

## 14 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß Homo- und Copolymerisationen von Styrol und Acrylmonomeren in Gegenwart von CO<sub>2</sub> in homogener Phase bis zu Monomerumsätzen von ca. 50 % durchführbar sind, wenn ein Kettenüberträger zur Begrenzung der Polymermolmassen verwendet wird. Die Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten der Styrol-Homopolymerisation und der Styrol/BA-Copolymerisation werden dabei durch die Anwesenheit von CO<sub>2</sub> nur geringfügig beeinflusst, während der Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient um bis zu einem Faktor 10 ansteigt. Letzteres wurde insbesondere auf die niedrige Viskosität der Monomer/CO<sub>2</sub>-Mischung und die demzufolge bessere Segmentbeweglichkeit zurückgeführt.

Zum besseren Verständnis der Prozesse, die für die Größe der kinetischen Koeffizienten bestimmend sind, bieten sich Viskositätsmessungen für die Monomere und die Monomer/CO<sub>2</sub>-Mischungen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen in Abhängigkeit vom CO<sub>2</sub>-Gehalt an. Außerdem sollte die Viskosität für Monomer/CO<sub>2</sub>-Mischungen mit unterschiedlichen Polymergehalten gemessen werden. Derartige Experimente sind wichtig zur Klärung des CO<sub>2</sub>-Einflusses auf  $k_t$  sowie auf die Umsatzabhängigkeit von  $k_t$ .

Um beurteilen zu können, ob Änderungen der Knäueldimensionen und somit thermodynamische Effekte Einfluß auf die kinetischen Koeffizienten von (Meth)Acrylat-Polymerisationen in CO<sub>2</sub> haben, sollten Lichtstreuexperimente mit diesen Polymeren durchgeführt werden. Bei relativ gut in CO<sub>2</sub> löslichen Polymeren könnten höhere Molmassen gewählt und ein Einfluß von CO<sub>2</sub> auf den hydrodynamischen Radius sicherer detektiert werden, als dies beim PS möglich war. Bei der Wahl höherer Polymermolmassen sind eventuell auch statische Lichtstremessungen möglich.

Im Rahmen der Copolymerisationsexperimente wurde ein Einfluß der Laserpulsfolgerate auf die mit der PLP-SEC-Technik bestimmten Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten  $k_p$  festgestellt, der in der Literatur auch für einige Homopolymerisationsreaktionen beobachtet wurde (siehe Abschnitte 11.2.3 und 11.2.5). Es empfiehlt sich, diesen Effekt zunächst für Homopolymerisationen eingehender zu untersuchen und neue Erklärungsansätze zu entwickeln, da dies sehr wichtig ist für die Verwendung und die Beurteilung der mit der PLP-SEC-Methode erhaltenen  $k_p$ -Daten. Eine Möglichkeit dazu bietet der Vergleich von  $k_p$ -Daten aus ESR-Messungen und aus PLP-SEC-Experimenten bei Variation der Laserpulsfolgerate. Da für das Monomer DMA (in Lösung von 30 Gew.% Toluol) bereits Ergebnisse aus ESR-

Experimenten vorliegen [1,2], sollten in demselben Lösungsmittel PLP-SEC-Experimente bei unterschiedlichen Laserpulsfolgeraten durchgeführt werden. Anhand dieser Daten kann überprüft werden, in welchem Bereich der Laserpulsfolgerate die mit den unterschiedlichen Techniken erhaltenen  $k_p$ -Daten übereinstimmen.

Die Anpassung kinetischer Modelle an  $k_{p\text{ Copo}}$ - und  $k_{t\text{ Copo}}$ -Daten hat gezeigt, daß sich die kinetischen Koeffizienten gut durch das „Impizite Penultimate“ Modell beschreiben lassen. Die tatsächliche Existenz eines „Penultimate Unit“ Effektes kann allerdings anhand der verfügbaren Daten nicht bewiesen werden. Eine Möglichkeit dazu stellen eventuell ESR-Experimente an Systemen dar, bei denen die ESR-Signale der sich in ihrer „penultimate“ Einheit unterscheidenden Radikalspezies separierbar sind. Für derartige Untersuchungen bietet sich das System Styrol/DMA an, da die jeweiligen Homopolymerisationen sehr gut durch ESR- und PLP-SEC-Messungen charakterisiert sind (siehe z.B. [1,3] sowie Kapitel 10.1).

Im Rahmen der Messungen von  $k_{t\text{ Copo}}$  für das System Styrol/BA wurde eine deutliche Diskrepanz der  $k_t$ -Werte für reines BA aus chemisch und photochemisch initiierten Experimenten festgestellt. Dies erschwert auch eine sichere Aussage über die Abhängigkeit der  $k_{t\text{ Copo}}$ -Werte von der Anfangsmonomerzusammensetzung, die zur Anpassung eines kinetischen Modells für die Terminierungskinetik wichtig ist. Um den beobachteten Effekt besser quantifizieren bzw. klären zu können, ist die genaue Kenntnis von Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskoeffizienten ( $k_d$ ) und -effektivitäten ( $f$ ) unerlässlich, da  $k_d$  und  $f$  bei der Auswertung chemisch initiiert Polymerisationen direkt in die  $k_t$ -Bestimmung eingehen. Es wäre daher wünschenswert, diese Parameter für verschiedene Initiatoren direkt in den Monomeren oder in Lösungsmitteln sehr ähnlicher Eigenschaften zu bestimmen. Neben AIBN stehen als Initiatoren für chemisch initiierte Polymerisationen auch Peroxyester zur Verfügung. Kinetische Daten zum Zerfall von Peroxyestern liegen allerdings lediglich für eine begrenzte Zahl vorwiegend unpolarer Lösungsmittel vor. Acrylate und Methacrylate verhindern zudem die online-IR-spektroskopische Verfolgung des Peroxyesterzerfalls über die Eduktabnahme, da die Carbonyl-Bande des Peroxids durch die entsprechenden Banden der (Meth)Acrylate überlagert ist.

Die Zerfallsgeschwindigkeit eines Peroxids kann gegebenenfalls auch über die Entstehung der Produkte verfolgt werden. Im Falle des *tert*-Butylperoxy-pivalats bietet sich die Betrachtung der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung an, da man hier von einem konzertierten Bindungsbruch mit 100 %iger Decarboxylierung ausgehen kann. Man benötigt allerdings IR-Banden des  $\text{CO}_2$ , die keine zu hohen Absorbanzen aufweisen und nicht von Absorbanzen der (Meth)Acrylate überlagert sind. Zur Auswahl stehen z.B. der Grundton der asymmetrischen Streckschwingung

des CO<sub>2</sub> bei ca. 2350 cm<sup>-1</sup> sowie eine Absorbanz bei ca. 3650 cm<sup>-1</sup>, die sich einer Fermitriade des CO<sub>2</sub> zuordnen läßt [4]. Die quantitative Auswertbarkeit dieser Banden muß allerdings erst überprüft werden.

Eine Alternative wäre die Bestimmung des  $k_d$ -Wertes von Peroxiden in Propionsäureestern, die im Gegensatz zu den Acrylsäureestern nicht polymerisieren können. Damit kann es nicht zu Veränderungen im spektroskopischen Untergrund kommen, was eventuell die Verfolgung der CO<sub>2</sub>-Entwicklung beim Peroxidzerfall stört. Schließlich bleibt die Untersuchung des Peroxidzerfalls in Lösungsmitteln, die den hier untersuchten Monomeren in ihrer Polarität möglichst ähnlich sind und die keine Carbonylgruppe aufweisen.

Um eine sichere Aussage über die Abhängigkeit von  $k_t$  Copo von der Zusammensetzung der Anfangsmonomermischung bei Styrol/BA-Copolymerisationen machen zu können, sollten photochemisch initiierte Substanz-Copolymerisationen unter Verwendung der SP-PLP-Technik durchgeführt werden. Bei diesen Experimenten zur  $k_t$ -Bestimmung werden keine Daten zu Initiatorzerfall und -effektivität benötigt. Um die Auswertbarkeit der zeitaufgelösten Signale über den gesamten Mischungsbereich der Monomere zu gewährleisten, müssen dabei relativ hohe Drücke ( $\geq 2000$  bar) aufgewendet werden, da reines Styrol sonst nicht mit dieser Methode vermessen werden kann.

## 14.1 Literatur Kapitel 14

- [1] M. Buback, C. Kowollik, M. Kamachi, A. Kajiwara, *Macromolecules*, **31** (1998) 7208
- [2] C. Kowollik, *Free-Radical Bulk Copolymerization – Kinetics of Acrylate and Methacrylate Monomers studied by Pulsed Laser Techniques*, Cuvillier Verlag, Göttingen 1999
- [3] M.P. Tonge, A. Kajiwara, M. Kamachi, R.G. Gilbert, *Polymer*, **39** (1998) 2305
- [4] L. Barner, *Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten des homolytischen Bindungsbruchs von Peroxiden und Messung des Zerfalls in überkritisch fluidem Kohlendioxid*, Dissertation, Göttingen 1997