

3 Theoretische Grundlagen

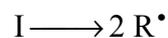
3.1 Ideale Polymerisationskinetik

Zur Beschreibung der idealen radikalischen Polymerisation werden vier Annahmen gemacht:

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

Unter Berücksichtigung dieser Vereinfachungen wird die Kinetik der radikalischen Polymerisation durch den Kettenstart (Initiierung), das Kettenwachstum (Wachstum) und den Kettenabbruch (Terminierung) charakterisiert.

Initiierung



Die Initiierung kann durch thermische, chemische oder photochemische Anregung des Initiators I oder des Monomeren M selbst erfolgen.

Bei der Initiierung reagiert nur ein Teil der Initiatorradikale in der Startreaktion mit jeweils einem Monomermolekül zu Monomerradikalen. Der Kettenstart kann bei der Initiierung durch den Laser mit einer Pulsbreite von 20 ns als augenblicklich angesehen werden. Die durch einen Laserpuls erzeugte Radikalkonzentration c_R^0 ergibt sich zu:

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

mit der Primärquantenausbeute Φ , der Anzahl der absorbierten Photonen n_{abs} und dem bestrahlten Volumen V . Die Primärquantenausbeute Φ kennzeichnet den Anteil der pro absorbiertem Photon tatsächlich gebildeten wachstumsfähigen Radikale R^\bullet . Sie ist das Produkt aus der Effektivität des laserinduzierten Initiatorzerfalls Φ_R (Anteil der absorbierten Photonen, die zur Bildung von Radikalen führen) und der Initiatoreffektivität f , mit der ein gebildetes

Initiatorradikal tatsächlich eine Polymerkette startet. Die Molzahl absorbierter Photonen läßt sich bei Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes nach Gleichung 3.2 berechnen:

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

E_{p} : Energie eines Laserpulses

E_{λ} : Energie eines Mols Photonen bei der Laserwellenlänge λ

ε : molarer dekadischer Absorptionskoeffizient des Initiators bei λ

c : Konzentration des Initiators

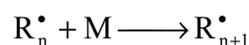
l : durchstrahlte Schichtlänge

Die Radikalbildungsgeschwindigkeit bei thermischer Initiierung wird durch das folgende Geschwindigkeitsgesetz für eine Kinetik erster Ordnung beschrieben:

$$\frac{d c_{\text{R,I}}}{d t} = 2 \cdot k_{\text{d}} \cdot f \cdot c_{\text{I}} \quad (3.3)$$

wobei $c_{\text{R,I}}$ die Initiatorradikalkonzentration, k_{d} der Geschwindigkeitskoeffizient des Initiatorzerfalls, f die Initiatoreffektivität und c_{I} die Initiatorkonzentration sind.

Kettenwachstum



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

$$\frac{d c_{\text{M}}}{d t} = -k_{\text{p}} \cdot c_{\text{M}} \cdot c_{\text{R}} \quad (3.4)$$

k_{p} : Geschwindigkeitskoeffizient der Wachstumsreaktion

c_{R} : Radikalkonzentration

c_{M} : Monomerkonzentration

Für die Beschreibung der Wachstumsreaktion bei einer Copolymerisation existieren verschiedene kinetische Modelle. Hier sollen das „Terminal“, das „Penultimate“ und das „Bootstrap“ Modell behandelt werden. Bei Hutchinson et al. [1] findet sich eine Zusammenfassung der wichtigsten Arbeiten zum „Terminal“ und „Penultimate“ Modell, Klumperman und

O'Driscoll [2] sowie Maxwell et al. [3] haben neben diesen beiden Modellen auch das „Bootstrap“ Modell auf seine Anwendbarkeit untersucht.

„Terminal“ Modell

Beim „Terminal“ Modell geht man davon aus, daß nur das endständige Kettenglied die Kinetik des wachsenden Polymerradikals bestimmt. Je nach Art des endständigen Kettenglieds und des angelagerten Monomeren ergeben sich 4 Wachstumsschritte. Für viele Copolymerisationssysteme können die Copolymerzusammensetzung und die Sequenzlängenverteilung des Copolymeren gut durch das „Terminal“ Modell beschrieben werden. Allerdings reicht dieses Modell in der Regel nicht zur Beschreibung des mittleren Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten $\bar{k}_{p, \text{copo}}$ aus [4,5]. Für differentiellen Umsatz läßt sich die Copolymerzusammensetzung bei Kenntnis des Konzentrationsverhältnisses der Monomere nach der folgenden Gleichung [6] berechnen:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (3.5)$$

wobei f_1 und f_2 die Molenbrüche der Monomere in der Monomermischung sind; F_1 ist der Molenbruch von Monomer 1 im Copolymer. Gleichung 3.5 wird auch als differentielle Copolymerisationsgleichung oder Lewis-Mayo-Gleichung bezeichnet.

Die Größen r_1 und r_2 werden als Copolymerisationsparameter bezeichnet. Sie sind über das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten für den Homowachstumsschritt (k_{p11} bzw. k_{p22}) und den Kreuzwachstumsschritt (k_{p12} bzw. k_{p21}) definiert:

$$r_i = \frac{k_{p_{ii}}}{k_{p_{ij}}} \quad \text{mit } i, j = 1, 2 \text{ und } i \neq j \quad (3.6)$$

Dabei ist $k_{p_{ij}}$ der Kreuzwachstumsgeschwindigkeitskoeffizient für die Anlagerung von Monomer j an ein Makroradikal, das in einer Einheit i endet.

Es kann nun ein Ausdruck für den Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten der Copolymerisation erhalten werden:

$$k_{p, \text{Copo}} = \frac{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}{r_1 f_1 / k_{p11} + r_2 f_2 / k_{p22}} \quad (3.7)$$

Während die Copolymerzusammensetzung (Gleichung 3.5) nur eine Funktion der Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 ist, werden zur Bestimmung von $k_{p\text{Copo}}$ alle vier Wachstumskoeffizienten benötigt.

„Penultimate“ Modell

Falls die Reaktivität des Makroradikals nicht nur von der endständigen, sondern auch von der vorletzten (penultimate) Monomereinheit bestimmt wird, spricht man vom „Penultimate“ Modell. Bei zwei Monomeren resultieren hieraus acht Wachstumsreaktionen. Die zugehörigen Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{p\text{ijk}}$ bezeichnen die Reaktion zwischen einem Makroradikal mit i als vorletzter und j als endständiger Monomereinheit und einem Monomer k . Die Copolymerisationsparameter sind wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} r_{11} &= \frac{k_{p111}}{k_{p112}} & r_{22} &= \frac{k_{p222}}{k_{p221}} \\ r_{21} &= \frac{k_{p211}}{k_{p212}} & r_{12} &= \frac{k_{p122}}{k_{p121}} \\ s_1 &= \frac{k_{p211}}{k_{p111}} & s_2 &= \frac{k_{p122}}{k_{p222}} \end{aligned}$$

Die Parameter s_i werden auch als Radikalreaktivitäten bezeichnet, da sie den Einfluß der vorletzten Ketteneinheit (i oder j) eines Makroradikals auf die Anlagerungsgeschwindigkeit von Monomer i an ein Radikalende i beschreiben. Von Fukuda et al. [4] wurde gezeigt, daß folgender Zusammenhang zwischen den aus dem „Terminal“ und dem „Penultimate“ Modell hergeleiteten Ausdrücken besteht:

$$\begin{aligned} \bar{r}_1 &= r_{21} \frac{r_{11}f_1 + f_2}{r_{21}f_1 + f_2} & \bar{r}_2 &= r_{12} \frac{r_{22}f_2 + f_1}{r_{12}f_2 + f_1} \\ \bar{k}_{p11} &= k_{p111} \frac{r_{11}f_1 + f_2}{r_{11}f_1 + f_2 / s_1} & \bar{k}_{p22} &= k_{p222} \frac{r_{22}f_2 + f_1}{r_{22}f_2 + f_1 / s_2} \end{aligned}$$

Die Ausdrücke zur Beschreibung der Copolymerzusammensetzung und von $k_{p\text{Copo}}$ erhält man durch Einsetzen von \bar{r}_1 , \bar{r}_2 , \bar{k}_{p11} und \bar{k}_{p22} in die Gleichungen 3.5 und 3.7.

Wenn zur vollständigen kinetischen Beschreibung von Copolymerisationssystemen sämtliche acht Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten erforderlich sind, spricht man vom Explicit Penultimate Unit Effect (EPUE) [7]. Bei solchen Systemen läßt sich auch die Copolymer-

zusammensetzung nicht mehr mit dem „Terminal“ Modell beschreiben, es sind allerdings wenige Systeme mit einem EPUE in der Literatur beschrieben. Beispiele sind Polymerisationen von Styrol/Acrylnitril [8,9,10] und *p*-Chlorstyrol/Methylacrylat (MA) [11]. Auch für das System Dodecylacrylat (DA)/DMA konnten Buback et al. [12] eine bessere Anpassung der kinetischen Daten mit dem „Expliziten Penultimate“ Modell erreichen. Für die meisten Systeme kann allerdings das im folgenden erläuterte „Implizite Penultimate“ Modell Kinetik und Zusammensetzung zufriedenstellend beschreiben, so daß der EPUE im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt wird.

Bei der Mehrzahl der in der Literatur untersuchten Systeme, unter anderem Styrol/Acrylate [13,14,15] und Styrol/Methacrylate [4,16,17,18] wird die Copolymerzusammensetzung gut durch das „Terminal“ Modell beschrieben, während k_p überschätzt wird. Diese Systeme zeigen einen sogenannten Implicit Penultimate Unit Effect (IPUE) [7].

Fukuda et al. [19] geben eine Gleichung zur vereinfachten Bestimmung der s -Werte an, die mit der energetischen Stabilität der Radikale begründet wird:

$$\bar{r}_1 \cdot \bar{r}_2 = s_1 \cdot s_2 \quad (3.8)$$

Da es schwierig ist, beide s -Werte gleichzeitig aus experimentellen Daten zu bestimmen, haben Fukuda et al. [20] die Vereinfachung $s_1 = s_2$ vorgeschlagen. Mit Gleichung 3.8 ergibt sich dann:

$$s_1 = s_2 = \sqrt{\bar{r}_1 \cdot \bar{r}_2} \quad (3.9)$$

Es konnte gezeigt werden, daß diese Beziehungen zur Beschreibung experimenteller Daten gut geeignet sind [21]. Die Anwendbarkeit der Gleichungen 3.8 und 3.9 für viele Systeme konnte auch in Simulationsrechnungen bestätigt werden [22].

„Bootstrap“ Modell

Das „Bootstrap“ Modell wurde von Harwood [23] und Semchikov [24] entwickelt. Die Hauptannahme des Modells ist, daß das Verhältnis der lokalen Monomerkonzentrationen am Ort der Polymerisation (also im Bereich des radikalischen Kettenendes der wachsenden Kette) vom Konzentrationsverhältnis im gesamten System abweicht. Es werden daher sogenannte „wahre“ oder „aktuelle“ Monomerkonzentrationen $c_{1,a}$ und $c_{2,a}$ eingeführt, deren Quotient über eine Gleichgewichtskonstante K mit dem Verhältnis der Monomerkonzentrationen c_1 und c_2 im Gesamtsystem verknüpft ist:

$$\frac{c_{1,a}}{c_{2,a}} = K \frac{c_1}{c_2} \quad (3.10)$$

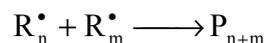
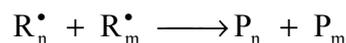
Es ist allerdings möglich, daß sich der „Bootstrap“-Effekt nicht auf beide Monomere gleichzeitig auswirkt. Um dem Rechnung zu tragen, haben Maxwell et al. [3] die obige Gleichung um einen anpaßbaren Parameter z erweitert:

$$\frac{c_{1,a}}{c_{2,a}} = K \left(\frac{c_1}{c_2} \right)^z \quad (3.11)$$

Bei Anwendung des „Bootstrap“ Modell kann der k_p -Wert verändert werden, ohne daß Einfluß auf die Reaktivitäten der Radikalketten und somit auf die Copolymerisationsparameter genommen wird.

Der „Bootstrap“-Effekt kann unter anderem dann auftreten, wenn sich bevorzugt eines der beiden Monomere im Bereich der wachsenden Polymerkette aufhält. Das ist der Fall, wenn eines der Monomere ein schlechtes Lösungsmittel für sein Polymer ist. Ebenso ist es vorstellbar, daß das Verhältnis der lokalen Monomerkonzentrationen gegenüber dem der „makroskopischen“ Monomerkonzentrationen verändert wird, wenn sich bei Lösungspolymerisationen das entstehende Polymer schlecht im Lösungsmittel löst, wie dies z.B. für CO_2 der Fall ist.

Terminierung



Terminierung erfolgt durch Rekombination oder Disproportionierung zweier Radikale. Beide Möglichkeiten werden in dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_t zusammengefaßt. Damit ergibt sich für die Abnahme der Radikalkonzentration c_R :

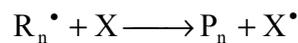
$$\frac{d c_R}{d t} = -2k_t \cdot c_R^2 \quad (3.12)$$

Werden die Radikale durch den Einsatz von Pulslasern nahezu augenblicklich erzeugt, entfällt die Berechnung des Anstiegs der Radikalkonzentration. Einen Ausdruck für den zeitlichen Verlauf der Radikalkonzentration nach einem Laserpuls erhält man durch Integration von Gleichung 3.12:

$$c_R = \left(2k_t \cdot t + \frac{1}{c_R^0} \right)^{-1} \quad (3.13)$$

Bei einem Vergleich mit Literaturdaten ist zu beachten, daß das Geschwindigkeitsgesetz (Gleichung 3.12) zum Teil anders definiert wird und k_t anstelle von $2 k_t$ in der Gleichung verwendet wird.

Übertragung



Während der radikalischen Polymerisation können Übertragungsreaktionen (Transferreaktionen) der Radikalfunktion auf das Monomere, den Initiator, das Polymere, einen Regler oder eventuell vorhandene Verunreinigungen stattfinden. Für das Geschwindigkeitsgesetz gilt:

$$\frac{d c_X}{d t} = -k_{tr,X} \cdot c_R \cdot c_X \quad (3.14)$$

Die Übertragungsreaktion wird durch die Übertragungskonstante $C_{tr,X}$, die als der Quotient aus Übertragungsgeschwindigkeitskoeffizient $k_{tr,X}$ und Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient k_p definiert ist, charakterisiert:

$$C_{tr,X} = \frac{k_{tr,X}}{k_p} \quad (3.15)$$

Durch Übertragungsreaktionen sollten sich weder Radikalkonzentration noch Reaktionsgeschwindigkeit ändern, daher brauchen sie in der Auswertung der kinetischen Experimente nicht berücksichtigt zu werden (das gilt allerdings nur unter der Annahme, daß keine Kettenlängenabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten für Wachstum und Terminierung vorliegt). Sie können jedoch großen Einfluß auf die sich ergebenden Molmassenverteilungen haben und müssen bei Simulationen der aus den PLP-SEC-Experimenten erhaltenen Molmassenverteilungen berücksichtigt werden.

Gesamtreaktion

Für die radikalische Polymerisation bei pulsweiser photochemischer Initiierung ergibt sich aus Gleichung 3.4 und 3.13 das folgende Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d c_M}{d t} = -k_p \cdot c_M \cdot \left(2k_t \cdot t + \frac{1}{c_R^0} \right)^{-1} \quad (3.16)$$

Durch Integration erhält man (bei geringer Änderung von c_M) einen Ausdruck für die zeitliche Änderung der Monomerkonzentration:

$$\frac{c_M(t)}{c_M^0} = (2k_t \cdot c_R^0 \cdot t + 1)^{\frac{-k_p}{2k_t}} \quad (3.17)$$

c_M^0 : Monomerkonzentration vor Auftreffen des Laserpulses

Bei einer chemisch initiierten Polymerisation wird die Radikalkonzentration als quasistationär angenommen. Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit r_{Br} läßt sich dann nach folgender Gleichung berechnen:

$$r_{Br} = -\frac{dc_M}{dt} = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \cdot \sqrt{f \cdot k_d \cdot c_I} \cdot c_M \quad (3.18)$$

3.2 Bestimmung der Copolymerisationsparameter und der kinetischen Koeffizienten

3.2.1 Bestimmung von Copolymerisationsparametern

Die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 , die für die kinetische Analyse einer Copolymerisation unerlässlich sind, werden über die Copolymerzusammensetzung bestimmt. Man legt dabei das „Terminal“ Modell zugrunde.

Bei Kenntnis der Monomierzusammensetzung (f_1 und f_2) werden die Molenbrüche F_1 und F_2 der beiden Monomere im Copolymer aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gemäß Gleichung 6.5 bestimmt. Der Zusammenhang von Monomer- und Copolymerzusammensetzung ist über Gleichung 3.5 gegeben. Eine nichtlineare Anpassung dieser Gleichung an die f_1/F_1 -Datenpaare liefert direkt die Werte für r_1 und r_2 .

3.2.2 Bestimmung von k_p mit der PLP-SEC-Methode

Die Methode der Wahl zur Bestimmung des individuellen Geschwindigkeitskoeffizienten k_p ist die PLP-SEC-Methode (Pulsed Laser Polymerization - Size Exclusion Chromatography). Hierbei wird die Pulslaser-induzierte Polymerisation mit einer SEC-Analyse des Produktes

kombiniert. Diese von Genkin und Sokolov [25] vorgeschlagene und erstmals von Olaj et al. [26] verwendete Methode wurde bereits erfolgreich zur Bestimmung des Wachstumskoeffizienten von Styrol [18,27,28], einer große Anzahl von Acrylaten [29,30,31,32] sowie mehrerer Methacrylate [17,33,34,35] angewandt. Es wurden außerdem von einigen Arbeitsgruppen k_p -Werte diverser Monomere in Gegenwart von CO₂ bestimmt [36,37,38,39].

Bei der PLP-SEC-Methode wird die Monomer-Probe mit einer Folge von Laserpulsen bestrahlt. Für die entstandenen Polymerradikale besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, mit durch den nachfolgenden Puls gebildeten Primärradikalen zu terminieren. Somit wird ein großer Anteil an Polymermolekülen einer bestimmten (kinetischen) Kettenlänge gebildet, was sich in der Molmassenverteilung widerspiegelt. Der Geschwindigkeitskoeffizient k_p berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$L = k_p \cdot c_M \cdot t \quad (3.19)$$

Dabei ist t die Zeit zwischen zwei Pulsen und L der Polymerisationsgrad, der sich durch Kettenwachstum in der Zeitspanne t ergibt. Der Polymerisationsgrad L wird aus der Position des Wendepunktes auf der niedermolekularen Seite der Molmassenverteilung erhalten [26,18], wobei $L = M_{WP}/M_M$ mit der Molmasse M_{WP} am Wendepunkt der MWD und der Monomermolmasse M_M gilt. Zur Bestimmung von L wird die Ableitung der Molmassenverteilung gebildet und der Wendepunkt aus dem ersten Maximum der Ableitung erhalten. Ein Konsistenzkriterium für die Anwendbarkeit der PLP-SEC-Methode ist das Auftreten weiterer Maxima der Ableitung bei einem Vielfachen $i \cdot L$ ($i = 2, 3, \dots$) der kinetischen Kettenlänge L . Diese werden durch Polymerradikale hervorgerufen, die erst bei Auftreffen späterer Laserpulse bei einem Vielfachen $i \cdot t$ der Zeit t terminiert werden. Die Existenz solcher Wendepunkte höherer Ordnung ist eine Voraussetzung zur Berechnung verlässlicher Wachstumskoeffizienten, da nur dann gewährleistet ist, daß die Form der MWD durch die pulswise Initiierung mit dem Laser bestimmt wird [27]. Im Rahmen dieser Arbeit werden daher nur solche MWDs zur Bestimmung von k_p -Werten verwendet, die mindestens zwei Wendepunkte aufweisen. Die Korrelation des Wendepunktes der Molmassenverteilung mit dem k_p -Wert ist jedoch empirisch, und es wird für sehr hohe Radikalkonzentrationen auch vorgeschlagen, den k_p -Wert aus dem Maximum der Verteilung zu errechnen [40]. Modellierungen zur genauen Untersuchung der bei dieser Methode auftretenden Fehlerquellen finden sich in der Literatur [41,42].

Für Copolymerisationen läßt sich ein mittleres $k_{p \text{ copo}}$ auf dieselbe Art und Weise bestimmen wie oben für Homopolymerisationen beschrieben. In Gleichung 3.19 gehen dann eine

mittlere Monomerkonzentration \bar{c}_M und ein mittlerer Polymerisationsgrad \bar{L} ein, die wie folgt berechnet werden:

$$\bar{c}_M = \frac{n_{\text{ges}}}{V_{\text{ges}}} = \frac{n_1 + n_2}{V_1 + V_2} = \frac{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2}} \quad (3.20)$$

$$\bar{L} = \frac{M_{\text{WP}}}{M_1 F_1 + M_2 F_2} \quad (3.21)$$

Dabei sind n_{ges} die Gesamtmonomermolzahl, V_{ges} das Gesamtvolumen der Mischung bei Meßbedingungen, n_i die Molzahl, m_i die Masse, M_i die Molmasse, F_i der Copolymeranteil und ρ_i die Dichte des reinen Monomeren i ($i = 1,2$) bei Meßbedingungen. M_{WP} ist die aus der MWD erhaltene Molmasse am Wendepunkt. Bei einer Copolymerisation in CO_2 muß bei der Berechnung von V_{ges} auch das Volumen des CO_2 berücksichtigt werden, d.h. $V_{\text{ges}} = V_1 + V_2 + V_{\text{CO}_2}$.

3.2.3 Bestimmung der gekoppelten Parameter $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ aus chemisch initiierten Polymerisationen

Zur Bestimmung der Parameter $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ aus chemisch initiierten Polymerisationen wird die Monomerkonzentration c_M während einer Reaktion NIR-spektroskopisch gemessen. Aus einer Spektrenserie erhält man somit die Monomerkonzentration bzw. den Monomerumsatz in Abhängigkeit von der Zeit, so daß die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit $r_{\text{Br}} = -dc_M/dt$ für jeweils aufeinanderfolgende Umsatzintervalle berechnet werden kann.

Bei Anwendung der idealen Polymerisationskinetik erhält man gemäß Gleichung 3.18 Ausdrücke für $k_p \cdot k_t^{-0.5}$, wenn die Initiatoreffektivität f und die Geschwindigkeitskonstante für den Initiatorzerfall k_d bekannt sind oder abgeschätzt werden können. Die aktuelle Initiatorkonzentration c_i in dem betreffenden Umsatzintervall wird über die integrierte Form des Geschwindigkeitsgesetzes für den thermischen Initiatorzerfall bestimmt.

Den individuellen Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierungsreaktion k_t erhält man aus den $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ -Daten, wenn man den aus unabhängigen Experimenten (PLP-SEC-Methode) ermittelten k_p -Wert verwendet.

3.2.4 Bestimmung der gekoppelten Parameter k_t/k_p aus SP-PLP-Experimenten

Als primäre Meßdaten der Polymerisation mit zeitaufgelöster Umsatzdetektion erhält man die Änderung der Detektorspannung mit der Zeit, $I(t)$. Diese wird unter Verwendung der gemessenen Startwerte für die Lichtintensität und Absorbanz in die relative Konzentration $c_M(t)/c_M^0$ umgerechnet. Genauere Angaben zur Aufarbeitung der primären Meßdaten finden sich bei Schmaltz [43]. An die sich so ergebenden Meßkurven wird Gleichung 3.22, die sich nach Definition der Parameter $p_1 = 2 \cdot k_t \cdot c_R^0$ und $p_2 = k_p/(2 \cdot k_t)$ in Gleichung 3.17 überführen läßt, mit einem General-Least-Squares-Fit angepaßt, wobei p_1 und p_2 bestimmt werden.

$$\frac{c_M(t)}{c_M^0} = (p_1 \cdot t + 1)^{-p_2} \quad (3.22)$$

Man erhält so die gekoppelten Parameter k_t/k_p und $k_t \cdot c_R^0$. Um daraus die individuellen Geschwindigkeitskoeffizienten für die Wachstums- und Terminierungsreaktion zu erhalten, müßte die Startradikalkonzentration c_R^0 bekannt sein, die aber nicht ohne weiteres zugänglich ist [43]. Daher wird k_p nach der PLP-SEC-Methode bestimmt und zur Ermittlung des individuellen k_t -Werts verwendet.

3.3 Grundlagen der Lichtstreuung

Zur Untersuchung der Diffusionskoeffizienten und Knäueldimensionen von Polymeren in Lösung kann die dynamische Lichtstreuung herangezogen werden. Sie wird auch als quasi-elastische Lichtstreuung oder Photonen-Korrelations-Spektroskopie (PCS) bezeichnet. Die Grundlagen sollen im folgenden kurz dargestellt werden.

3.3.1 Korrelationsfunktionen, Korrelationszeit

Bei der dynamischen Lichtstreuung wird die Intensität I des gestreuten Lichts, in diesem Fall des Laserlichts, betrachtet. I ist eine dynamische Größe, d.h. sie zeigt einen zeitlichen Verlauf, und hängt sowohl von der Zeit t als auch vom Streuvektor \mathbf{q} ab. Dieser Streuvektor ist definiert über die Differenz der Wellenvektoren des einfallenden (initial) und des gestreuten (final) Lichts \mathbf{k}_i und \mathbf{k}_f . Letztere berechnen sich mit Hilfe der Einheitswellenvektoren \mathbf{e}_i und \mathbf{e}_f in Richtung des einfallenden und gestreuten Lichts:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i \quad (3.23)$$

$$\mathbf{k}_i = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \cdot \mathbf{e}_i \quad \mathbf{k}_r = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \cdot \mathbf{e}_r \quad (3.24)$$

Der zeitliche Mittelwert der Intensität $\langle I \rangle_t$ kann durch Integration von t_0 bis $t_0 + T^*$ erhalten werden, wobei t_0 ein fester Zeitpunkt und T^* eine variable Zeit ist, die jeweils die Größe des Intervalls $[t_0, t_0 + T^*]$ festlegt. Im thermodynamischen Gleichgewicht unterliegt die Intensität nur noch Fluktuationen um ihren Mittelwert, so daß der zeitliche Mittelwert $\langle I \rangle_t$ von der Anfangszeit t_0 unabhängig wird, wenn T^* groß gegen die Fluktuationsperiode ist:

$$\langle I(\mathbf{q}, t) \rangle_t = \lim_{T^* \rightarrow \infty} \frac{1}{T^*} \int_{t_0}^{t_0 + T^*} I(\mathbf{q}, t) dt = \lim_{T^* \rightarrow \infty} \frac{1}{T^*} \int_0^{T^*} I(\mathbf{q}, t) dt \quad (3.25)$$

Über die Zeitautokorrelationsfunktion $G^{(2)}(\mathbf{q}, t)$ der Intensität I kann man den zeitlichen Verlauf der Fluktuationen von I um den Mittelwert erfassen. Die Autokorrelationsfunktion ist die Faltungsfunktion einer Größe mit sich selbst:

$$G^{(2)}(\mathbf{q}, t) = \langle I(\mathbf{q}, 0) I(\mathbf{q}, t) \rangle_t = \lim_{T^* \rightarrow \infty} \frac{1}{T^*} \int_0^{T^*} I(t + t') I(t') dt' \quad (3.26)$$

$$\text{mit } g^{(2)}(\mathbf{q}, t) = \frac{G^{(2)}(\mathbf{q}, t)}{\langle I(\mathbf{q}, 0) \rangle^2} \quad (3.27)$$

wobei $g^{(2)}(\mathbf{q}, t)$ die normierte Zeitautokorrelationsfunktion der Intensität ist. Bei einer dynamischen Lichtstreuung wird die zeitliche Abhängigkeit des gestreuten Lichts durch die Berechnung der Intensitätskorrelationsfunktion untersucht. Dazu wird mit einem Photomultiplier die Intensität I und damit das Amplitudenquadrat $|E|^2$ des elektrischen Feldes gemessen. Am Ort des Detektors wird allerdings das elektrische Feld E mit seiner konjugiert komplexen Größe E^* korreliert, so daß zur Auswertung die Autokorrelationsfunktion $G^{(1)}(\mathbf{q}, t)$ des elektrischen Feldes E bzw. deren normierte Form $g^{(1)}(\mathbf{q}, t)$ (siehe Gleichungen 3.28 und 3.29) berechnet werden muß. Falls nur gestreutes Licht auf den Detektor fällt und dieses gaußverteilt ist, kann über die sogenannte Siegert-Relation (Gleichung 3.30) ein Zusammenhang zwischen den Autokorrelationsfunktionen der Intensität $G^{(2)}(\mathbf{q}, t)$ und des gestreuten elektrischen Feldes $G^{(1)}(\mathbf{q}, t)$ bzw. den jeweils normierten Funktionen $g^{(2)}(\mathbf{q}, t)$ und $g^{(1)}(\mathbf{q}, t)$ hergestellt werden:

$$G^{(1)}(\mathbf{q}, t) = \langle E^*(\mathbf{q}, 0) E(\mathbf{q}, t) \rangle_t \quad (3.28)$$

$$\text{mit } g^{(1)}(\mathbf{q}, t) = \frac{G^{(1)}(\mathbf{q}, t)}{\langle E(\mathbf{q}, 0) \rangle^2} \quad (3.29)$$

$$\text{Siegert-Relation:} \quad |g^{(1)}(\mathbf{q}, t)| = \left(\frac{g^{(2)}(\mathbf{q}, t) - 1}{f} \right)^{1/2} \quad (3.30)$$

Dabei ist f ein eichbarer Faktor.

Zeitautokorrelationsfunktionen folgen häufig einem exponentiellen Gesetz. Die normierte Feldautokorrelationsfunktion $g^{(1)}(t)$ bei einem bestimmten Streuvektor \mathbf{q} läßt sich für eine monodisperse Probe mit einer einfachen exponentiellen Funktion beschreiben:

$$g^{(1)}(t) = \exp\left\{-\frac{t}{\tau_c}\right\} \quad (3.31)$$

Dabei ist τ_c die Korrelationszeit. Wenn die Probe eine bestimmte Verteilung der Molmassen aufweist, wie das für Polymere in der Regel der Fall ist, muß $g^{(1)}(t)$ durch die sogenannte Kohlrausch-Williams-Watts Funktion ausgedrückt werden:

$$g^{(1)}(t) = \exp\left\{-\left(\frac{t}{\tau_c}\right)^{\beta_{\text{KWW}}}\right\} \quad (3.32)$$

Die Größe β_{KWW} ist ein anpaßbarer Parameter mit $\beta_{\text{KWW}} \leq 1$. Falls β_{KWW} größer als 1 wird, liegt ein Nicht-Gleichgewichts-Phänomen vor, d.h. es treten z.B. Flüsse (Sedimentationen u.ä.) auf. Eine Auswertung wie oben beschrieben ist dann nicht möglich. Der Parameter β_{KWW} kann auch bestimmt werden, indem man eine Tangente im Punkt τ_c an die Kurve in Gleichung 3.32 legt. Die Steigung dieser Tangente ist gerade $1/\beta_{\text{KWW}}$. Bei einer eng verteilten Polymerprobe mit einer Polydispersität nahe eins sollte der Parameter β_{KWW} ebenfalls ungefähr eins sein. Die mittlere Korrelationszeit $\langle \tau_c \rangle$ ergibt sich wie folgt:

$$\langle \tau_c \rangle = \frac{1}{\beta_{\text{KWW}}} \Gamma\left(\frac{1}{\beta_{\text{KWW}}}\right) \cdot \tau_c \quad (3.33)$$

Γ ist die Gammafunktion, die über das folgende Integral definiert ist:

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} e^{-t} \cdot t^{x-1} dt \quad x \in \mathbf{R} \quad (3.34)$$

Während einer Lichtstreuungsmessung kann mit Hilfe eines Meßprogramms die normierte Feldautokorrelationsfunktion $g^{(1)}(t)$ zu einem festen Streuvektor \mathbf{q} bestimmt und über eine Anpassung gemäß den Gleichungen 3.32 und 3.33 die Korrelationszeit $\langle \tau_c \rangle$ ermittelt werden. Eine äquivalente Vorgehensweise stellt die Anpassung der normierten Intensitätsautokorrelations-

funktion $g^{(2)}(t)$ dar. Aus der Siegert-Relation (Gleichung 3.30) sowie aus Gleichung 3.32 wird deutlich, daß sich der Ausdruck $g^{(2)}(t)-1$ durch die folgende exponentielle Abklingfunktion beschreiben läßt:

$$g^{(2)}(t) - 1 = f \cdot \exp \left\{ - \left(\frac{2 \cdot t}{\tau_c} \right)^{\beta_{\text{KWW}}} \right\} \quad (3.35)$$

Ein nichtlinearer Fit der normierten Intensitätsautokorrelationsfunktion $g^{(2)}(t)$ gemäß Gleichung 3.35 liefert also ebenfalls die Parameter β_{KWW} und τ_c . Der zeitliche Verlauf von $g^{(2)}(t)-1$ ist schematisch im linken Teil von Abbildung 3.1 dargestellt. Es hat sich allerdings als sinnvoll erwiesen, die Funktion $g^{(2)}(t)-1$ gegen $\log t$ (statt gegen t) aufzutragen und anzupassen. Der schematische Verlauf von $g^{(2)}(t)-1$ vs $\log t$ ist im rechten Teil von Abbildung 3.1 gezeigt.

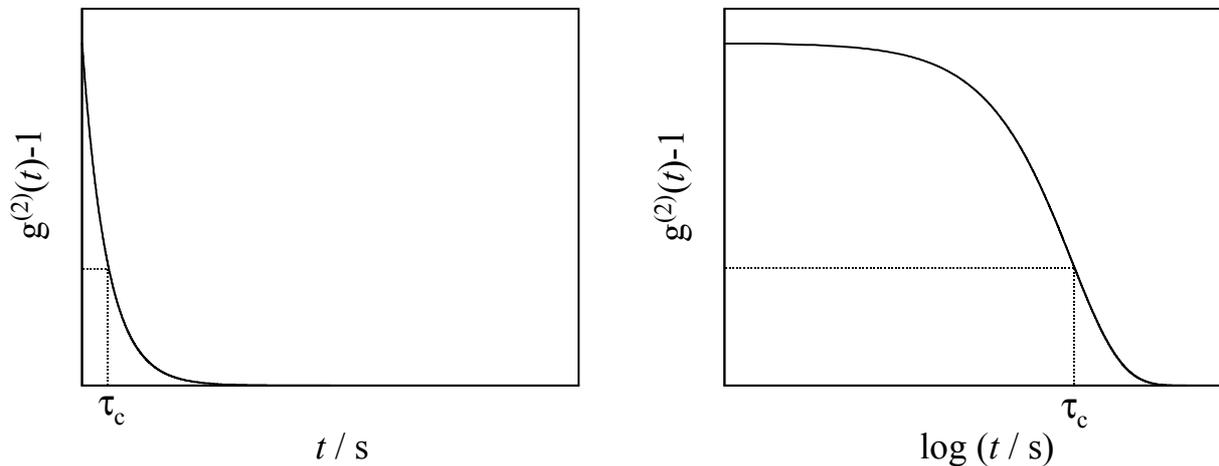


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Funktion $g^{(2)}(t)-1$ (linkes Bild) und Auftragung von $g^{(2)}(t)-1$ vs. $\log t$ (rechtes Bild). Die gepunkteten Linien geben die Korrelationszeit τ_c bzw. den zugehörigen Funktionswert $g^{(2)}(\tau_c)-1$ an.

Die normierte Autokorrelationsfunktion $g^{(1)}(t)$ wird über das sogenannte Homodynverfahren bestimmt. Bei diesem Verfahren wird ausschließlich das Streulicht einer Probe analysiert, also ein Photonenstrom gemessen und damit $g^{(2)}(t)$ bestimmt. Der Photonenstrom ist proportional der einfallenden Feldstärke, so daß über die Siegert-Relation (Gleichung 3.30) direkt $g^{(1)}(t)$ erhalten wird. Wie bereits beschrieben kann entweder $g^{(1)}(t)$ oder direkt $g^{(2)}(t)-1$ mit Hilfe der entsprechenden Fitfunktionen angepaßt werden, um die Korrelationszeit τ_c und den Parameter β_{KWW} zu bestimmen. Der Zusammenhang der Korrelationszeit τ_c mit dem Streuwinkel und

dem Diffusionskoeffizienten bzw. dem hydrodynamischen Radius der streuenden Teilchen wird im folgenden Abschnitt erläutert.

3.3.2 Bestimmung des Interdiffusionskoeffizienten und des hydrodynamischen Radius

Die normierten Zeitautokorrelationsfunktionen $g^{(1)}$ des elektrischen Feldes und $g^{(2)}$ der Intensität hängen sowohl von der Zeit t auch vom Streuvektor \mathbf{q} ab. Letzterer ist über die Differenz der Wellenvektoren von einfallender und gestreuter Wellenfront definiert. Für seinen Betrag q ergibt sich für den Fall der quasielastischen Streuung [44]:

$$|\mathbf{q}| = q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \quad (3.36)$$

mit der Wellenlänge des einfallenden Lichts λ_0 , dem mittleren Brechungsindex des Mediums n und dem Streuwinkel ϑ .

Im Fall reiner Translationsdiffusion besteht zwischen dem Betrag des Streuvektors q und der Korrelationszeit $\langle \tau_c \rangle$ folgender Zusammenhang [44]:

$$\langle \tau_c(q) \rangle^{-1} = D_{12} \cdot q^2 \quad (3.37)$$

Dabei ist D_{12} der Interdiffusionskoeffizient der Polymermoleküle in der Lösung. Eine Auftragung von $\langle \tau_c \rangle^{-1}$ gegen q^2 muß eine Ursprungsgerade mit der Steigung D_{12} ergeben, was man als Test für die Güte der Bestimmung von $\langle \tau_c \rangle$ bei verschiedenen Streuwinkeln auffassen kann. Bewegungen wie innere Schwingungen und innere Rotationen spielen in der dynamischen Lichtstreuung von Polymerlösungen keine Rolle, da diese Bewegungen zu schnell sind, um innerhalb der Meßgenauigkeit noch detektiert werden zu können.

Über die Gleichung von Stokes-Einstein (Gleichung 3.38) ist es schließlich möglich, mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten D_{12} den hydrodynamischen Radius r_H zu berechnen [44]:

$$D_{12} = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_H} \quad (3.38)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B , der Temperatur T und der mittleren Viskosität η des Mediums.

3.4 Literatur Kapitel 3

- [1] R.A. Hutchinson, J.H. McMinn, D.A. Paquet, Jr., S. Beuermann, C. Jackson, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36** (1997) 1103
- [2] B. Klumperman, K. F. O'Driscoll, *Polymer*, **34** (1993) 1032
- [3] I.A. Maxwell, A.M. Aerds, A.L. German, *Macromolecules*, **26** (1993) 1956
- [4] T. Fukuda, Y.-D. Ma, H. Inagaki, *Macromolecules*, **18** (1985) 17
- [5] T.P. Davis, K.F. O'Driscoll, M.C. Piton, M.A. Winnik, *Macromolecules*, **22** (1989) 2785
- [6] F.R. Mayo, F.M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **66** (1954) 1944
- [7] T. Fukuda, Y.-D. Ma, K. Kubo, H. Inagaki, *Macromolecules*, **24** (1991) 370
- [8] D.J.T. Hill, J.H. O'Donnell, P.W. O'Sullivan, *Macromolecules*, **15** (1982) 960
- [9] D.J.T. Hill, A.P. Lang, J.H. O'Donnell, P.W. O'Sullivan, *Eur. Polym. J.*, **9** (1989) 911
- [10] S.A. Jones, G.S. Prementine, D.A. Tirrell, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 5275
- [11] Y.D. Ma, T. Fukuda, H. Inagaki, *Macromolecules*, **18** (1985) 26
- [12] M. Buback, C. Isemer, C. Kowollik, in Vorbereitung
- [13] Y.D. Ma, Y.-C. Won, K. Kubo, T. Fukuda, *Polymer*, **35** (1994) 1375
- [14] T.P. Davis, K.F. O'Driscoll, M.C. Piton, M.A. Winnik, *Polym. Int.*, **24** (1991) 65
- [15] H.A.S. Schoonbrood, B. van der Reijen, J.B.L. de Kock, B.G. Manders, A.M. van Herk, A.L. German, *Macromol. Rapid Commun.*, **16** (1995) 119
- [16] T.P. Davis, K.F. O'Driscoll, M.C. Piton, M.A. Winnik, *J. Polym. Sci.: Part C: Polym. Lett.*, **27** (1989) 181
- [17] T.P. Davis, K.F. O'Driscoll, M.C. Piton, M.A. Winnik, *Macromolecules*, **23** (1990) 2113
- [18] O.F. Olaj, I. Schöll-Bitai, *Eur. Polym. J.*, **25** (1989) 635
- [19] T. Fukuda, Y.-D. Ma, H. Inagaki, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **8** (1987) 495
- [20] T. Fukuda, Y.-D. Ma, K. Kubo, A. Takada, *Polym. J. (Tokyo)*, **12** (1989) 1003
- [21] T. Fukuda, K. Kubo, Y.-D. Ma, *Prog. Polym. Sci.*, **17** (1992) 875

- [22] P. Becker, M. Busch, *Macromol. Theory Simul.*, **7** (1998) 435
- [23] H.J. Harwood, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **10/11** (1987) 331
- [24] Y. Semchikov, *Macromol. Symp.*, **111** (1996) 317
- [25] V.N. Genkin, V.V. Sokolov, *Doklady Akademii Nauk USSR*, **244** (1977) 94
- [26] O.F. Olaj, I. Bitai, F. Hinkelmann, *Makromol. Chem.*, **188** (1987) 1689
- [27] M. Buback, R.G. Gilbert, R.A. Hutchinson, B. Klumperman, F.-D. Kuchta, B.G. Manders, K.F. O'Driscoll, G.T. Russell, J. Schweer, *Macromol. Chem. Phys.*, **196** (1995) 3267
- [28] M. Buback, F.-D. Kuchta, *Macromol. Chem. Phys.*, **196** (1995) 1887
- [29] R.A. Lyons, J. Hutovic, M.C. Piton, D.I. Christie, P.A. Clay, B.G. Manders, S.H. Cable, R.G. Gilbert, *Macromolecules*, **29** (1996) 1918
- [30] S. Beuermann, D.A. Paquet, Jr., J.H. McMinn, R.A. Hutchinson, *Macromolecules*, **29** (1996) 4206
- [31] B.G. Manders, *Ph.D. Thesis*, Eindhoven 1997
- [32] M. Buback, C.H. Kurz, C. Schmaltz, *Macromol. Chem. Phys.*, **199** (1998) 1721
- [33] S. Beuermann, M. Buback, G.T. Russell, *Macromol. Rapid Commun.*, **15** (1994) 351
- [34] R.A. Hutchinson, D.A. Paquet, Jr., J.H. McMinn, S. Beuermann, R.E. Fuller, C. Jackson, *5th International Workshop on Polymer Reaction Engineering (DECHEMA Monographs 131)*, VCH Verlag (1995) 467
- [35] M. Buback, U. Geers, C.H. Kurz, J. Heyne, *Macromol. Chem. Phys.*, **198** (1997) 3451
- [36] A.M. van Herk, B.G. Manders, D.A. Canelas, M.A. Quadir, J.M. DeSimone, *Macromolecules*, **30** (1997) 4780
- [37] S. Beuermann, M. Buback, C. Schmaltz, F.-D. Kuchta, *Macromol. Chem. Phys.*, **199** (1998) 1209
- [38] S. Beuermann, M. Buback, C. Schmaltz, *Macromolecules*, **31** (1998) 8069
- [39] M.A. Quadir, J.M. DeSimone, A.M. van Herk, A.L. German, *Macromolecules*, **31** (1998) 6481

- [40] J. Sarnecki, J. Schweer, *Macromolecules*, **28** (1995) 4080
- [41] M. Buback, M. Busch, R. Lämmel, *Macromol. Theory Simul.*, **5** (1996) 845
- [42] R. Lämmel, *Modellierung der Molmassenverteilung bei instationären Polymerisationen in einem weiten Zustandsbereich*, Göttingen 1997
- [43] C. Schmaltz, *Radikalische Polymerisation von Butylacrylat in fluidem Kohlendioxid bis zu hohen Drücken*, Klaus Bielefeld Verlag, Friedland 1998
- [44] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Macromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel 1993