

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>2. Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>3. Theoretische Grundlagen</b>	<b>9</b>
3.1  Ideale Polymerisationskinetik . . . . .	9
3.2  Bestimmung der Copolymerisationsparameter und der kinetischen Koeffizienten . . . . .	16
3.2.1  Bestimmung von Copolymerisationsparametern . . . . .	16
3.2.2  Bestimmung von $k_p$ mit der PLP-SEC-Methode . . . . .	16
3.2.3  Bestimmung der gekoppelten Parameter $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ aus chemisch initiierten Polymerisationen . . . . .	18
3.2.4  Bestimmung der gekoppelten Parameter $k_t \cdot k_p^{-1}$ aus SP-PLP-Experimenten . . . . .	19
3.3  Grundlagen der Lichtstreuung . . . . .	19
3.3.1  Korrelationsfunktion, Korrelationszeit . . . . .	19
3.3.2  Bestimmung des Interdiffusionskoeffizienten und des hydrodynamischen Radius . . . . .	23
3.4  Literatur Kapitel 3 . . . . .	24
<b>4. Experimentelle Techniken</b>	<b>27</b>
4.1  Hochdruckmeßzellen. . . . .	27
4.2  Druckerzeugung. . . . .	29
4.3  Temperaturregelung . . . . .	32
4.4  Spektrometer . . . . .	32
4.5  Gel-Permeations-Chromatograph . . . . .	33
4.6  Meßanordnung zur Bestimmung des Phasenverhaltens . . . . .	33
4.7  Meßanordnung für dynamische Lichtstreuexperimente . . . . .	34
4.8  Meßanordnung für die PLP-SEC-Methode und die Bestimmung von Copolymerisationsparametern . . . . .	36
4.9  Meßanordnung für PLP-Experimente mit zeitaufgelöster Umsatzdetektion (SP-PLP-Experimente) . . . . .	37
4.10  Literatur Kapitel 4 . . . . .	38

<b>5. Durchführung der Experimente</b>	<b>39</b>
5.1 Vorbereitung der Substanzen . . . . .	39
5.2 Auswahl der Meßbedingungen . . . . .	42
5.2.1 Experimente zur Bestimmung des Phasenverhaltens . . . . .	42
5.2.2 Dynamische Lichtstremessungen . . . . .	43
5.2.3 Bestimmung von Copolymerisationsparametern. . . . .	44
5.2.4 Chemisch initiierte Polymerisationen . . . . .	45
5.2.5 PLP-SEC-Experimente. . . . .	46
5.2.6 Laserinduzierte Polymerisationen mit zeitaufgelöster Umsatzdetektion .	47
5.3 Durchführung der Experimente. . . . .	48
5.3.1 Experimente zur Bestimmung des Phasenverhaltens . . . . .	48
5.3.2 Lichtstreuexperimente . . . . .	48
5.3.3 Herstellung der Reaktionsmischung für die Polymerisationsexperimente .	49
5.3.4 Experimente zur Bestimmung von Copolymerisationsparametern . . . .	51
5.3.5 Chemisch initiierte Polymerisationen . . . . .	52
5.3.6 PLP-SEC-Experimente . . . . .	52
5.3.7 SP-PLP-Experimente . . . . .	52
5.4 Literatur Kapitel 5 . . . . .	54
<b>6. NIR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen</b>	<b>55</b>
6.1 NIR-spektroskopische Untersuchungen . . . . .	55
6.1.1 Bestimmung der Schichtlänge . . . . .	55
6.1.2 Konzentrationsbestimmung der Monomere . . . . .	55
6.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen . . . . .	62
6.3 Literatur Kapitel 6 . . . . .	64
<b>7. Voruntersuchungen</b>	<b>65</b>
7.1 Untersuchungen des Phasenverhaltens . . . . .	65
7.1.1 Phasenverhalten von PS/S/CO <sub>2</sub> -Mischungen . . . . .	66
7.1.2 Phasenverhalten von PS/Toluol/CO <sub>2</sub> - und PMMA/Methylisobutyrat/CO <sub>2</sub> -Mischungen . . . . .	68
7.2 Literatur Kapitel 7 . . . . .	72
<b>8. Dynamische Lichtstremessungen</b>	<b>73</b>
8.1 Primäre Meßergebnisse . . . . .	74
8.2 Auswertung und Diskussion . . . . .	76

8.2.1	Bestimmung des Brechungsindex der Lösungen . . . . .	77
8.2.2	Bestimmung des Interdiffusionskoeffizienten $D_{12}$ . . . . .	81
8.2.3	Abschätzung des hydrodynamischen Radius . . . . .	84
8.3	Literatur Kapitel 8 . . . . .	90
<b>9. Bestimmung von Copolymerisationsparametern</b>		<b>92</b>
9.1	Die Systeme Styrol/BA und Styrol/DMA . . . . .	93
9.2	Vergleich der Systeme Styrol/Acrylat und Styrol/Methacrylat . . . . .	99
9.3	Literatur Kapitel 9 . . . . .	102
<b>10. Styrol-Homopolymerisation</b>		<b>103</b>
10.1	Geschwindigkeitskoeffizient der Wachstumsreaktion . . . . .	104
10.1.1	Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit von $k_p$ . . . . .	105
10.1.2	Ergebnisse der Druckabhängigkeit von $k_p$ . . . . .	109
10.1.3	Einfluß der Molmasse auf $k_p$ . . . . .	111
10.1.4	Diskussion . . . . .	113
10.2	Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierungsreaktion . . . . .	118
10.2.1	Primäre Meßergebnisse . . . . .	118
10.2.2	Kinetische Auswertung und Umsatzabhängigkeit von $k_t$ . . . . .	124
10.2.3	Temperaturabhängigkeit von $k_t$ . . . . .	127
10.2.4	Druckabhängigkeit von $k_t$ . . . . .	130
10.2.5	Diskussion . . . . .	134
10.3	SP-PLP-Experimente - $k_t$ von Styrol in Substanz . . . . .	144
10.3.1	Meßsignal der SP-PLP-Experimente und Umsatzabhängigkeit von $k_t$ . . . . .	145
10.3.2	Temperatur- und Druckabhängigkeit von $k_t$ . . . . .	148
10.3.3	Einfluß der Reglerkonzentration auf $k_t$ . . . . .	150
10.3.4	Einfluß der Initiatorkonzentration auf $k_t$ . . . . .	151
10.3.5	Diskussion . . . . .	154
10.4	Literatur Kapitel 10 . . . . .	156
<b>11. Styrol/BA-Copolymerisation</b>		<b>160</b>
11.1	Bestimmung von Mark-Houwink-Parametern . . . . .	161
11.2	Geschwindigkeitskoeffizient der Wachstumsreaktion . . . . .	169
11.2.1	Temperaturabhängigkeit von $k_{p\text{ Copo}}$ . . . . .	169
11.2.2	Druckabhängigkeit von $k_{p\text{ Copo}}$ . . . . .	174
11.2.3	Einfluß der Laserpulsfolgerate auf $k_{p\text{ Copo}}$ . . . . .	176

11.2.4	Variation der Zusammensetzung der Monomermischung . . . . .	179
11.2.5	Diskussion . . . . .	181
11.3	Analyse der Wachstumskinetik des Systems Styrol/BA auf Basis verschiedener Copolymerisationsmodelle . . . . .	189
11.3.1	Anpassung der $k_p$ Copo vs. $f_1$ - sowie der $F_1$ vs. $f_1$ -Daten . . . . .	191
11.3.2	Beurteilung der Modelle und der ermittelten Parameter . . . . .	196
11.3.3	Sensitivitätsanalyse der $s$ -Werte aus dem „Impliziten Penultimate“ Modell . . . . .	197
11.4	Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierungsreaktion, $k_t$ Copo . . . . .	204
11.4.1	Ergebnisse für $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ aus chemisch mit AIBN initiierten Copolymerisationen . . . . .	205
11.4.2	Ergebnisse für $k_t$ Copo aus chemisch mit AIBN initiierten Copolymerisationen . . . . .	210
11.5	Vergleich von $k_t$ -Daten aus chemisch und photochemisch initiierten Polymerisationen . . . . .	213
11.5.1	Chemisch mit AIBN und photochemisch mit DMPA initiierte Polymerisationen . . . . .	213
11.5.2	Chemisch initiierte Polymerisationen mit <i>tert</i> -Butylperoxyvalat als Initiator . . . . .	219
11.6	Analyse der $k_t$ Copo-Daten auf Basis verschiedener Modelle zur Beschreibung der Terminierungskinetik . . . . .	223
11.7	Abschließende Betrachtungen . . . . .	228
10.8	Literatur Kapitel 11 . . . . .	230
<b>12.</b>	<b>Modellierung von Molmassenverteilungen</b>	<b>234</b>
12.1	Molmassenverteilungen aus PLP-SEC-Experimenten . . . . .	234
12.2	Berechnung von MWDs unter Berücksichtigung von Übertragungsreaktionen auf einen Molmassenregler . . . . .	246
12.3	Literatur Kapitel 12 . . . . .	251
<b>13.</b>	<b>Fehlerbetrachtung</b>	<b>253</b>
<b>14.</b>	<b>Ausblick</b>	<b>257</b>
<b>A</b>	<b>Verzeichnis der Abkürzungen</b>	<b>260</b>
<b>B</b>	<b>Styrol/BA-Copolymerisationen</b>	<b>264</b>
<b>C</b>	<b>Modellierung von Molmassenverteilungen</b>	<b>272</b>