

## 1 Zusammenfassung

Es wurde die Kinetik der radikalischen Homo- und Copolymerisation von Styrol und Acrylmonomeren in Substanz und in überkritischem (sc) CO<sub>2</sub> in homogener Phase studiert. Im Vordergrund stehen dabei Untersuchungen zur Kinetik der Homopolymerisation von Styrol und der Copolymerisation von Styrol und Butylacrylat (BA).

Die Styrol-Homopolymerisation in scCO<sub>2</sub> wurde in Abhängigkeit von Druck (bis 1500 bar) und Temperatur (40 bis 100 °C) untersucht. In Experimenten zum Phasenverhalten der Reaktionsmischungen wurde der Zustandsbereich bestimmt, in dem Polymerisationen in homogener Phase gelingen. Drücke um 300 bar reichen bereits aus, um über einen weiten Temperaturbereich homogene Polymer/Monomer/CO<sub>2</sub>-Mischungen herzustellen, wenn die Polymermolmassen begrenzt sind. Der Zusatz eines Molmassenreglers erlaubt daher schon bei relativ niedrigen Drücken Polymerisationen in homogener Phase von CO<sub>2</sub> bis hin zu mittleren Monomerumsätzen von ca. 30 %. Experimente zur dynamischen Lichtstreuung wurden durchgeführt, um Kenntnisse über Interdiffusionskoeffizienten und hydrodynamische Radien von Polystyrol (PS) zu erlangen und den Einfluß dieser Größen auf die Geschwindigkeitskoeffizienten besser beurteilen zu können. Es hat sich gezeigt, daß sich der Interdiffusionskoeffizient von PS in Gegenwart von CO<sub>2</sub> nur etwa um den Faktor 1.7 erhöht, während der hydrodynamische Radius unverändert bleibt. Einflüsse der durch das CO<sub>2</sub> veränderten Polymerknäueldimensionen auf die kinetischen Koeffizienten können demnach für PS ausgeschlossen werden.

Der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient  $k_p$  von Styrol aus pulslaserinduzierten Polymerisationen mit anschließender Analyse der Molmassenverteilungen (PLP-SEC-Methode) bleibt in CO<sub>2</sub> gegenüber den Werten in Substanz unverändert. Der Geschwindigkeitskoeffizient  $k_t$  der Terminierung für die Styrol-Homopolymerisation, der aus chemisch initiierten Polymerisationen mit online FT-IR/NIR-spektroskopischer Konzentrationsbestimmung erhalten wurde, steigt in Gegenwart von CO<sub>2</sub> um bis zu eine Größenordnung gegenüber den entsprechenden Substanz-Daten an. Dieser Effekt kann vor allem auf die Verringerung der Lösungsmittelviskosität durch das CO<sub>2</sub> und die damit verbesserte Segmentbeweglichkeit der Polymerradikale zurückgeführt werden.

Die Aktivierungsparameter von  $k_p$  und  $k_t$  für die Styrol-Homopolymerisation bleiben durch die Gegenwart des CO<sub>2</sub> unbeeinflusst.

Die Kinetik von Styrol/BA-Copolymerisationen wurde unter Verwendung derselben experimentellen Techniken und im gleichen Temperatur- und Druckbereich untersucht wie die Styrol-Homopolymerisation. Die über  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erhaltenen Copolymerisationsparameter des Systems Styrol/BA unterscheiden sich ebenso wie für andere Styrol/(Meth)Acrylat-Systeme in Substanz und in  $\text{CO}_2$  nicht. Messungen des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten  $k_{p\text{ Copo}}$  zeigen, daß die Werte bis zu BA-Anteilen von 85 mol% in der Monomermischung nur geringfügig von dem Wert für Styrol abweichen und daß kein wesentlicher Einfluß des  $\text{CO}_2$  auf  $k_{p\text{ Copo}}$  zu beobachten ist. Auch die Aktivierungsparameter der Wachstumsreaktion bleiben von  $\text{CO}_2$  unbeeinflusst. Die Anpassung kinetischer Modelle für die Copolymerisationskinetik haben ergeben, daß sich die Meßdaten gut durch das Implizite Penultimate Modell beschreiben lassen. Die aus der Anpassung erhaltenen Radikalreaktivitäten sind dabei in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten und zeigen ebenfalls keine ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit.

Messungen von  $k_{t\text{ Copo}}$  für das System Styrol/BA in  $\text{CO}_2$  bei chemischer Initiierung zeigen, daß sich die Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten im homogen zugänglichen Bereich nicht mit dem Monomerumsatz ändern. Für alle Monomermischungsverhältnisse ergeben sich  $k_t$ -Werte, die etwa so groß sind wie  $k_t$  von Styrol. Für BA ist sowohl im Absolutwert von  $k_t$  als auch im Umsatzverlauf eine Diskrepanz zwischen Daten aus chemischer und photochemischer Initiierung zu beobachten, die auch in der Literatur gefunden wird.

Modellierungen unter Verwendung des Programmpakets PREDICI<sup>®</sup> zeigen, daß die Simulation von Molmassenverteilungen aus PLP-SEC-Experimenten für Styrol/BA-Copolymerisationen in dem für die  $k_p$ -Bestimmung relevanten Teil der Verteilungen zufriedenstellend ist. Außerdem wurde mit Hilfe von PREDICI<sup>®</sup> ein kinetisches Modell erstellt, welches die Modellierung von Molmassenverteilungen aus chemisch initiierten Copolymerisationen unter Verwendung eines Übertragungsreagenz erlaubt. Dabei besteht die Möglichkeit, die experimentellen Bedingungen abzuschätzen, die zu bestimmten Eigenschaften der erhaltenen Polymere (z.B. definierten Polymermolmassen) führen.