

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Darstellung und Charakterisierung der Co- und Terpolymerproben	5
2.1	Darstellung der Co- und Terpolymerproben	5
2.2	Bestimmung der Polymerzusammensetzung	6
2.3	Bestimmung der Molmassenverteilung und deren Mittelwerte	8
2.3.1	Gelpermeationschromatographie bei hohen Temperaturen	8
2.3.2	Gelpermeationschromatographie bei niedrigen Temperaturen	10
2.3.3	Kalibrierung des chromatographischen Systems durch Massenspektrometrie	11
2.3.4	Dampfdruckosmometrie	16
2.3.5	Vergleich der Methoden	18
2.4	Bestimmung der kettenlängendifferenzierten Zusammensetzung	20
2.4.1	HT-GPC-FT-IR-Offline-Kopplung	21
2.4.2	HT-GPC-FT-IR-Online-Kopplung	22
3	Theoretische Grundlagen der freien radikalischen Co- bzw. Terpolymerisation	26
3.1	Kinetik der Copolymerisation	26
3.1.1	Initiierung, Wachstum und Terminierung in der Copolymerisation	26
3.1.2	Transferkinetik in der Copolymerisation	29
3.2	Kinetik der Terpolymerisation	34
4	Kinetische Koeffizienten zur Beschreibung der Co- und Terpolymerisationen	38
4.1	Kinetische Koeffizienten der Ethenhomopolymerisation	38
4.2	Kinetische Koeffizienten der Vinylacetathomopolymerisation	39
4.2.1	Wachstum	39
4.2.2	Terminierung	39
4.2.3	Transfer zum Monomer	42
4.2.4	Transfer zum Polymer und β -Spaltung	45
4.2.5	Backbiting	49
4.2.6	Transfer zum Propionaldehyd	49
4.3	Kinetische Koeffizienten verschiedener Acrylatpolymerisationen	49
4.3.1	Wachstum	50
4.3.2	Terminierung	53
4.3.3	Transfer zum Monomer	55
4.3.4	Transfer zum Polymer und β -Spaltung	57
4.3.5	Backbiting	58
4.3.6	Wachstum sekundärer und tertiärer Acrylatradikale	59

4.4	Kinetische Koeffizienten der Copolymerisationssysteme	60
4.4.1	Copolymerisation von Ethen und Vinylacetat	60
4.4.2	Copolymerisation von Ethen und Methylacrylat	61
4.4.3	Copolymerisation von Ethen und <i>n</i> -Butyl- bzw. 2-Ethylhexylacrylat	62
4.4.4	Copolymerisation von Vinylacetat und Acrylaten	62
5	Modellaufbau zur Vorhersage mikrostruktureller Polymereigenschaften in Co- und Terpolymerisationen	64
5.1	Aufbau des Basismodells zur Berechnung einer Co- bzw. Terpolymerisation	64
5.2	Erweiterung des Basismodells zur Berechnung der kettenlängendifferenzierten Polymerzusammensetzung	65
5.3	Erweiterung des Basismodells zur Vorhersage von Sequenzlängenverteilungen	66
6	Modellierung der Ethen-Vinylacetat-Copolymerisation	67
6.1	Beschreibung der Ausgangssituation	67
6.2	Bestimmung der Koeffizienten für den Transfer zum Monomer und zum Molmassenregler	70
6.3	Einfluss des Transfers zum Polymer und der β -Spaltung	74
6.4	Vergleich von experimentell ermittelten und berechneten Resultaten zur Beschreibung der polymeren Mikrostruktur	78
7	Modellierung der Ethen-Vinylacetat-Acrylat-Terpolymerisation	85
7.1	Terpolymerisation von Ethen, Vinylacetat und Methylacrylat	85
7.1.1	Beschreibung der Ausgangssituation	85
7.1.2	Einfluss des Transfers zum Polymer auf Acrylateinheiten und anschließende β -Spaltung	87
7.1.3	Vergleich von experimentell ermittelten und berechneten Resultaten zur Beschreibung der polymeren Mikrostruktur	90
7.2	Terpolymerisation von Ethen, Vinylacetat und 2-Ethylhexylacrylat	92
7.2.1	Beschreibung der Ausgangssituation	92
7.2.2	Einfluss des Kreuztransfers zum Monomer für Ethen und 2-Ethylhexylacrylat	94
7.2.3	Vergleich von experimentell ermittelten und berechneten Resultaten zur Beschreibung der polymeren Mikrostruktur	95
8	Studie zum Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die polymere Mikrostruktur	98
8.1	Copolymerisation von Ethen und Vinylacetat	98
8.1.1	Einfluss der Polymerzusammensetzung	98
8.1.2	Einfluss der Temperatur und des Druckes	100
8.1.3	Einfluss der Reaktionsführung	103

8.2	Terpolymerisationen von Ethen, Vinylacetat und Acrylaten	107
8.2.1	Einfluss der Comonomersorte	107
8.2.2	Einfluss der Polymerzusammensetzung und der mittleren Kettenlänge	111
8.2.3	Einfluss der Temperatur und des Druckes	115
8.2.4	Einfluss der Reaktionsführung	118
9	Zusammenfassung	125
10	Literaturverzeichnis	129
11	Anhang	133
11.1	Abkürzungsverzeichnis	133
11.2	Gelpermeationschromatographie unter hohen Temperaturen	135
11.3	Gelpermeationschromatographie unter niedrigen Temperaturen	137
11.4	Kalibrierung des chromatographischen Systems durch Massenspektrometrie	139
11.5	Kopplung von GPC und FT-IR-Spektroskopie im Offline-Modus	144
11.6	Kopplung von GPC und FT-IR-Spektroskopie im Online-Modus	145
11.7	Vergleich der Ergebnisse der HT-GPC-FT-IR-Kopplung mit den Simulationsresultaten zur kettenlängendifferenzierten Zusammensetzung	148