / g·mol ⁻¹	$M_{1 \text{ Copo}}$ / g·mol ⁻¹	k_p / 10 ³ ·L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹
300*	70	7.27	19 815	36 372	18 762	1.589*
300*	70	7.27	19 602	36 459	18 570	1.572*
300	70	7.27	20 870	42 905	19 714	1.669
300	70	7.27	20 985	47 497	19 817	1.678
500*	70	7.37	21 654	40 550	20 419	1.706*
1000*	70	7.58	27 994	53 079	26 086	2.117*
1000*	70	7.58	28 882	55 433	26 875	2.181*
1500*	70	7.77	36 745	71 560	33 813	2.678*
1500*	70	7.77	36 289	69 118	33 413	2.646*

Tab. B.6: Einfluß der Laserpulsfolgerate auf $k_{p\text{Copo}}$ für Styrol/BA-Copolymerisationen in Substanz bei 300 bar und 80 °C

$$\bar{c}_M = 7.27 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$a_{\text{Copo}} = 0.799$$

$$K_{\text{Copo}} = 5.51 \cdot 10^{-5} \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$$

$$f_{\text{Styrol}} = 0.5$$

$$U \leq 4 \%$$

$$E_p = 2\text{-}4 \text{ mJ/Puls, DMPA-Konzentration}$$

Styrol/BA-Copolymerisationen in Substanz – Variation der Laserpulsfolgerate					
ν / Hz	$c_1 /$ $10^{-2} \cdot \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$M_1 /$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_2 /$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_{1\text{Copo}} /$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$k_p /$ $10^3 \cdot \text{L}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
20	0.9	49 778	88 957	45 164	1.093
20	0.9	51 922	93 572	47 018	1.137
25	0.9	46 897	85 518	42 668	1.290
30	0.9	35 935	67 999	33 100	1.201
30*	0.9	36 859	70 931	33 912	1.231*
50*	0.9	23 143	42 733	21 757	1.316*
50*	0.9	25 339	44 845	23 722	1.435*
50*	0.9	24 625	44 508	23 084	1.396*
60*	0.9	21 937	39 921	20 675	1.501*
70*	0.9	18 444	34 106	17 523	1.484*
80*	0.9	16 678	31 701	15 919	1.541*
100*	0.9	14 047	25 018	13 515	1.635*
50	3.7	25 770	49 053	24 106	1.458
60*	3.7	23 322	43 686	21 918	1.591*
60*	3.7	23 122	43 581	21 739	1.578*
80*	3.7	18 117	33 833	17 227	1.667*

Tab. B.7: k_p Copo in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Monomermischung f_{Styrol} für Styrol/BA-Copolymerisationen in Substanz bei 80 °C und 300 bar

$\nu = 70$ Hz (\blacklozenge : $\nu = 90$ Hz)

$U \leq 4$ %

$E_p = 2-4$ mJ/Puls, DMPA-Konzentration

$c_I = 9 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹

Styrol/BA-Copolymerisationen in Substanz – Variation der Monomermischung							
f_{Styrol}	$\bar{c}_M /$ mol·L ⁻¹	$M_1 /$ g·mol ⁻¹	$M_2 /$ g·mol ⁻¹	a_{Copo}	$K_{\text{Copo}} /$ 10 ⁻⁵ dL·g ⁻¹	$M_{1 \text{ Copo}} /$ g·mol ⁻¹	$k_p /$ 10 ³ ·L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹
1*	-	-	-	-	-	-	0.767*
0.9	8.09	14 969	29 759	0.733	10.8	14 056	1.139
0.9	8.09	15 366	30 469	0.733	10.8	14 425	1.169
0.75	7.76	17 690	34 254	0.756	9.16	16 016	1.316
0.75	7.76	18 179	37 275	0.756	9.16	16 449	1.351
0.5	7.27	19 815	36 372	0.799	5.52	18 762	1.589
0.5	7.27	19 602	36 459	0.799	5.52	18 570	1.572
0.5	7.27	20 870	42 905	0.799	5.52	19 714	1.669
0.5	7.27	20 985	47 497	0.799	5.52	19 817	1.678
0.25	6.83	25 830	54 921	0.816	4.72	23 978	2.086
0.25	6.83	26 111	56 516	0.816	4.72	24 225	2.108
0.15\blacklozenge	6.67	22 923	49 723	0.818	4.56	21 651	2.431
0.15\blacklozenge	6.67	22 582	46 348	0.818	4.56	21 346	2.397
0*	-	-	-	-	-	-	54.35*

*: Werte ausgehend von Literaturdaten inter/extrapoliert (siehe auch Kapitel 11)

Anhang C

Modellierung von Molmassenverteilungen

Zusammenstellung der für die Modellierungen von Molmassenverteilungen von Styrol/BA-Copolymerisationen benötigten Geschwindigkeitskoeffizienten und Konzentrationen der beteiligten Spezies.

f_S	Stoffmengenanteil von Styrol in der Monomerausgangsmischung
f_B	Stoffmengenanteil von BA in der Monomerausgangsmischung
M_{Styrol}	Molmasse von Styrol ($104.15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
M_{BA}	Molmasse von BA ($128.17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
M_{Monomer}	mittlere Monomermolmasse (Mittelwert aus M_{Styrol} und M_{BA}) [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]
ρ_{Styrol}	Dichte von Styrol [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
ρ_{BA}	Dichte von BA [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
ρ_{Monomer}	mittlere Monomerdichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
c_S	Styrol-Konzentration [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
c_B	BA-Konzentration [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
c_{Monomer}	mittlere Monomerkonzentration ($\rho_{\text{Monomer}} / M_{\text{Monomer}}$) [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
c_1^0	Startradikalkonzentration [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
k_I	Initiierungsgeschwindigkeitskoeffizient [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
$k_{p \text{ SSS}}$	Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient der Styrol-Homopolymerisation [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
$k_{p \text{ BBB}}$	Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient der BA-Homopolymerisation [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
$k_{p \text{ Copo}}$	Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient der Copolymerisation [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
k_{tc}	Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient für die Kombination [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
k_{td}	Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient für die Disproportionierung [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
k_{tr}	Geschwindigkeitskoeffizient für den Transfer zum Monomer

Tab. C.1: Geschwindigkeitskoeffizienten und Monomerkonzentrationen zur Modellierung von Molmassenverteilungen aus PLP-SEC-Experimenten in Substanz bei 40 bis 80 °C und 300 bar nach Modell A (siehe Kapitel 12.1)

$$f_S = f_B$$

$$M_{\text{Monomer}} = (M_{\text{Styrol}} + M_{\text{BA}})/2 = 116 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$c_1^0 = 2.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

	40 °C	60 °C	80 °C
$k_1 / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	509	996	1589
$k_{p \text{ Copo}} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	509	996	1589
$k_{tc} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$4.9 \cdot 10^7$	$6.0 \cdot 10^7$	$6.9 \cdot 10^7$
$k_{td} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$7.0 \cdot 10^6$	$8.5 \cdot 10^7$	$9.9 \cdot 10^7$
$k_{tr} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	1.0	1.0	1.0
$\rho_{\text{Monomer}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.897	0.871	0.844
$c_{\text{Monomer}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	7.88	7.66	7.42

Tab. C.2: Geschwindigkeitskoeffizienten zur Modellierung von Molmassenverteilungen aus PLP-SEC-Experimenten bei 80 °C und 300 bar nach Modell A (siehe Kapitel 12.1); *:CO₂-Gehalt ca. 41 Gew.%

$$f_S = f_B$$

$$M_{\text{Monomer}} = (M_{\text{Styrol}} + M_{\text{BA}})/2 = 116 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\rho_{\text{Monomer}} = \rho_{\text{Styrol}} \cdot \text{Vol.}\%_{\text{Styrol}} + \rho_{\text{BA}} \cdot \text{Vol.}\%_{\text{BA}} = 0.844 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$c_{\text{Monomer}} = \rho_{\text{Monomer}}/M_{\text{Monomer}} = 7.42 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (Substanz)}$$

$$c_{\text{Monomer}} = \rho_{\text{Monomer}}/M_{\text{Monomer}} = 4.38 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (CO}_2\text{)}$$

$$c_1^0 = 2.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

	Substanz	CO ₂ *
$k_1 / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	1589	1006
$k_{p \text{ Copo}} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	1589	1006
$k_{tc} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$6.9 \cdot 10^7$	$8.8 \cdot 10^7$
$k_{td} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$9.9 \cdot 10^6$	$1.3 \cdot 10^7$
$k_{tr} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	1.0	1.0

Tab. C.3: Geschwindigkeitskoeffizienten sowie Copolymerisationsparameter und Radikalreaktivitäten zur Modellierung von Molmassenverteilungen aus PLP-SEC-Experimenten bei 80 °C und 300 bar nach Modell B (siehe Kapitel 12.1); *:CO₂-Gehalt ca. 41 Gew.%)

$$f_S = f_B$$

$$c_S = 3.64 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}; c_B = 3.64 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (Substanz)}$$

$$c_S = 2.18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}; c_B = 2.19 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (CO}_2\text{)}$$

$$c_I^0 = 2.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

	Substanz	CO ₂ *
$k_{p\text{ SSS}} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	767	767
$k_{p\text{ BBB}} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	54 350	34 349
$k_{tc} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$6.9 \cdot 10^7$	$8.8 \cdot 10^7$
$k_{td} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$9.9 \cdot 10^6$	$1.3 \cdot 10^7$
$k_{tr} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	1.0	1.0
r_S	0.76	0.93
r_B	0.20	0.25
s_S	1.26	1.26
s_B	0.02	0.02