

6 NIR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen

6.1 NIR-spektroskopische Untersuchungen

6.1.1 Bestimmung der Schichtlänge

Die Bestimmung der optischen Schichtlänge in den Hochdruckzellen erfolgte NIR-spektroskopisch mit Hilfe von Heptan-Eichspektren. Es wurden Absorptionsbanden des Heptans im NIR ($5050 - 6000 \text{ cm}^{-1}$) integriert, so daß bei bekannter Heptankonzentration und integraler Molarabsorptivität B die Schichtlänge mit Hilfe der integrierten Form des Lambert-Beerschen Gesetzes (siehe Gleichung 6.3) bestimmt werden kann. Die B -Werte und Dichten wurden ausgehend von Literaturdaten von Buback und Harfoush [1] extrapoliert.

6.1.2 Konzentrationsbestimmung der Monomere

Homopolymerisationen

Für die Bestimmung der Monomerkonzentration von Styrol, Acrylaten und Methacrylaten hat sich die quantitative NIR-Spektroskopie im Wellenzahlbereich des ersten Obertons der CH-Streckschwingung am ungesättigten C-Atom bewährt [2,3,4,5,6]. Hierzu wurde das Integral der Halbbande vom Peakmaximum bei ca. 6145 cm^{-1} bis 6300 oder 6400 cm^{-1} gegen eine horizontale Basislinie durch den Begrenzungspunkt bei höheren Wellenzahlen verwendet. Bei Messungen in CO_2 sind jedoch dessen Absorbanzen mitzubersichtigen.

Abbildung 6.1 zeigt als Beispiel Übersichtsspektren von Styrol (durchgezogene Linie) und CO_2 (gepunktete Linie) im Bereich von 3000 bis 7000 cm^{-1} bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ und 300 bar . Als Insertion ist der zur Auswertung herangezogene Bereich zwischen 6050 und 6400 cm^{-1} gezeigt. Man erkennt eine geringe Absorbanz des CO_2 bei ca. 6325 cm^{-1} und eine noch geringere bei ca. 6200 cm^{-1} . Die Absorbanz bei 6325 cm^{-1} stört die Integration nicht, wenn man in einem Wellenzahlbereich vom Maximum bis höchstens 6300 cm^{-1} integriert. Es muß jedoch der Peak bei 6200 cm^{-1} berücksichtigt werden. Dazu wird ein CO_2 -Eichspektrum bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in einem Wellenzahlbereich an das Spektrum der Mischung angepaßt, in dem das Styrol keine Absorbanzen hat. Zur Anpassung wird der CO_2 -Peak bei 6325 cm^{-1} verwendet. In Abhängigkeit vom Styrol-Gehalt in der Mischung verschiebt sich dieser Peak um bis zu 10 Wellenzahlen zu anderen Werten.

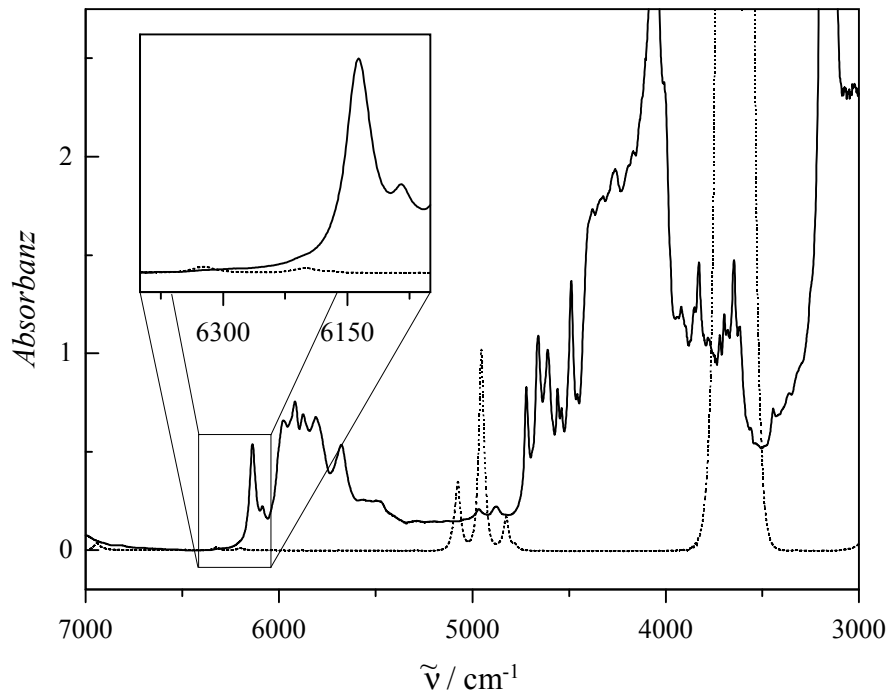


Abb. 6.1: NIR-Spektren von Styrol und CO_2 bei 300 bar und $80\text{ }^\circ\text{C}$ (—: Styrol-Spektrum;: CO_2 -Spektrum; Schichtlänge: ca. 0.26 cm)

Aus diesem Grund wird zuerst das CO_2 -Eichspektrum entlang der Abszisse so verschoben, daß das Maximum der CO_2 -Bande im Eichspektrum und in der Mischung übereinstimmen. Anschließend wird das CO_2 -Spektrum von den Spektren der Mischung abgezogen, so daß die Absorbanz des resultierenden Spektrums bei ca. 6325 cm^{-1} verschwindet. Die resultierenden Spektren werden vom Maximum der Bande bei etwa 6145 cm^{-1} in einem Bereich von ca. 165 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen hin integriert (Int_1). Die Monomerkonzentration errechnet sich dann nach Gleichung 6.1 zu:

$$c_M = \frac{\text{Int}_1}{\text{Int}_S} \cdot c_{M,S} \quad (6.1)$$

Dabei sind Int_S das Integral der Halbbande des reinen Monomeren (S = Substanz) und $c_{M,S}$ die Konzentration des reinen Monomeren (in Substanz) bei gleichen Bedingungen.

Das Maximum der Monomerbande in CO_2 ist gegenüber dem der reinen Substanz verschoben. So findet sich für ein bei 500 bar, $80\text{ }^\circ\text{C}$ und ca. 40 Gew.% CO_2 aufgenommenes NIR-Spektrum das Maximum der Styrolbande bei ca. 6145 cm^{-1} , für ein unter denselben Bedingungen gemessenes Spektrum ohne CO_2 bei ca. 6136 cm^{-1} . C. Schmaltz [3] konnte für BA in

CO₂ einen Effekt in der gleichen Größenordnung finden (Verschiebung der Bande bei 6166 cm⁻¹ in Substanz auf einen Wert von 6177 cm⁻¹ in Gegenwart von CO₂ bei 200 bar und 11 °C).

Fehler in der spektroskopisch bestimmten Monomerkonzentration ergeben sich hauptsächlich durch Unsicherheiten in den Schichtlängen der Hochdruckzellen. Eine Überprüfung der spektroskopischen Konzentrationsbestimmung über die Bande bei 6145 cm⁻¹ ist durch eine Berechnung des Monomer-Anteils aus der Masse des eingesetzten Monomeren und des zudosierten CO₂ möglich. Hierbei treten einige Unsicherheiten auf. So kann der in Glastrichter und Füllgefäß (Abbildung 4.3) verbleibende Anteil an Monomer nur abgeschätzt werden. Die CO₂-Masse wird über eine abgeschätzte Temperatur mit der zugehörigen Dichte berechnet. Für die berechneten CO₂-Gehalte ergeben sich daher bei identischen Reaktionsmischungen dieselben Werte, die jedoch ebenso wie die spektroskopisch erhaltenen Werte mit einem gewissen Fehler behaftet sind.

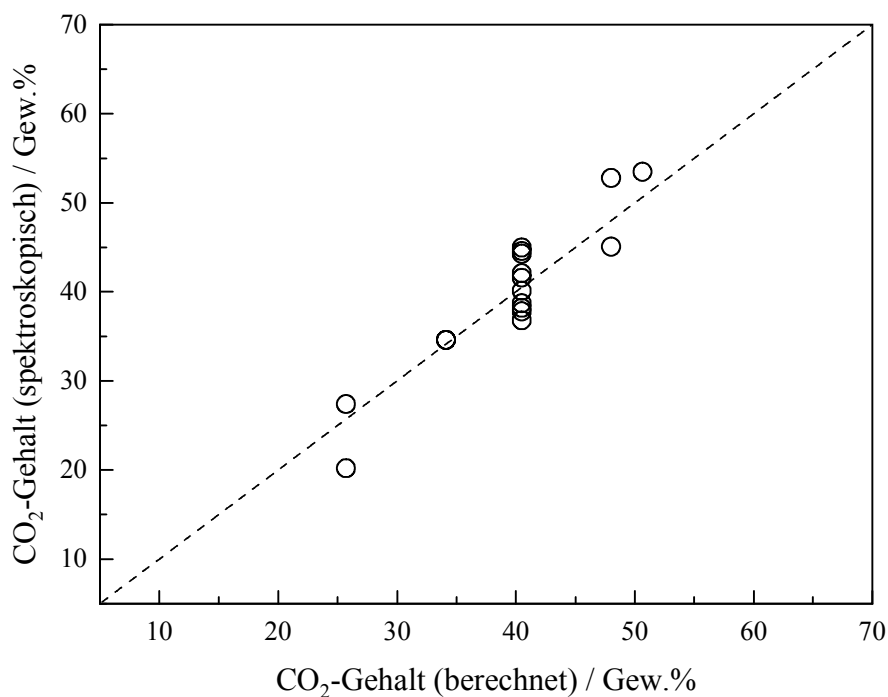


Abb. 6.2: Korrelation des berechneten und spektroskopisch bestimmten Styrol-Gehaltes für eine Styrol-Homopolymerisation in CO₂; die durchgezogene Linie ist eine Gerade mit der Steigung 1.

In Abbildung 6.2 sind für eine Styrol-Homopolymerisation der aus Styrol-Masse und CO₂-Volumen berechnete und der spektroskopisch bestimmte Styrol-Gehalt gegeneinander aufgetragen. Als gestrichelte Linie ist eine Gerade mit der Steigung 1 eingezeichnet. Sie gibt den Verlauf der Datenpunkte gut wieder, und man erkennt keine systematische Abweichung der Datenpunkte von der Geraden. Die spektroskopische Bestimmung des CO₂-Gehalts liefert Werte, die nie um mehr als 5 Gew.% von den berechneten Werten abweichen. Daraus kann geschlossen werden, daß sich die Molarabsorptivität der zur Auswertung genutzten Bande durch Anwesenheit von CO₂ nicht ändert und das Integral der Bande zur Monomerkonzentrationsbestimmung geeignet ist. Zur kinetischen Auswertung wird daher der spektroskopisch bestimmte Wert für die Monomerkonzentration verwendet.

Von Schmaltz [3] und von Beuermann et al. [7] wurde ebenfalls gezeigt, daß sich die Absorbanz des ersten Obertons der CH-Streckschwingung an der Doppelbindung auch für Mischungen von BA bzw. MMA in CO₂ zur quantitativen Auswertung eignet, weil die Molarabsorptivität dieser Bande vom CO₂ unbeeinflusst bleibt. Da sich die Gegenwart von CO₂ auf BA, MMA und Styrol offenbar ähnlich auswirkt, kann man davon ausgehen, daß *B*-Werte auch für Mischungen von Styrol und Styrol/BA in CO₂ nicht verändert werden.

Abbildung 6.3 zeigt eine Spektrenserie, wie sie bei einer Styrol-Homopolymerisation bei 1500 bar, 80 °C und einem CO₂-Gehalt von 45.8 Gew.% erhalten wurde. Der Pfeil kennzeichnet die Abnahme der Styrol-Bande im Verlauf der Reaktion.

Das Phasenverhalten im System läßt sich sowohl über visuelle Kontrolle als auch über die Spektroskopie beobachten. Sobald die Reaktionsmischung inhomogen wird, verschiebt sich die Basislinie im IR-Spektrum zu höheren Absorbanzwerten. Das wird durch den unteren Teil von Abbildung 6.3 verdeutlicht. Spektrum A ist das letzte, beim höchsten Monomerumsatz aufgenommene Spektrum des oberen Teils der Abbildung, während die Spektren B und C 2.5 bzw. 5 min nach Registrierung von Spektrum A aufgenommen wurden. Der Monomerumsatz in dem Zeitintervall von 2.5 min beträgt nur ca. 0.6 %. Man beobachtet einen klaren Shift der Basislinie um etwa 0.2 Absorbanzeinheiten von Spektrum A nach B, wobei die visuelle Kontrolle noch keine Inhomogenität im System anzeigt. Erst bei der Aufnahme von Spektrum C, das gegenüber A deutlich, um 1.3 Absorbanzeinheiten, nach oben verschoben ist, kann auch visuell die Inhomogenität der Reaktionsmischung festgestellt werden.

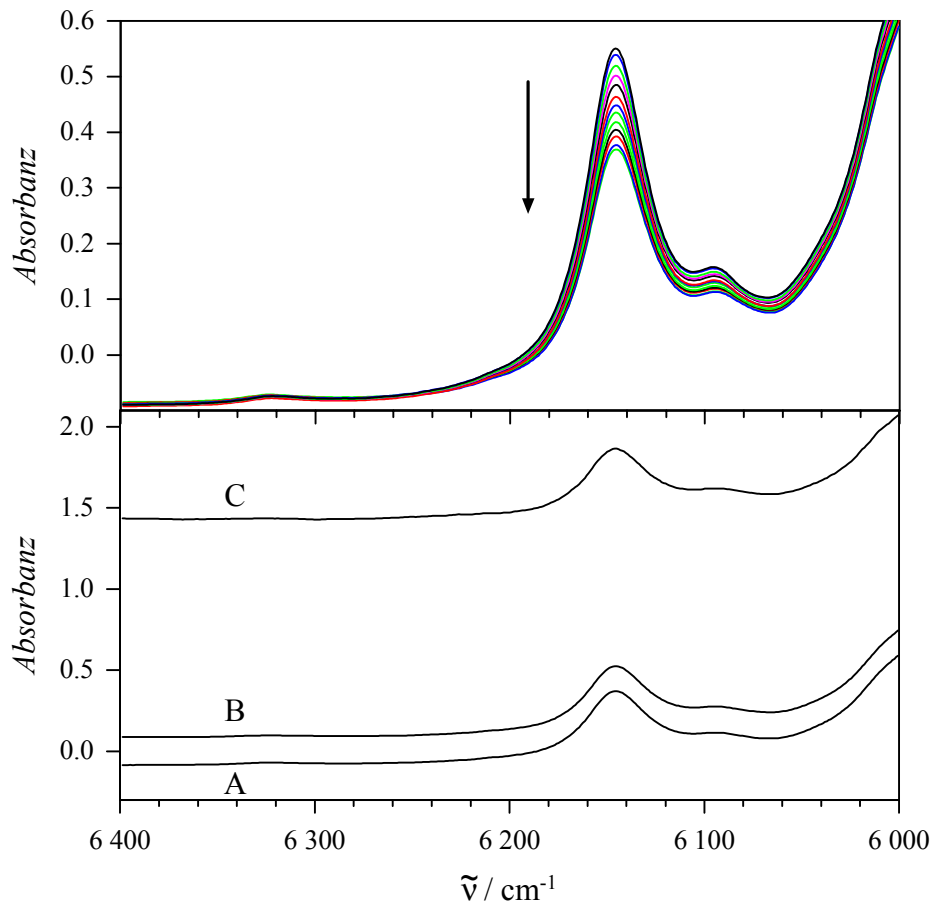


Abb. 6.3: Spektrenserie einer Styrol-Homopolymerisation in CO_2 bei 1500 bar, 80°C und einem CO_2 -Gehalt von 45.8 Gew.%; die Richtung des Pfeils kennzeichnet die Abnahme der Styrol-Bande mit dem Umsatz. Spektrum A im unteren Bild entspricht dem letzten Spektrum im oberen Teil der Abbildung; Spektren B und C wurden 2.5 bzw. 5 min nach Spektrum A aufgenommen.

Die Auswertung der Spektren erfolgt auf Grundlage des Lambert-Beerschen Gesetzes:

$$A(\tilde{\nu}) = \log(I_0 / I) = \varepsilon(\tilde{\nu}) \cdot c \cdot l \quad (6.2)$$

Hierbei sind $A(\tilde{\nu})$ die Absorbanz, c die Konzentration, l die Schichtlänge, $\varepsilon(\tilde{\nu})$ der molare dekadische Absorptionskoeffizient, I_0 die Intensität des auf die Probe auftreffenden und I die Intensität des aus der Probe austretenden Lichts.

Im Gegensatz zum molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten $\varepsilon(\tilde{\nu})$, der eine starke Druck- und Temperaturabhängigkeit zeigt, sind die Integrale Int bestimmter Banden kaum

druck- und temperaturabhängig. Aus diesem Grund wird für die quantitative Auswertung der Spektren die integrierte Form des Lambert-Beerschen Gesetzes verwendet:

$$Int = \int A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = c \cdot l \cdot \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = c \cdot l \cdot B \quad (6.3)$$

mit der integralen Molarabsorptivität B .

Zur Berechnung der Monomerkonzentration von Styrol aus den erhaltenen Integralen wurden die von Kuchta [8] angegebenen B -Werte und Dichten verwendet (Gleichungen siehe Anhang).

Zur Monomerkonzentrationsbestimmung mit der Apparatur zur zeitaufgelösten Messung der Polymerisationsreaktion wird die durch das Auftreffen eines Laserpulses hervorgerufene zeitliche Intensitätsänderung $I(t)$ des Detektorsignals verfolgt. Der hierbei auftretende Umsatz pro Puls ist gering ($< 1\%$), und die Konzentrationsänderung muß in sehr kurzer Zeit erfaßt werden. Bei diesen Anforderungen an die Empfindlichkeit und Geschwindigkeit der Meßtechnik ist es nicht möglich, einen größeren Wellenzahlbereich gleichzeitig zu erfassen. Daher wird die Intensitätsänderung in einem Wellenzahlbereich um das Absorptionsmaximum zur Bestimmung des Umsatz-Zeit-Verlaufs verwendet. Bei bekannter Schichtlänge l , molarem Absorptionskoeffizienten $\varepsilon(\tilde{\nu})$ bei der Analysenlichtwellenlänge und Detektorsignalwert I_0 vor Auftreffen des Laserpulses kann die Konzentrationsänderung $\Delta c_M(t)$ nach Gleichung 6.4 berechnet werden.

$$\Delta c_M(t) = \frac{\log\left(\frac{I_0}{I(t)}\right)}{\varepsilon(\tilde{\nu}) \cdot l} \quad (6.4)$$

Der Monomerumsatz während der Polymerisation wird bei bekannter Monomerstartkonzentration aus den Meßdaten berechnet, die man mit der Apparatur für zeitaufgelöste Messungen erhält. Zur genaueren Umsatzbestimmung und zur Kontrolle werden NIR-Spektren aufgezeichnet und der Umsatz mit der beschriebenen Methode bestimmt. Die auf beiden Wegen erhaltenen Umsätze stimmen in der Regel gut überein.

Copolymerisationen

Die Bestimmung von Monomerkonzentrationen bei Copolymerisationen in Substanz und in CO_2 gestaltet sich etwas schwieriger als bei der Homopolymerisation, da im Bereich der Ab-

sorbanz des ersten Obertons der CH-Streckschwingung am ungesättigten C-Atom ein bimodaler Peak auftritt. In Abbildung 6.4 ist die Spektrenserie einer Styrol/BA-Copolymerisation in CO₂ bei 80 °C, 300 bar und ca. 40 Gew.% CO₂ mit 33 mol% Styrol in der Monomereinwaage dargestellt. Man erkennt bei 6145 cm⁻¹ das Maximum der Styrol-Bande, bei 6170 cm⁻¹ das der BA-Bande. Es hat sich gezeigt, daß sich das Startspektrum und damit die Anfangsmonomerkonzentration nicht zufriedenstellend mit Hilfe von Eichspektren der reinen Komponenten (Styrol, BA, CO₂) berechnen läßt.

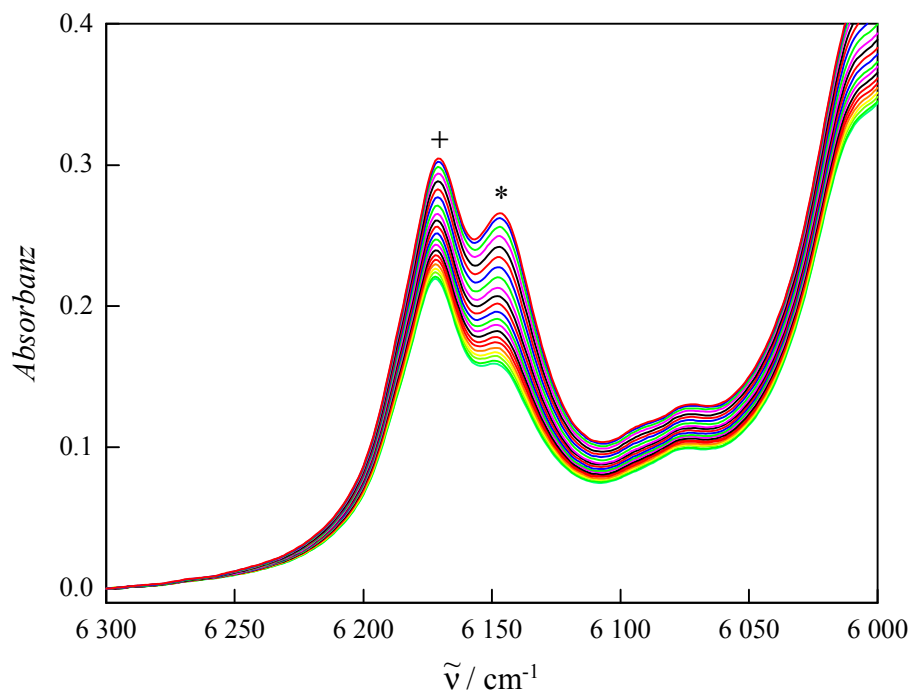


Abb. 6.4: Spektrenserie einer Styrol/BA-Copolymerisation bei 300 bar und 80 °C mit 33 mol% Styrol in der Monomereinwaage. Der Stern und das Kreuz kennzeichnen das Bandenmaximum von Styrol (6145 cm⁻¹) bzw. BA (6170 cm⁻¹).

Für die Experimente zur k_p -Bestimmung wurde daher die Startmonomerkonzentration aus den Einwaagen der Monomere und dem Volumen an zudosiertem CO₂ berechnet. Da diese Methode für Styrol- und BA-Homopolymerisationen in CO₂ Werte ergab, die gut mit den spektroskopisch bestimmten Konzentrationen übereinstimmen, sollte die Berechnung der Monomerkonzentrationen aus den Apparateparametern auch für Styrol/BA-Copolymerisationen zu sinnvollen Ergebnissen führen.

Zur Auswertung von chemisch initiierten Copolymerisationsexperimenten benötigt man allerdings nicht nur die Startmonomerkonzentration, sondern auch die Änderung der Monomerkonzentration mit der Zeit, d.h. den Monomerumsatz. Da sich die üblicherweise zur Konzentrationsbestimmung der Monomere herangezogenen Banden im Spektrum der Copolymerisation überlagern (siehe Abb. 6.4), kann der Umsatz nicht direkt durch Integration der Peaks erhalten werden. Mit Hilfe eines von C. Kowollik geschriebenen Programms [9] kann jedoch auf der Basis der Copolymerisationsparameter und des *B*-Werte-Verhältnisses eine Korrektur der unmittelbar aus den Integralen bestimmten Umsätze vorgenommen werden. Dazu werden die Spektrenserien vom Maximum der Styrolbande bei ca. 6145 cm^{-1} in einem Wellenzahlenbereich von ca. 165 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen hin mit einer waagerechten Basislinie durch den Begrenzungspunkt bei höheren Wellenzahlen integriert. Ausgehend von der Startmonomerkonzentration wird zunächst in beliebig kleinen Umsatzintervallen die Monomerzusammensetzung mit Hilfe der Meyer-Lowry-Gleichung [10] korrigiert. Die Meyer-Lowry-Gleichung stellt einen Zusammenhang zwischen dem Umsatz und Änderungen in der Monomer-Feed-Zusammensetzung im Verlauf einer Polymerisation („composition drift“) her. Danach wird über das Verhältnis der *B*-Werte beider Monomere eine Korrektur der Monomerkonzentrationen zu jeder augenblicklichen Zusammensetzung der Monomerphase vorgenommen. Mit Hilfe dieser Daten ist es möglich, die direkt aus den Integralen bestimmten Konzentrationen und Umsätze zu korrigieren und diese korrigierten Umsatz-Zeit-Daten kinetisch auszuwerten.

6.2 NMR-Spektroskopische Untersuchungen

^1H -NMR-Spektren wurden aufgenommen, um Informationen über die Copolymerzusammensetzung zu erhalten. Ein typisches ^1H -NMR-Spektrum eines Styrol/BA-Copolymers mit 25 % Styrol in der Monomermischung ist in Abbildung 6.5 gezeigt. Zur Referenzierung dient das Lösungsmittelsignal bei 5.98 ppm. Der Peak bei etwa 7 ppm (1) repräsentiert die Resonanzen der aromatischen Protonen des Styrols, das Signal bei ca. 4 ppm (2) ist der OCH_2 -Gruppe des BA zuzuordnen.

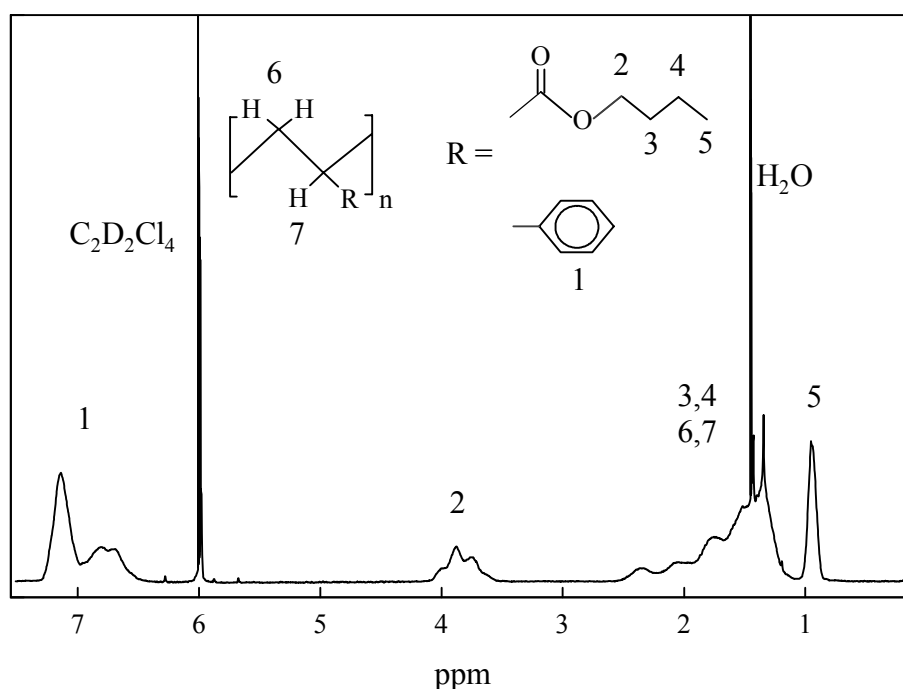


Abb. 6.5: 300-MHz ^1H -NMR-Spektrum eines Styrol/BA-Copolymers in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei $120\text{ }^\circ\text{C}$.
Der Styrol-Anteil im Monomergemisch beträgt 25 mol%.

Bei Styrol/DMA-Copolymeren findet man ebenfalls ein separiertes Signal in diesem Bereich, welches die Resonanzen der Protonen der OCH_2 -Gruppe im DMA widerspiegelt. Einen internen Konsistenztest ermöglicht das Signal der OCH_2 -Gruppe im (Meth)Acrylat (2) und das der CH_3 -Gruppe im Esterrest des (Meth)Acrylats bei ca. 1 ppm (5). Das Verhältnis dieser beiden Peaks muß gemäß der Anzahl der Wasserstoffatome 2 zu 3 sein. Dieses Konsistenzkriterium ist in der Regel gut erfüllt. Im Bereich zwischen 1.1 und 2.5 ppm liegen die Protonensignale der CH_2 -Gruppen der Esterreste, der CH_2 - bzw. CH -Gruppen der Hauptkette und von Wasser, das in geringen Mengen vorhanden ist. Diese Signale sind für die Spektrenauswertung nicht relevant.

Der mittlere Styrol-Gehalt im Copolymer kann nach der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$F_1 = \frac{2 \cdot A_1}{2 \cdot A_1 + 5 \cdot A_2} \quad \text{Indizes: } \begin{array}{l} 1 = \text{Styrol} \\ 2 = \text{(Meth)Acrylat} \end{array} \quad (6.5)$$

Dabei ist F_1 der Styrol-Gehalt im Copolymer, A_1 und A_2 entsprechen den Peakflächen der Protonenresonanzen des aromatischen Rings der Styrol-Einheit bzw. der OCH_2 -Gruppe der (Meth)Acrylat-Einheit.

6.3 Literatur Kapitel 6

- [1] M. Buback, A.A. Harfoush, *Z. Naturforsch.*, **38a** (1983) 528
- [2] C.H. Kurz, *Laserinduzierte radikalische Polymerisation von Methylacrylat und Dodecylacrylat in einem weiten Zustandsbereich*, Graphikum Verlag, Göttingen 1995
- [3] C. Schmaltz, *Radikalische Polymerisation von Butylacrylat in fluidem Kohlendioxid bis zu hohen Drücken*, Klaus Bielefeld Verlag, Göttingen 1998
- [4] M. Buback, F.-D. Kuchta, *Macromol. Chem. Phys.*, **198** (1995) 1455
- [5] S. Beuermann, *Laserinduzierte radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat in Substanz und in Lösung in einem weiten Zustandsbereich*, Cuvillier Verlag, Göttingen 1994
- [6] U. Bergert, *Laserinduzierte radikalische Polymerisation von Butylmethacrylat und Dodecylmethacrylat in einem weiten Zustandsbereich*, Cuvillier Verlag, Göttingen 1994
- [7] S. Beuermann, M. Buback, C. Schmaltz, F.-D. Kuchta, *Macromol. Chem. Phys.*, **199** (1998) 1209
- [8] F.-D. Kuchta, *Thermische und laserinduzierte radikalische Polymerisation von Styrol bis zu hohen Drücken, Temperaturen und Umsätzen*, Cuvillier Verlag, Göttingen 1996
- [9] C. Kowollik, Drift6N.BAS
- [10] G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3rd ed., Wiley and Sons, New York 1991