

Kinetik von Redoxinitiatoren für die Emulsionspolymerisation

Dissertation

zur Erlangung der Würde des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

an der Fakultät für

Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Baldur Lorenz Schroeter

aus Hamburg

Hamburg

2018

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum vom Juli 2014 bis August 2018 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. H.-U. Moritz angefertigt.

Disputationstermin:	12.10.2018
Vorsitzender der Prüfungskommission:	Prof. Dr. H.-U. Moritz
Erstgutachter:	Prof. Dr. H.-U. Moritz
Zweitgutachter:	Prof. Dr. G. A. Luinstra

Danksagung

Herrn Prof. Dr. H.-U. Moritz danke ich herzlich für die Bereitstellung eines spannenden und anwendungsnahen Themas, die Freiheiten bei dessen Bearbeitung und die hilfreichen Anregungen.

Herrn Prof. Dr. G. A. Luinstra danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Bei Herrn Dr. Werner Pauer bedanke ich mich herzlich für die zahlreichen Feedbacks, wertvollen Anregungen und Diskussionen sowie die stete Unterstützung.

Herrn Dr. Wolf-Dieter Hergeth, Dr. Timo Melchin und Dr. Hans-Peter Weitzel danke ich für die angenehme Zusammenarbeit sowie das hilfreiche Feedback & Diskussionen.

Bei Frau Susanne Grieser und Herrn Michael Gröger möchte ich mich für die vielen analytischen Messungen und die Bearbeitung damit einhergehender Fragestellungen bedanken.

Meinen ehemaligen studentischen Hilfskräften Frau Svetlana Koschke, Herrn Henning Semken und Herrn Jan Bomnüter möchte ich für die tatkräftige Unterstützung beim Auflösen von Ascorbinsäure sowie die zuverlässige und engagierte Zusammenarbeit danken.

Herrn Henning Semken danke ich darüber hinaus für die weitergehende Zusammenarbeit im Rahmen seines Praktikums sowie seiner Bachelor- und Masterarbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Praktikanten Frau Jil Rüter und Herrn Matthias Günter für die gute Zusammenarbeit im Praktikum bedanken.

Für die fruchtbare Zusammenarbeit bei gemeinsamen Publikationsvorhaben möchte ich Herrn Sven Bettermann danken.

Dem gesamten Arbeitskreis Moritz danke ich für den herzlichen und humorvollen Umgang miteinander, tolle Zeiten und die vielen Gespräche auf fachlicher und persönlicher Ebene. In diesem Zusammenhang seien die Brudis besonders hervorgehoben!

Herrn Patrick Thiele danke ich für den gemeinsamen Weg während der finalen Studienzeit und der Promotion.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich stets bedingungslos in allen Lebenslagen unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	4
2. Summary.....	10
3. Einleitung und Problemstellung.....	15
4. Stand des Wissens.....	17
4.1. Bisher untersuchte Aspekte AsAc/Fe-kat-basierter Redoxinitiatorsysteme	18
4.2. Reaktionen von Ascorbinsäure in wässrigen Lösungen	21
4.2.1. Abbauprozesse von Ascorbinsäure	23
4.2.2. Anaerober Abbau von Ascorbinsäure	25
4.2.3. Aerober (oxidativer) Abbau von Ascorbinsäure	31
4.2.4. Einflüsse auf die Produktbildung bei Ascorbinsäureabbauprozessen.....	35
4.2.5. Abbau von Ascorbinsäure in Gegenwart von Metallionen	37
4.2.6. Abbau von Ascorbinsäure in Gegenwart von TBHP	43
4.3. Reaktivitäten von Ascorbinsäure - <i>Keypoints</i>	45
4.4. Analytische Methoden	47
4.4.1. UV-VIS-Spektroskopie	47
4.4.2. RAMAN-Spektroskopie.....	50
4.4.3. ESR-Spektroskopie	53
5. Spektroskopische Untersuchungen von Redoxinitiatoren.....	58
5.1. Zielsetzung UV-VIS spektroskopischer Untersuchungen	58
5.2. Ergebnisse & Diskussion UV-VIS-Spektroskopie	59
5.2.1. Experimenteller Ablauf UV-VIS-Spektroskopie	59
5.2.2. Kalibrierung von UV-VIS Spektren.....	60
5.2.3. Modellauswahl zur Beschreibung des Ascorbinsäurezerfalls.....	62
5.2.4. Beschreibung der kinetischen Auswerteverfahren.....	65
5.2.5. Variierung des initialen AsAc-Anteils im System AsAc/TBHP/Fe-kat	68
5.2.6. Variierung des Katalysatoranteils im System AsAc/TBHP/Fe-kat	77
5.2.7. Variierung der AsAc- und Fe-kat-Anteile: Statistische Modellierung	86
5.2.8. Variierung der Peroxidkomponente (NaPS, KPS, APS).....	93
5.2.9. Vergleich TBHP und NaPS basierter Systeme	99
5.2.10. Betrachtungen des Persulfat initiierten Ascorbinsäureabbaus	101
5.2.11. Nachweis des Abbauproduktes 3-Hydroxy-2-Pyron	106
5.2.12. Fazit UV-VIS-spektroskopischer Untersuchungen.....	109

5.3.	RAMAN-Spektroskopische Untersuchungen.....	111
5.3.1.	Zielsetzungen RAMAN-spektroskopischer Untersuchungen.....	111
5.3.2.	Experimenteller Ablauf RAMAN-spektroskopischer Untersuchungen	111
5.3.3.	Zuordnung von Signalen des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe-kat.....	113
5.3.4.	Evaluierung von RAMAN-Zerfallsspektren des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe-kat.....	118
5.3.5.	RAMAN-spektroskopische Untersuchungen des Redoxinitiators AsAc/NaPS/Fe-kat.....	128
5.3.6.	Fazit RAMAN-spektroskopischer Untersuchungen	132
5.4.	ESR-spektroskopische Untersuchungen.....	134
5.4.1.	Zielsetzung ESR-spektroskopischer Untersuchungen.....	134
5.4.2.	Experimentelles Vorgehen.....	135
5.4.3.	Detektion paramagnetischer Spezies des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe-kat.....	135
5.4.4.	Kinetische Evaluierung von ESR-Zerfallsspektren	137
5.4.5.	Einfluss von gelöstem Sauerstoff	138
5.4.6.	Einfluss des Eisenionenanteils auf die Zerfallskinetik	139
5.4.7.	Einfluss des AsAc-Anteils auf die Zerfallskinetik	141
5.4.8.	Zuordnung des Signals bei $g = 2.0072$	144
5.4.9.	Variierung der Temperatur	146
5.4.10.	Fazit ESR-spektroskopischer Untersuchungen.....	148
5.5.	Gegenüberstellung von Ergebnissen und mechanistische Vorschläge.....	150
6.	Redoxinitiierte Emulsionspolymerisation	156
6.1.	Zielsetzung von Polymerisationsversuchen.....	156
6.2.	Screening im Batch-Betrieb: Vorgehensweise	156
6.3.	Reaktorsetup und experimenteller Ablauf.....	157
6.4.	Analytische Methoden zur Umsatzbestimmung.....	159
6.4.1.	Auswertung kalorimetrischer Daten	159
6.4.2.	Ermittlung des Umsatzes mittels RAMAN-Spektroskopie	161
6.5.	Polymerisation im Temperaturbereich von $-1.5 - 70\text{ °C}$	163
6.5.1.	Einfluss der Katalysatorkonzentration, 70 °C , isotherme Bedingungen	163
6.5.2.	Einfluss der Katalysatorkonzentration, 30 °C , isotherme Bedingungen	168
6.5.3.	Einfluss der Katalysatorkonzentration, 10 °C , isoperibole Bedingungen	172
6.5.4.	Polymerisation bei -1.5 °C , isoperibole Bedingungen.....	177
6.5.5.	Variierung der Peroxidkomponente: NaPS-initiierte Polymerisation	179

6.6.	Fazit zu Emulsionspolymerisationen	184
7.	Ausblick	185
7.1.	Ausblick: UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen	185
7.2.	Ausblick: RAMAN-spektroskopische Untersuchungen	186
7.3.	Ausblick: ESR-spektroskopische Untersuchungen	187
7.4.	Ausblick: Redoxinitiierte Emulsionspolymerisation	187
8.	Literaturverzeichnis	188
9.	Publikationen	197
10.	Anhang	198
10.1.	Verwendete Chemikalien	198
10.2.	Verwendete Gerätschaften	198
10.3.	Analytik Polymerisationsprozesse	199
10.4.	Rezepturen	201
10.5.	Ergänzende Kalibrier- und Messdaten	203
10.6.	Auflistung der verwendeten Gefahrstoffe nach GHS	214
10.7.	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	216

1. Zusammenfassung

Das Marktvolumen für Emulsionspolymerisate unterliegt einem stetigen Wachstum. So wird für das Jahr 2020 ein Gesamtvolumen von 32.2 Milliarden US-Dollar vorhergesagt, was einer jährlichen Wachstumsrate von 7.7% zwischen den Jahren 2015 und 2020 entspricht.^[1] Die häufigsten Optimierungsziele radikalisch initiiertes Emulsionspolymerisationsprozesse liegen in der Steigerung der Produktqualität und der Raum-Zeitausbeute, welche sich jedoch beim Einsatz konventioneller thermischer Initiatoren zumeist nicht unabhängig voneinander einstellen lassen. In dieser Hinsicht ist der Einsatz von Redoxinitiatoren als vielversprechend anzusehen, da diese im Vergleich zu thermischen Initiatoren sowohl bezüglich der Radikalerzeugungsraten variabler sind als auch eine Erweiterung des Temperaturbereiches hin zu niedrigeren Polymerisationstemperaturen ermöglichen.^[2] Insbesondere die gezielte Variation der Komponentenanteile der Redoxinitiatoren ist ein geeignetes Mittel, um Radikalerzeugungsraten zu beeinflussen. Redoxinitiatoren, die Eisenionen (Fe-kat) als Katalysator, Ascorbinsäure (AsAc) als Reduktionsmittel und eine Peroxidkomponente enthalten, werden bereits in zahlreichen Verfahren eingesetzt, beispielsweise für die kontinuierliche Copolymerisation von Vinylacetat und Versa[®] 10 oder die Sprühpolymerisation von Acrylaten.^{[3]-[6]}

Trotz der industriellen Relevanz sind in der Literatur keine umfangreichen Daten zur Zerfallskinetik der Redoxinitiatoren dokumentiert. Das zentrale Ziel dieser Arbeit bestand daher in der Bestimmung der Reaktionskinetik in Abhängigkeit von den Einsatzverhältnissen der Komponenten und der Temperatur. Auf Basis dieser Daten sollte eine Vorhersage von Zerfallsraten in einem breiten Temperaturbereich von 20 °C - 70 °C durch die Modellierung der Zerfallsschemata der Initiatoren ermöglicht werden. Darüber hinaus sollten die gewonnenen Erkenntnisse genutzt werden, um hohe Umsätze von Emulsionscopolymerisationen von Vinylacetat und Versa[®] 10 bei moderaten Temperaturen (≤ 30 °C) und niedrigen Reaktionszeiten (ca. 5 - 30 min) zu ermöglichen.

Umfassende Erkenntnisse bezüglich der Reaktionskinetik der Redoxinitiatoren wurden durch eine Kombination aus UV-VIS-, RAMAN- und ESR-spektroskopischen Methoden erhalten. Diese Methoden erlauben ein Monitoring aller reaktiven Komponenten und können in einem breiten Konzentrationsbereich (0.2 mmol L^{-1} - 0.4 mol L^{-1}) eingesetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden wässrige Lösungen der Redoxinitiatoren bestehend aus den Komponenten AsAc und Fe-kat, sowie den Peroxiden *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) und Natriumperoxydisulfat (NaPS) mit den genannten spektroskopischen Methoden untersucht.

Im niedrigen Konzentrationsbereich ($c(\text{AsAc}) = 0.02 - 0.44 \text{ mmol L}^{-1}$) wurde der Zerfall des Reduktionsmittels AsAc in Gegenwart verschiedener Einsatzverhältnisse der Initiator­komponenten mittels UV-VIS-Spektroskopie anhand des AsAc-Signals mit einem Absorptionsmaximum im Wellenlängenbereich von 242 - 256 nm quantifiziert. Alle Messungen wurden in Abwesenheit von gelöstem Sauerstoff und einem initialen pH-Wert von 3.7 - 3.9 in ungepufferten, wässrigen Lösungen als Dreifachbestimmung durchgeführt. Es wurde bei einer konstanten molaren initialen Konzentration der Peroxidkomponente von 0.44 mmol L^{-1} gearbeitet, auf die sich im Folgenden die Angabe aller molaren Anteile bezieht.

Im TBHP-basierten System wurde das molare AsAc-Einsatzverhältnis von 0.3 - 1.0 bei einem konstanten molaren Fe-kat-Einsatzverhältnis von $3.0 \cdot 10^{-3}$, und das Katalysatorverhältnis von $3.0 \cdot 10^{-3} - 3.0 \cdot 10^{-2}$ bei äquimolaren Einsatzverhältnissen von AsAc und TBHP im Temperaturbereich von $35 \text{ °C} - 75 \text{ °C}$ variiert. Der AsAc-Zerfall folgt in Abhängigkeit des initialen AsAc-Anteils bis zu unterschiedlichen Umsätzen einer Kinetik erster Ordnung, bevor es zu Abweichungen kommt. Um sowohl die Gesamtreaktionsdauer der Zerfallsprozesse vergleichend zu quantifizieren, als auch Änderungen der Reaktionsordnung zu bestimmen, erfolgte die kinetische Modellierung der Zerfallsprozesse mit zwei optimierten Modellen: Nach einem Modell erster Ordnung, welches nur den ersten Teilabschnitt des Zerfalls beschreibt und einem flexiblen WEIBULL-Verteilungsansatz, welcher für die Modellierung des gesamten Reaktionsverlaufes bei allen Reaktionsbedingungen bis zu hohen AsAc-Umsätzen ($\geq 94\%$) geeignet ist (R^2 0.992 - 0.998).

Steigerungen der AsAc-Zerfallsraten treten beim Verringern des initialen AsAc-Anteils (exponentieller Zusammenhang) sowie beim Erhöhen des Fe-kat-Anteils (linearer Zusammenhang) und der Temperatur (dem ARRHENIUS-Zusammenhang folgend) auf. Bei äquimolaren Einsatzverhältnissen von AsAc und TBHP folgt der AsAc-Zerfall unabhängig vom Fe-kat-Anteil und der Temperatur bis zu einem AsAc-Umsatz von ca. 73% einer Kinetik erster Ordnung. Verringerungen des initialen AsAc-Anteils haben Abweichungen bei deutlich niedrigeren Umsätzen bis zu 20% (molarer AsAc-Anteil = 0.3) zur Folge. Die Aktivierungsenergie sinkt ebenfalls in Abhängigkeit vom AsAc-Anteil um ca. 20 kJ mol^{-1} von $79.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($k_{\text{ref}, 55 \text{ °C}} = 0.024 \text{ min}^{-1}$) auf $59.45 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($k_{\text{ref}, 55 \text{ °C}} = 0.067 \text{ min}^{-1}$).

Der Verlauf der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit des Fe-kat-Einsatzverhältnisses bei äquimolaren Anteilen von AsAc und TBHP folgt ebenfalls einem exponentiellen Zusammenhang. Dabei erfolgte eine Absenkung der Aktivierungsenergie um $33.81 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei einer Erhöhung des molaren Fe-kat-Anteils von $3.0 \cdot 10^{-3}$ um den Faktor vier auf

$E_a = 36.81 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($k_{\text{ref}, 55^\circ\text{C}} = 0.071 \text{ min}^{-1}$). Die Änderungen der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit des AsAc/Fe(III)-Verhältnisses indizieren, dass die katalysierte Reaktion erst oberhalb eines molaren Fe-kat-Einsatzverhältnisses von $9.0 \cdot 10^{-3}$ bezüglich AsAc dominiert, während bei niedrigeren Fe-kat-Anteilen auch nicht katalysierte Parallelreaktionen einen spürbaren Einfluss auf die Reaktionskinetik haben.

Auf Grundlage der ermittelten ARRHENIUS-Zusammenhänge wurden statistische Modelle erstellt ($R^2_{\text{Modell}} 0.999$), welche die Vorhersage der AsAc-Zerfallskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur und den molaren AsAc- und Fe-kat-Anteilen erlauben.

Im NaPS-basierten System wurde das molare AsAc-Einsatzverhältnis von 0.3 - 1.2 bei einem konstanten molaren Fe-kat-Einsatzverhältnis von $3.0 \cdot 10^{-3}$ bezüglich NaPS im Temperaturbereich von $25^\circ\text{C} - 65^\circ\text{C}$ und das Katalysatorverhältnis von $3.0 \cdot 10^{-3} - 1.5 \cdot 10^{-2}$ bei äquimolaren Einsatzverhältnissen von AsAc und NaPS variiert. Dabei verlief der AsAc-Zerfall bei äquimolaren Einsatzverhältnissen der Komponenten AsAc und NaPS sowohl beim Variieren der Temperatur als auch des Fe-kat-Anteils über den gesamten Reaktionsverlauf streng nach erster Ordnung. Bei einem molaren Einsatzverhältnis des Katalysators von $3.0 \cdot 10^{-3}$ wurde eine Aktivierungsenergie von $E_a = 70.05 \text{ mol}^{-1}$ ($k_{\text{ref}, 55^\circ\text{C}} = 0.138 \text{ min}^{-1}$) ermittelt. Die Trends der AsAc-Zerfallsraten in Abhängigkeit von den molaren AsAc- und Fe-kat-Anteilen verlaufen analog zu denen TBHP enthaltender Redoxinitiatoren. In Abhängigkeit von der Temperatur und den Einsatzverhältnissen der Komponenten verläuft der AsAc-Zerfall beim Einsatz von NaPS anstelle von TBHP im untersuchten Bereich um den Faktor fünf bis acht schneller.

Um auf den Grundlagen der UV-VIS-spektroskopischen Daten zum AsAc-Zerfall Rückschlüsse auf die Reaktionen der Peroxide ziehen zu können, erfolgten ergänzende RAMAN-spektroskopische Untersuchungen zur simultanen Betrachtung von AsAc- und Peroxidzerfallsprozessen. Diese wurden bei einer konstanten Initialkonzentration von AsAc (0.4 mol L^{-1}) unter Variierung des TBHP-Anteils bei einem konstanten molaren Anteil des Eisenkatalysators von $2.0 \cdot 10^{-5}$ bezüglich AsAc bei drei verschiedenen Einsatzverhältnissen des Peroxids bei einer Temperatur von 25°C und einem initialen pH-Wert von 2.7 durchgeführt. Die Bestimmung des Eduktzerfalls erfolgte anhand spezifischer Signale (u.a. $\nu(\text{TBHP O-O}) = 883 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{AsAc C=C, C=O}) = 1692 \text{ cm}^{-1}$). Bei äquimolaren Einsatzverhältnissen von AsAc und TBHP wurden Umsätze von 100% und gleiche Reaktionsgeschwindigkeiten beider Komponenten ($k_{\text{AsAc}} = 0.162 \text{ min}^{-1}$, $k_{\text{TBHP}} = 0.161 \text{ min}^{-1}$) über den gesamten Reaktionsverlauf ermittelt. Gleichzeitig erfolgte die Bildung eines AsAc-Abbauproduktes ($\nu = 1792 \text{ cm}^{-1}$, $k_{\text{Produkt}} = 0.168 \text{ min}^{-1}$). Eine Erhöhung des molaren Einsatzverhältnisses auf AsAc = 2.0 führt zu

einer Erniedrigung der Zerfallsrate um 30%, bei gleicher Geschwindigkeit des Zerfalls beider Komponenten und der Produktbildung ($k_{\text{AsAc}} = 0.115 \text{ min}^{-1}$, $k_{\text{TBHP}} = 0.108 \text{ min}^{-1}$, $k_{\text{Produkt}} = 0.103 \text{ min}^{-1}$) bis zum kompletten Abbau von TBHP und einem AsAc-Umsatz von 50%. Eine Verringerung des molaren AsAc-Anteils auf 0.5 resultierte im Erhöhen der Gesamtzerfallsraten bezüglich äquimolarer Verhältnisse von AsAc und TBHP um 20% ($k_{\text{AsAc}} = 0.189 \text{ min}^{-1}$, $k_{\text{TBHP}} = 0.172 \text{ min}^{-1}$). In Abhängigkeit vom Reaktionsintervall wird AsAc um 20 - 40% schneller abgebaut als TBHP. Die Betrachtung des Produktsignals zeigt, dass der weitere Abbau des Peroxids nach komplettem AsAc-Umsatz aufgrund von Reaktionen des TBHPs mit dem Reaktionsprodukt zustande kommt. Für TBHP-basierte Redoxinitiatoren können auf Grundlage der RAMAN-spektroskopisch ermittelten Zusammenhänge zwischen AsAc- und TBHP-Zerfallsraten Rückschlüsse auf die Reaktionen des Peroxids aus der alleinigen Betrachtung des AsAc-Zerfalls erfolgen. Beim Einsatz von NaPS statt TBHP kommt es zu einem komplexen Reaktionsverlauf, der das Vorliegen mehrerer Parallelreaktionen indiziert. Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse, dass im TBHP-basierten System AsAc und TBHP im Verhältnis 1 : 1 reagieren, während im NaPS basierten Redoxinitiator zwei AsAc-Moleküle pro Peroxidmolekül umgesetzt werden.

Außer den Zerfallsraten der Komponenten sind Kenntnisse über katalytische Zwischenstufen und die Art der gebildeten Radikale von hohem Interesse. Daher sollte ermittelt werden, ob mit Hilfe von ESR-Spektroskopie Informationen zur Generierung dieser kurzlebigen, paramagnetischen Spezies während der Reaktionen der Redoxinitiatoren bei prozessrelevanten Temperaturen erhalten werden können. Untersuchungen des TBHP-basierten Redoxinitiators im mittleren Konzentrationsbereich ($c(\text{TBHP}) = 0.1 \text{ mol}^{-1}$, $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2.6$) zeigten den schnellen Zerfall eines Signals bei $g = 2.0072$. Experimente unter Variierung des molaren Fe-kat-Anteils und Messungen in Gegenwart von EDTA indizieren die Zuordnung des Signals zu einer Eisenkomplexspezies oder zu einem resonanzstabilisierten organischen Radikal, welches bei einem Fe-Komplex-vermittelten AsAc-Abbau gebildet wird.

Variationen des molaren AsAc-Anteils bezüglich des Peroxids von 0.3 - 2.0, bei einer Temperatur von $35 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem konstanten molaren Fe-kat-Anteil zeigten für diese Spezies ein dem AsAc-Zerfall analogen, exponentiellen Zusammenhang der Zerfallsrate in Abhängigkeit vom AsAc-Anteil. Erhöhungen des molaren Fe-kat-Anteils bei äquimolaren Anteilen von AsAc und TBHP resultierten in linear steigenden Zerfallskonstanten. Die Aktivierungsenergie des Zerfalls wurde bei einem molaren Einsatzverhältnis des Katalysators von $6.0 \cdot 10^{-4}$ bezüglich TBHP zu $37.45 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei Temperaturen von $35 \text{ }^\circ\text{C}$ - $75 \text{ }^\circ\text{C}$ ermittelt. Somit stellt die

ESR-Spektroskopie nicht nur ein geeignetes Mittel zur Detektion reaktiver Spezies dar, sondern bietet darüber hinaus die Möglichkeit diese temperaturabhängig hinsichtlich ihrer Reaktionskinetik zu untersuchen. Aus mechanistischer Sicht indizieren die Ergebnisse einen Redoxzyklus, welcher über einen reaktiven AsAc-TBHP-Fe-Komplex verläuft.

Die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse zur Redoxinitiatorkinetik sind in der Literatur nicht dokumentiert und bilden eine wichtige Grundlage zur Einstellung und Optimierung der Rezepturen für Emulsionspolymerisationen, insbesondere namentlich der Komponentenverhältnisse der Redox-Initiatorsysteme. In Hinblick auf die redox-initiierte Steuerung der Kinetik von Emulsionspolymerisationen wurde ein Screening der Umsatzgeschwindigkeiten PVA-stabilisierter Emulsionscopolymerisationen von Vinylacetat und Versa[®] 10 bei einem Monomer-Massenanteil von 20% im Batch-Verfahren im Temperaturbereich von 10 °C - 70 °C durchgeführt. Variiert wurde der Fe-kat-Anteil der TBHP- und NaPS-basierten Redoxinitiatoren bei äquimolaren Anteilen von AsAc und der Peroxidkomponenten.

Die hierbei mit den Methoden Kalorimetrie und *inline*-RAMAN-Spektroskopie ermittelten Umsatzverläufe standen jeweils in guter Übereinstimmung. Beim Einsatz des TBHP basierten Redoxinitiators wurden für molare Fe-kat-Anteile von $3.0 \cdot 10^{-4}$ - $1.0 \cdot 10^{-3}$ bei 70 °C Reaktionszeiten von ca. 12 - 34 min und Umsätze von 98% ermittelt. Die Produkteigenschaften hinsichtlich der mit DLS bestimmten mittleren Partikelgrößen (157 - 161 nm) und Molmassenverteilungen der löslichen Monomerfraktion ($M_n \approx 35000 \text{ g mol}^{-1}$, PDI 2.4 - 2.5) waren dabei unabhängig vom Fe-kat-Anteil. Durch die Erhöhung des Fe-kat-Anteils um den Faktor 10 konnte das Umsatzprofil der Reaktion bei gleicher Reaktionszeit (ca. 34 min) von 70 °C auf 30 °C übertragen werden. Für Prozesse bei 10 °C wurden Reaktionszeiten von 10 - 32 min bei molaren Fe-kat-Anteilen von $6.0 \cdot 10^{-3}$ - $3.0 \cdot 10^{-2}$ erhalten. Der Gesamtumsatz stieg dabei leicht von 89% beim höchsten Katalysatoranteil zu 97% beim niedrigsten Einsatzverhältnis. Die Molmassen waren nahezu unabhängig vom Fe-kat-Anteil ($M_n \approx 55000 \text{ g mol}^{-1}$, PDI 2.5 - 2.9) und um 57% höher als bei den Reaktionen bei 70 °C. Die resultierenden Partikelgrößen lagen im Bereich von 119 - 164 nm. Die Abhängigkeit der Gesamtreaktionsdauer vom Fe-kat-Anteil lässt sich sowohl für die Prozesse bei 70 °C als auch bei 10 °C nach natürlichen Exponentialfunktionen beschreiben (R^2 0.996 - 0.997). Grenzbetrachtungen nahe dem Gefrierpunkt der Emulsion (-1.5 °C) zeigten, dass bei einem molaren Anteil des Katalysators von $3.0 \cdot 10^{-2}$ ein Gesamtumsatz von 90% in einer Reaktionsdauer von 25 min erreicht wird. Beim Einsatz der Peroxidkomponente NaPS erfolgte eine drastische Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeiten. Auch unter milden Bedingungen (30 °C) und niedrigen molaren Fe-kat-

Anteilen von $1.2 \cdot 10^{-4}$ - $1.2 \cdot 10^{-5}$ wurden Gesamtumsätze von 98% und Halbwertzeiten von 1 - 4 min ermittelt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass der Einsatz des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe-kat unter Variation des Fe-kat-Anteils die variable Einstellung der Reaktionsgeschwindigkeiten von Emulsionscopolymerisationen im gesamten Temperaturbereich von -1.5 °C - 70 °C bei hohen Umsätzen ermöglicht. Hierbei sind bei gleichbleibender Temperatur sowohl die Molmassenverteilungen des löslichen Polymeranteils, als auch die mittleren Partikelgrößen der Latices unabhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit. Aufgrund der so erreichten Entkoppelung der Faktoren Raum-Zeitausbeute und der untersuchten Produkteigenschaften steht unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ein weiterer Freiheitsgrad bei der Prozessauslegung zur Verfügung.

Auf der Grundlage der ermittelten Zusammenhänge ist es des Weiteren möglich, Rezepturen durch die gezielte Einstellung der Komponentenverhältnisse der Redoxinitiatoren für unterschiedliche Verfahren bei variablen Verweilzeiten und Temperaturen anzupassen. Ein Beispiel dafür besteht in der erstmals erfolgreichen Umsetzung redoxinitiiertes, kontinuierlicher Emulsionscopolymerisationen der Monomersysteme Vinylacetat/Versa[®] 10 und Styrol/Butylacrylat in 3D-gedruckten, luftgekühlten Rohrreaktoren bei niedrigen Verweilzeiten von 5 - 15 min durch die geeignete Einstellung des Katalysatoranteils im Redoxinitiatorsystem AsAc/TBHP/Fe-kat.^[7]

2. Summary

The market volume for emulsion polymerisates is subject to steady growth: A total volume of 32.2 billion US dollars is forecast for 2020, which corresponds to an annual growth rate of 7.7% between 2015 and 2020.^[1] The most common optimisation goals of radically initiated emulsion polymerisation processes are to increase product quality and space-time yield, which, however, cannot usually be set independently of each other when conventional thermal initiators are used. In this respect, the use of redox initiators is to be regarded as promising, as they are more variable in terms of radical generation rates compared to thermal initiators, thus enabling an extension of the temperature range towards lower polymerisation temperatures.^[2] In particular, the specific variation of component ratios of redox initiators is a suitable means of influencing radical generation rates. Redox initiators containing iron ions (Fe-cat) as a catalyst, ascorbic acid (AsAc) as a reducing agent and a peroxide component are already used in numerous processes, for example for the continuous copolymerisation of vinyl acetate and Versa[®] 10 or the spray polymerisation of acrylates.^{[3]-[6]}

Despite its industrial relevance, data on decomposition kinetics of redox initiators in literature is rare. The central objective of this work was therefore to determine the reaction kinetics of redox initiators as a function of the component ratios and temperature. Based on this data, a prediction of the decomposition rates should be possible in a broad temperature range of 20 - 70 °C. Furthermore, the results should be used to enable high conversions of emulsion copolymerisations of vinyl acetate and Versa[®] 10 at moderate temperatures (≤ 30 °C) and low reaction times (approx. 5 - 30 min).

Comprehensive research into the reaction kinetics of redox initiators was obtained by a combination of UV-VIS, RAMAN and ESR spectroscopic methods. These methods allow a monitoring of all reactive components and can be used in a wide concentration range (0.2 mmol L⁻¹ - 0.4 mol L⁻¹). In the context of this work, aqueous solutions of redox initiators consisting of the components AsAc and Fe ions, as well as the peroxides *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP) and sodium persulfate (NaPS) were examined using the spectroscopic methods mentioned above.

In the low concentration range ($c(\text{AsAc}) = 0.02 - 0.44 \text{ mmol L}^{-1}$) the decomposition of the reducing agent AsAc was quantified at different molar ratios of initiator components by means of UV-VIS spectroscopy using the AsAc signal with an absorption maximum in the

wavelength range of 242 - 256 nm. All measurements were carried out in the absence of dissolved oxygen and an initial pH of 3.7 - 3.9 in unbuffered aqueous solutions as a triple determination. A constant initial molar concentration of the peroxide component of 0.44 mmol L^{-1} was used, to which all molar proportions refer to in the following.

In the TBHP based system, the molar AsAc component ratio of 0.3 - 1.0 was varied at a constant molar Fe-cat component ratio of $3.0 \cdot 10^{-3}$. The catalyst amount of $3.0 \cdot 10^{-3}$ - $3.0 \cdot 10^{-2}$ was varied at equimolar component ratios of AsAc and TBHP in a temperature range of $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ - $75 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Depending on the initial AsAc quantity, the AsAc decomposition follows first order kinetics up to different conversions before deviations occur. In order to quantify the total reaction time of the decomposition processes and to determine changes of the reaction order, the kinetic modelling of the decomposition processes was performed in comparison with two optimised models: A first order model, which only describes the first section of the decomposition and a flexible WEIBULL distribution approach, which is suitable for modelling the entire reaction course up to high AsAc-conversions ($\geq 94\%$) with high correlation (R^2 0.992 - 0.998) at all reaction conditions.

Increases in AsAc decomposition rates occur when the initial AsAc component is reduced (exponential correlation) as well as when the Fe-cat proportion is increased (linear correlation) and the temperature rises (following the ARRHENIUS context). At equimolar component ratios of AsAc and TBHP, AsAc decomposition follows a first order kinetics, independent of Fe-cat proportion and temperature, up to an AsAc conversion of 73%. Reductions in the initial AsAc proportions result in deviations at significantly lower conversions of up to 20% (molar AsAc proportion = 0.3). The activation energy also decreases by approx. 20 kJ mol^{-1} from $79.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($k_{\text{ref}, 55 \text{ }^{\circ}\text{C}} = 0.024 \text{ min}^{-1}$) to $59.45 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($k_{\text{ref}, 55 \text{ }^{\circ}\text{C}} = 0.067 \text{ min}^{-1}$) as an exponential function (R^2 0.999) of the AsAc content.

The course of the activation energy as a function of the Fe-cat proportion and at equimolar proportions of AsAc and TBHP also follows an exponential correlation. The activation energy was reduced by $33.81 \text{ kJ mol}^{-1}$ with an increase of a molar Fe-cat proportion from $3.0 \cdot 10^{-3}$ by a factor of four to $E_a = 36.81 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($k_{\text{ref}, 55 \text{ }^{\circ}\text{C}} = 0.071 \text{ min}^{-1}$). The significant changes in the activation energy in the range of the mentioned component ratios allow the conclusion that the catalysed reaction dominates above a molar Fe-cat component ratio of $9.0 \cdot 10^{-3}$, whereas at lower Fe-cat proportions non-catalysed parallel reactions also have a significant influence on the reaction kinetics. Based on the ARRHENIUS parameters, statistical models

were implemented ($R^2_{\text{model}} 0.999$) which allow the prediction of the AsAc decomposition constants as a function of temperature and the molar AsAc and Fe-cat proportions.

In the NaPS based system, the molar AsAc component ratio was varied between 0.3 - 1.2 at a constant molar Fe-cat component ratio of $3.0 \cdot 10^{-3}$, and the catalyst ratio was varied between $3.0 \cdot 10^{-3}$ - $1.5 \cdot 10^{-2}$ at equimolar component ratios of AsAc and NaPS in a temperature range from 25 °C - 65 °C. At equimolar ratios of the components AsAc and NaPS the AsAc decomposition followed as a first order kinetics independently from temperature and Fe-cat ratio over the entire reaction course. At a molar component ratio of the catalyst of $3.0 \cdot 10^{-3}$ an activation energy of $E_a = 70.05 \text{ mol}^{-1}$ ($k_{\text{ref}, 55 \text{ °C}} = 0.138 \text{ min}^{-1}$) was determined. The trends of AsAc decomposition rates as a function of the molar AsAc and Fe-cat components are similar to those of redox initiators containing TBHP. Depending on the temperature and the ratios of components, AsAc decomposition is five to eight times faster when using NaPS instead of TBHP.

In order to draw conclusions regarding the reactions of peroxides based on UV-VIS spectroscopic results on AsAc decompositions, RAMAN spectroscopy was used in addition for simultaneous observation of AsAc and peroxide decomposition processes. These were performed at a constant initial concentration of AsAc (0.4 mol L^{-1}) under varying TBHP proportions at a constant molar proportion of the iron catalyst of $2.0 \cdot 10^{-5}$ in respect to AsAc at three different component ratios of the peroxide at a temperature of 25 °C and an initial pH of 2.7. Decomposition of the components was determined using specific signals (i.a. $\nu(\text{TBHP O-O}) = 883 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{AsAc C=C, C=O}) = 1692 \text{ cm}^{-1}$). At equimolar component ratios of AsAc and TBHP, conversions of 100% and equal reaction rates of both components ($k_{\text{AsAc}} = 0.162 \text{ min}^{-1}$, $k_{\text{TBHP}} = 0.161 \text{ min}^{-1}$) were determined over the entire course of the reaction. At the same time, an AsAc decomposition product was formed ($\nu = 1792 \text{ cm}^{-1}$). An increase of the initial AsAc proportion to 2.0 with respect to TBHP leads to a 30% reduction in decomposition rate. Equal rate constants were determined for decomposition of both components and product formation ($k_{\text{AsAc}} = 0.115 \text{ min}^{-1}$, $k_{\text{TBHP}} = 0.108 \text{ min}^{-1}$, $k_{\text{product}} = 0.103 \text{ min}^{-1}$) until complete TBHP consumption and an AsAc conversion of 50%. A reduction of the molar AsAc content to 0.5 resulted in an increase of total decomposition rates with respect to equimolar ratios of AsAc and TBHP by 20 % ($k_{\text{AsAc}} = 0.189 \text{ min}^{-1}$, $k_{\text{TBHP}} = 0.172 \text{ min}^{-1}$). Depending on the reaction interval, AsAc decomposes 20 - 40% faster than TBHP. The data indicates that further decomposition of peroxide after complete AsAc yield is due to reactions of the TBHP with the reaction product. For TBHP-based redox initiators, conclusions on the reactions of

peroxides can be drawn on the sole observation of AsAc decomposition. Using NaPS instead of TBHP results in a complex reaction process that indicates the presence of several parallel reactions. Furthermore, the results show that in the TBHP-based system AsAc and TBHP react in a ratio of 1 : 1, while in the NaPS-based redox initiator two AsAc molecules per peroxide molecule are consumed.

Besides the decomposition rates of the components, knowledge of catalytic intermediates and the type of radicals formed is of great interest. Therefore, it should be determined whether ESR spectroscopy could be used to determine these short lived paramagnetic species during the reactions of redox initiators at process relevant temperatures. Examinations of TBHP-based redox initiators in medium concentration range ($c(\text{TBHP}) = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2.6$) showed the rapid decomposition of a signal at $g = 2,0072$. Experiments under variation of the molar Fe(II) proportion and measurements in the presence of EDTA indicate the assignment of the signal to a reactive Fe-complex, or to a resonance stabilized organic radical generated from a Fe-complex catalysed AsAc-decomposition. Variations of the molar AsAc fraction of 0.3 - 2.0, at a temperature of $35 \text{ }^\circ\text{C}$ and a constant molar Fe(II) proportion showed an exponential correlation of the decomposition rate analogous to the AsAc decomposition rate as a function of the AsAc proportion. Variations of the molar Fe(II) proportion at equimolar proportions of AsAc and TBHP resulted in linearly increasing decomposition constants. The activation energy of decomposition was determined at a molar ratio of the catalyst of $6.0 \cdot 10^{-4}$ to $37.45 \text{ kJ mol}^{-1}$ at temperatures between $35 \text{ }^\circ\text{C}$ - $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Thus, ESR spectroscopy is not only suitable for the detection of reactive Fe-complexes, but also offers the possibility to examine these with regard to their reaction kinetics depending on temperature. From a mechanistic point of view, the results indicate a redox cycle that contains a reactive AsAc-Fe complex.

The spectroscopic results on redox initiator kinetics are not documented in literature and are fundamental for the adjustment and optimisation of formulations for emulsion polymerisations, in particular, the component ratios of redox initiator systems. With regard to redox-initiated control of the kinetics of emulsion polymerisations, a screening of reaction rates of PVA-stabilised emulsion copolymerisations of vinyl acetate and Versa[®] 10 at a monomer mass fraction of 20% was carried out in a batch process at a temperature range of $10 \text{ }^\circ\text{C}$ - $70 \text{ }^\circ\text{C}$. The Fe-cat content of the TBHP- and NaPS-based redox initiators was varied at equimolar proportions of AsAc and the peroxide components.

The conversion profiles determined with the methods calorimetry and *inline*-RAMAN spectroscopy were in good agreement. When using TBHP-based redox initiators, reaction times of approx. 12 - 34 min. and conversions of 98% were determined for molar Fe-cat contents of $3.0 \cdot 10^{-4}$ - $1.0 \cdot 10^{-3}$ at 70 °C. The product properties with regard to average particle size (157 - 161 nm), determined using DLS and the molar mass distribution of the soluble monomer fraction ($M_n \approx 35000 \text{ g mol}^{-1}$, PDI 2.4 - 2.5) were independent of the Fe-cat proportion. By increasing the Fe-cat proportion by a factor of 10, the reaction profile could be transferred from 70 °C to 30 °C at equal reaction times of approx. 34 min. For processes at 10 °C, reaction times of 10 - 32 min with molar Fe-cat contents of $6.0 \cdot 10^{-3}$ - $3.0 \cdot 10^{-2}$ were obtained. Total conversions increased slightly from 89% for the highest catalyst content to 97% at the lowest component ratio. The molar masses were almost independent of the Fe-cat proportion ($M_n \approx 55000 \text{ g mol}^{-1}$, PDI 2.5 - 2.9) and 57% higher than in the reactions at 70 °C. The average particle sizes were in the range of 119 - 164 nm. The dependence of the total reaction time on Fe-cat proportions can be described for the processes at 70 °C as well as at 10 °C following natural exponential functions (R^2 0.996 - 0.997). Polymerization near the freezing point of the emulsion (-1.5 °C) showed that a total conversion of 90% in a reaction time of 25 min is achieved with a molar proportion of the catalyst of $3.0 \cdot 10^{-2}$. When using the peroxide NaPS, the polymerisation rates were drastically increased. Even under mild conditions (30 °C) and low molar Fe-cat proportions of $1.2 \cdot 10^{-4}$ - $1.2 \cdot 10^{-5}$, total yields of 98% and half live times of 14 min were determined.

The results of polymerization experiments show that the use of the redox initiator AsAc/TBHP/Fe-cat with variation of the Fe-cat proportions allows the variable adjustment of reaction rates of emulsion copolymerisations over the entire temperature range from -1.5 °C - 70 °C achieving high conversions. Since at constant temperature both the molar mass distribution and particle size of the latices are independent of the reaction rate, the use of redox initiators enables the factors space-time yield and product properties to be decoupled under the reaction conditions mentioned above, thus providing a further degree of freedom in process design. Based on the results of this work, it is possible to design formulations for different processes at variable residence times and temperatures by specifically adjusting the component ratios of the redox initiators. One example is the first successful implementation of redox initiated, continuous emulsion copolymerization of the monomer systems vinyl acetate/Versa[®] 10 and styrene/butyl acrylate in 3D-printed, air-cooled tubular reactors with low residence times of 5 - 15 min by suitable adjustment of the catalyst amount in the redox initiator system AsAc/TBHP/Fe-cat.^[7]

3. Einleitung und Problemstellung

Radikalisch initiierte Emulsionspolymerisationsprozesse gehören zu den wichtigsten Herstellungsverfahren wasserbasierter Latices in der Polymerindustrie. Sie werden üblicherweise bei Reaktionstemperaturen von 75 °C - 90 °C durchgeführt, um hohe Produktionsraten zu gewährleisten, ohne dabei den Siedepunkt des Wassers zu erreichen.^[2] In diesem Temperaturbereich ist die Radikalerzeugungsrate thermischer Initiatoren ausreichend, um hohe Umsätze in moderaten Verweilzeiten zu erreichen. In Hinsicht auf die Einstellung temperaturabhängiger Polymereigenschaften ist eine Prozessführung bei niedrigeren Temperaturen von hohem Interesse. Im Gegensatz zu thermischen Initiatoren bieten Redoxinitiatoren nicht nur einen ausreichend hohen Radikalfluss bei niedrigen Temperaturen, sondern darüber hinaus auch die Möglichkeit, die Reaktionskinetik sowohl durch die Wahl der Komponenten, als auch die Einstellung der jeweiligen molaren Einsatzverhältnisse zu steuern. Hierdurch können wichtige Optimierungsziele wie die Steigerung der Produktqualität und der Raum-Zeitausbeute erreicht werden.

Redoxinitiatoren, die Eisenionen als Katalysator, L-Ascorbinsäure (AsAc) als Reduktionsmittel und eine Peroxidkomponente enthalten, sind für zahlreiche Herstellungsverfahren bereits etabliert.^{[3]-[6]} Das Design maßgeschneiderter Redoxinitiatoren für eine große Bandbreite von Stoffsystemen und Prozessen erfordert exakte Kenntnisse zur Radikalerzeugung, welche sich aus Informationen zur Kinetik der Einzelkomponenten ableiten lässt. Obwohl die Betrachtung von Interaktionen zwischen AsAc, Nebengruppenmetallkationen und Peroxiden aufgrund ihrer physiologischen Relevanz schon Gegenstand zahlreicher pharmazeutischer Untersuchungen und in der Lebensmittelforschung waren, gibt es keine Publikationen mit dem Fokus auf Polymerisationsprozessen.

Ein Ziel dieser Arbeit bestand daher in der Quantifizierung der Einflüsse der Komponentenanteile und der Temperatur auf die Zerfallsraten der Komponenten AsAc, der Peroxide sowie eisenbasierter katalytischer Zwischenstufen in Abwesenheit von Monomeren in wässrigen Lösungen. Um die genannten Einflüsse differenziert zu ermitteln und außerdem einen breiten Konzentrationsbereich (0.2 mmol L^{-1} - 0.4 mol L^{-1}) abzudecken, sollte eine Kombination aus UV-VIS-, RAMAN- und ESR-Spektroskopie zum Einsatz kommen.

Auf der Basis temperaturabhängiger Betrachtungen von AsAc-Zerfallsprozessen mittels UV-VIS-Spektroskopie sollten die ARRHENIUS-Parameter in Abhängigkeit von den Komponentenanteilen ermittelt und eine Datengrundlage für die Modellierung von AsAc-Zerfallsraten

erzeugt werden. Aufgrund der hohen Komplexität des AsAc-Zerfalls und der Abhängigkeit der Reaktionsordnung von den Bedingungen wie z.B. der Temperatur, dem pH-Wert und den molaren Einsatzverhältnissen der Komponenten, bestand eine Herausforderung in der Ermittlung und Validierung eines geeigneten kinetischen Modells für die vergleichende Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten.

Mittels RAMAN-Spektroskopie sollten AsAc- und Peroxid-Zerfallsprozesse simultan betrachtet und so vertiefende Einblicke in die Reaktionsmechanismen erhalten werden. Insbesondere waren die Bestimmung des Verhältnisses der individuellen Zerfallsraten der Komponenten und deren Gesamtumsätze in Abhängigkeit von den Komponentenanteilen von Interesse.

Reaktionen von Redoxinitiatoren führen über paramagnetische Zwischenprodukte. Außer der Radikalbildung beim Bruch peroxidischer O-O-Bindungen können AsAc-Zerfallsreaktionen über radikalische Intermediate wie z.B. das Ascorbylradikal verlaufen.^[9] Darüber hinaus ist die Bildung reaktiver Nebengruppenmetallkomplexe während der Reaktionen anzunehmen. Aufgrund der Kurzlebigkeit der genannten Spezies sollte zunächst ermittelt werden, ob ESR-Spektroskopie als analytische Methode bei prozessrelevanten Temperaturen zu deren Identifizierung geeignet ist. Ein ergänzendes Ziel bestand in der Ermittlung der Reaktionskinetik detektierter Spezies.

Ein folgerichtiger Schritt nach der Bestimmung der Initiatorkinetik besteht in der Anwendung der gewonnenen Erkenntnisse für die Umsetzung von Polymerisationsprozessen. Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Polymerisationsraten der Emulsionscopolymerisation von Vinylacetat und Versa[®] 10 in einem breiten Temperaturbereich (10 °C - 70 °C) durch gezielte Variation des Katalysatoranteils bei einem Screening im *Batch*-Verfahren kontrolliert und Auswirkungen auf den Umsatz und die Produkteigenschaften (Molmasse und Partikelgröße) untersucht werden. Dabei sollte eine Kombination der analytischen Methoden Kalorimetrie und RAMAN-Spektroskopie zum Einsatz kommen, die neben der vergleichenden *inline*-Verfolgung der Umsatzgeschwindigkeiten auch die Bestimmung sicherheitstechnisch relevanter Daten erlaubt.

Anwendungsbezogen bestand ein Ziel im Erreichen hoher Umsätze bei kurzen bis mittleren Verweilzeiten (5 - 30 min) bei niedrigeren Temperaturen ≤ 30 °C. Auf Grundlage der kinetischen Daten sollte die Umsetzung kontinuierlicher Emulsionspolymerisationsprozesse in luftgekühlten, 3D-gedruckten Reaktoren bei niedrigen Verweilzeiten durch den Einsatz hierfür maßgeschneiderter Redoxinitiatoren ermöglicht werden.

4. Stand des Wissens

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf Reaktionen von Redoxinitiator-Komponenten in wässrigen Lösungen ohne den weiteren Zusatz von Monomeren oder Additiven. Daher wird in den folgenden Abschnitten (4.1 - 4.4) das Hauptaugenmerk auf diese und auf die eingesetzten spektroskopischen Methoden gelegt. Auf Kenntnisse zu Emulsionspolymerisationsprozessen wird in diesem Abschnitt verkürzt in Form von Verweisen eingegangen.

Grundlegende theoretische Betrachtungen zu Emulsionspolymerisationen in frühen Arbeiten von HARKINS (1947), sowie SMITH & EWART (1948) führten zu den ersten allgemein anerkannten Modellen und kinetischen Beschreibungen von Emulsionspolymerisationsprozessen.^{[6],[7]} Die aus diesen sowie späteren Publikationen hervorgegangenen Theorien, wie z.B. die Unterteilung der Polymerisationsprozesse in die drei Phasen Teilchenbildung, Teilchenwachstum und Monomerverarmung sind noch heutzutage anerkannt. In einem Review von NOMURA (2005) sind neben einer Zusammenfassung der wichtigsten theoretischen Aspekte auch die Einflüsse unterschiedlicher Initiatoren auf die Initiierungsloki sowie Polymerisationskinetik beschrieben.^[12] Eine kompakte Analyse von THICKETT & GILBERT (2007) mit dem Fokus auf die Kinetik von Radikal Ein- und Austrittsprozessen sowie Partikelbildungsmechanismen, nimmt Bezug auf die fundamentalen Reaktionen aller Polymerisationsprozesse: Initiierung, Kettenfortpflanzung, Transfer und Abbruch.^[13] In einer Publikation von CHERN (2008) wird außer der detaillierten Beschreibung der zuvor genannten Aspekte durch Relationen zu den sich daraus ableitenden Latexseigenschaften auch ein Augenmerk auf den Anwendungsbezug gelegt.^[14]

Im Zusammenhang zu den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Polymerisationskinetik sind redoxinitiierte, PVA-stabilisierte Emulsionscopolymerisationsprozesse von Vinylacetat (VAc) und Versa[®] 10 von besonderem Interesse. Dieses Monomersystem findet aufgrund der Ähnlichkeit der Reaktivitäten von Versa[®] 10 und Ethylen als Modellsystem Anwendung. Es wurde hinsichtlich der Einstellungen von Prozessparametern und Variationen der Rezepturen für Batch-, Semibatch- und für kontinuierliche Verfahren in zahlreichen Arbeiten untersucht.^{[5], [6], [15]–[17]} Unter den angegebenen Veröffentlichungen ist die Arbeit von NÖRNBERG (2015) wesentlich, da zur Initiierung ein Redoxinitiator aus AsAc, TBHP und Fe(III) eingesetzt wurde. Es wurde gezeigt, dass Variationen des AsAc-Gehaltes im Redoxinitiator AsAc/TBHP/Fe-kat zur Optimierung einer kontinuierlichen Reaktionsführung in einem gerührten Rohrreaktor beitragen, da durch Verringerungen des AsAc-Anteils im Verhältnis zu

TBHP und dem Fe(III)-Katalysator der Polymerisationsverlauf erheblich beschleunigt werden konnte.^[16] Darüber hinaus wurden Dispersionen mit einem Festkörper-Massenanteil von über 50% hergestellt und die Eignung des Reaktorkonzepts und der verwendeten Rezepturen für den großtechnischen Einsatz gezeigt. Zwar behandeln die dargestellten Arbeiten eine große Bandbreite von Verfahren und Reaktionsbedingungen, jedoch lassen sie keine Rückschlüsse zu Prozessen bei Raumtemperatur und zur Übertragbarkeit auf unterschiedliche Verfahren zu.

4.1. Bisher untersuchte Aspekte AsAc/Fe-kat-basierter Redoxinitiatorsysteme

Die Radikalerzeugungsrate in Redoxinitiatorsystemen ist abhängig von den Reaktionen dreier Komponenten: einem Peroxid, einem Eisenkatalysator und einem Reduktionsmittel. Da der Fokus in dieser Arbeit auf dem Redoxinitiator bestehend aus L-Ascorbinsäure (AsAc), *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) und Eisenionen liegt, erfolgt die Beschreibung der Reaktionen anhand dieser Komponenten. Ein vereinfachtes Reaktionsschema ist in **Abb. 1** dargestellt. Radikale werden durch die Reaktion des Peroxids mit Fe²⁺ unter Bruch der peroxidischen O-O-Bindung sowie Oxidation des Eisenkatalysators gebildet. Anschließend erfolgt die Regenerierung des Katalysators durch die Reaktion von AsAc mit Fe³⁺ unter Rückbildung von Fe²⁺.

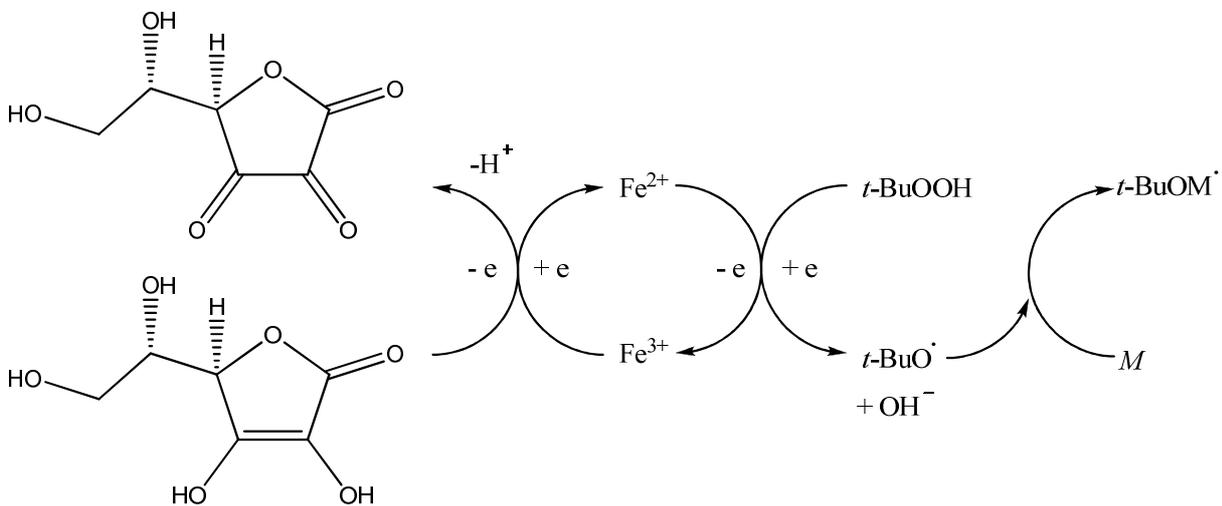


Abb. 1 Formales Reaktionsschema des Redoxinitiatorsystems AsAc/TBHP/Fe-kat.

Neben einer geringen Induktionszeit liegen die Vorteile des dargestellten Redoxinitiators in der Einsetzbarkeit innerhalb einer breiten Temperaturspanne und der hohen Flexibilität hinsichtlich der Radikalerzeugungsrate, welche durch Variierung der molaren Einsatzverhältnisse der Komponenten beeinflusst werden kann.^[16] Das Zusammenspiel der Komponenten AsAc

und TBHP in Gegenwart von Nebengruppenmetallkationen ist in der Literatur bis auf erste kinetische Untersuchungen in den Arbeiten von MELCHIN (2011) und SCHROETER (2014) nicht dokumentiert.^{[11],[14]} Daher ist ungeklärt, inwiefern das in **Abb. 1** gezeigte Schema die ablaufenden Prozesse tatsächlich korrekt beschreibt. Dass die Komplexität der Reaktionen von AsAc in Gegenwart von Nebengruppenmetallkationen und Peroxiden deutlich höher ist, als in **Abb. 1** dargestellt, wird im Folgenden anhand zweier Beispiele verdeutlicht. BUETTNER & JURKIEWICZ (1996) beschreiben im Artikel „*Catalytic Metals, Ascorbate and Free Radicals: Combinations to Avoid*“ die Reaktivitäten von Nebengruppenmetallkationen sowie Ascorbationen in Gegenwart von Peroxiden: So können bereits Spuren von Nebengruppenmetallen in Gegenwart sowohl metallkatalysierte Haber-Weiss-Reaktionen (Superoxid-gesteuerte Fenton-Reaktionen) initiieren, als auch zur Oxidation von AsAc beitragen.^[19] AsAc verhält sich in diesem Zusammenhang ambivalent: So dient AsAc auf der einen Seite als Antioxidans und Radikalfänger in freien, radikalvermittelten oxidativen Prozessen und erhöht andererseits, als reduzierendes Agens, die prooxidative Wirkung von Nebengruppenmetallkationen. Eingeordnet in eine Reihe von Antioxidantien wird diese Ambivalenz von AsAc nach PORTER (1993) wie folgt beschrieben: „*Of all paradoxical compounds, ascorbic acid probably tops the list. It is truly a two-headed Janus, a Dr. Jekyll - Mr. Hyde, an oxymoron of antioxidants*“.^[20] Generell überwiegt bei niedrigen AsAc-Anteilen im Verhältnis zum Katalysator der prooxidative Effekt^[19], was eine mögliche Erklärung für die Erhöhung von Polymerisationsraten bei der Absenkung des molaren AsAc-Anteils bezüglich TBHP von 1 auf 0.5 in der Arbeit von NÖRNBERG darstellt.^[16] Eine Übersicht über weitere Einflussfaktoren auf die Radikalerzeugungsrate AsAc/Fe-Ionen basierter Redoxinitiatorsysteme ist in **Abb. 2** dargestellt.

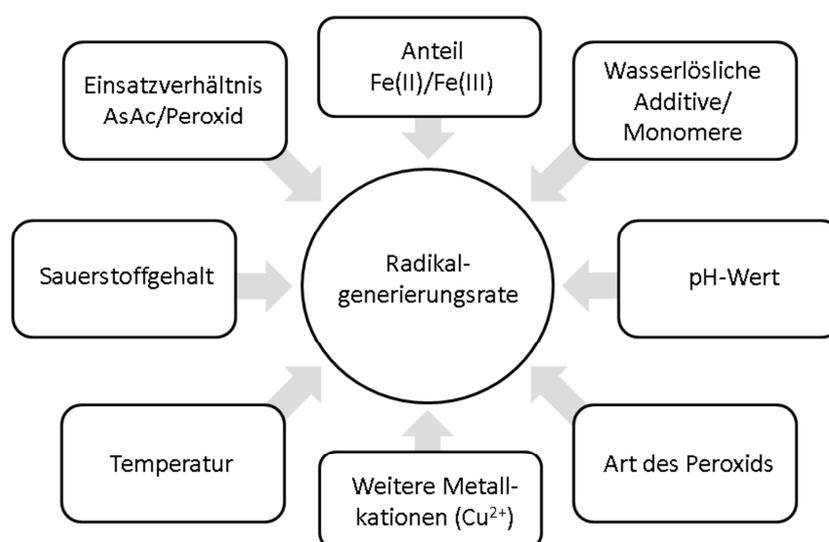


Abb. 2 Wichtige Einflussgrößen auf die Radikalerzeugungsrate AsAc/Fe-Ionen basierter Redoxinitiatoren.

Erste kinetische Untersuchungen des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe-kat bestätigen eine Erhöhung der Abbaurrate von AsAc in Gegenwart von gelöstem Sauerstoff, höheren Temperaturen (**Abb. 3**), höheren Peroxidanteilen und die im Vergleich zu Fe-Ionen höhere katalytische Wirkung von Cu-Ionen.^{[15], [18]} Sie lassen jedoch hinsichtlich mechanistischer Betrachtungen sowie der Bildung von Abbauprodukten keine Rückschlüsse zu.

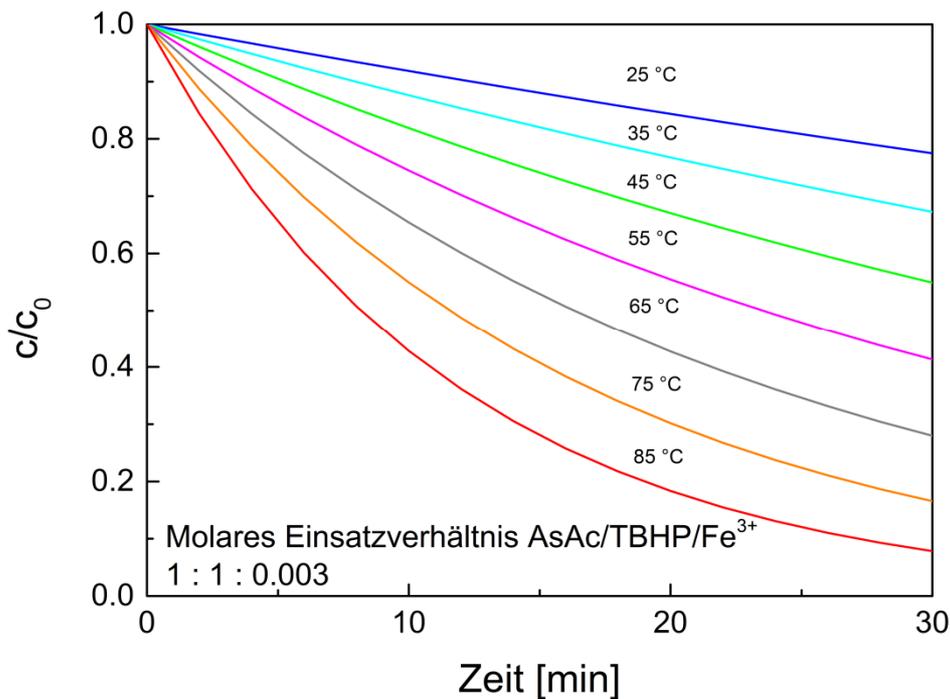


Abb. 3 Temperaturabhängigkeit des AsAc-Zerfalls im Redoxinitiatorsystem AsAc/TBHP/Fe-kat im anaeroben Milieu.^[18] Molare Einsatzverhältnisse beziehen sich auf die Komponenten AsAc und TBHP.

Auch wenn es folgerichtig erscheint von der AsAc-Zerfallsrate auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Peroxide und somit auf die Radikalerzeugungsrate zu schließen, wurden die Verhältnisse der Komponentenzersfallsraten bislang nicht direkt ermittelt: Daher lassen Betrachtungen der AsAc-Zerfallsrate nur indirekte Schlüsse hinsichtlich des Radikalflusses zu. Aufgrund der hohen Komplexität der Systeme werden die Interaktionen der Komponenten in wässrigen Lösungen im Folgenden in Bezug auf AsAc und unterteilt in Einzelschritte diskutiert.

4.2. Reaktionen von Ascorbinsäure in wässrigen Lösungen

Die Eigenschaften und Reaktionen von Ascorbinsäure (AsAc) in wässrigen Lösungen im pH-Wertebereich von 3 - 4 sind für die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse von fundamentaler Bedeutung. Sie werden daher im Folgenden detailliert, sowie pH-Wert bezogen betrachtet. Ascorbinsäure weist einen Schmelzpunkt von 193 °C auf. Die Löslichkeit in reinem Wasser ist hoch (330 g L⁻¹ bei 25 °C). Strukturell ist AsAc ein saurer Zucker, ein γ -Lacton, sowie ein Endiol.^[21] Die Acidität der Ascorbinsäure basiert auf der Reaktivität der Endiolgruppe an den Positionen 3 und 4 (**Abb. 4**).

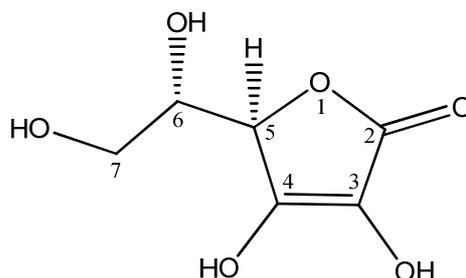


Abb. 4 Strukturformel von *L*-Ascorbinsäure. Die an den Positionen 3 und 4 befindlichen OH-Gruppen reagieren in wässrigen Lösungen sauer und sind für die Acidität verantwortlich.

In wässrigen Lösungen liegt Ascorbinsäure gewöhnlich in Form verschiedener Spezies vor (**Abb. 5**), welche sich über empfindliche Gleichgewichtssysteme ausbilden. Welche Spezies dominant vorliegt, ist abhängig von äußeren Gegebenheiten wie pH-Wert, Konzentration, Temperatur und der Anwesenheit von Oxidationsmitteln, wie z.B. Sauerstoff. Die Einstellung des in **Abb. 5** gezeigten Gleichgewichtssystems ist in zahlreichen Publikationen dokumentiert.^{[9], [22]–[24]} Eine aktuelle, ausführliche Beschreibung unter der Angabe der Reduktionspotentiale einzelner Reaktionen bezüglich des in dieser Arbeit relevanten pH-Bereichs (pH \approx 3.7) bieten BRADSHAW *et. al.* (2011).^[9] Demnach führt der Verlust des ersten Protons an Position vier mit einem pKa-Wert von 4.25 zunächst zur Bildung des Ascorbatanions. Die Hydroxylgruppe an Position 3 reagiert mit einem pKa-Wert von 11.8 nur schwach sauer. Die Bildung des Dianions ist unter den sauren Bedingungen der in dieser Arbeit untersuchten Redoxinitiatoren daher nicht favorisiert. Bei pH = 3.0 liegen ca. 95% der Ascorbinsäure in der ungeladenen Form vor, bei pH = 3.5 sind es 85%. Das Ascorbatmonoanion ist Ausgangspunkt für zahlreiche Oxidationsprozesse von Ascorbinsäure. Es kann unter Abgabe eines Elektrons zum protonierten Ascorbylradikal (AsAc[•]) weiterreagieren, welches aufgrund des ausgedehnten π -Systems über drei Carbonylgruppen resonanzstabilisiert ist. Nach BUETTNER und JURKIEWIEZ reagiert das Ascorbylradikal stark sauer (pKa = -0.86) und liegt daher im pH-Bereich

von 3 - 4 dominant in Form des Monodehydroascorbatradikals ($\text{AsAc}^{\cdot-}$) vor.^[25] Unter der Abgabe eines Elektrons kann dieses zur Dehydroascorbinsäure (DAsAc) weiterreagieren. Ausgehend von Dehydroascorbinsäure erfolgen weitere, komplexe Abbauprozesse, auf welche in Abschnitt 4.2.1 eingegangen wird. Nach PASTORE *et. al.* liegt Dehydroascorbinsäure in sauerstoffhaltigen, sauren (pH 2) Lösungen dominant in Form der hydratisierten bicyclischen Hemiketalform vor.^[26] Die Hydratisierung der Dehydroascorbinsäure an den Positionen 3 und 4 führt zum Dihydrat, welches einen pKa-Wert von ≈ 9 aufweist und daher aufgrund der in dieser Arbeit herrschenden Bedingungen nicht dominant gebildet wird.

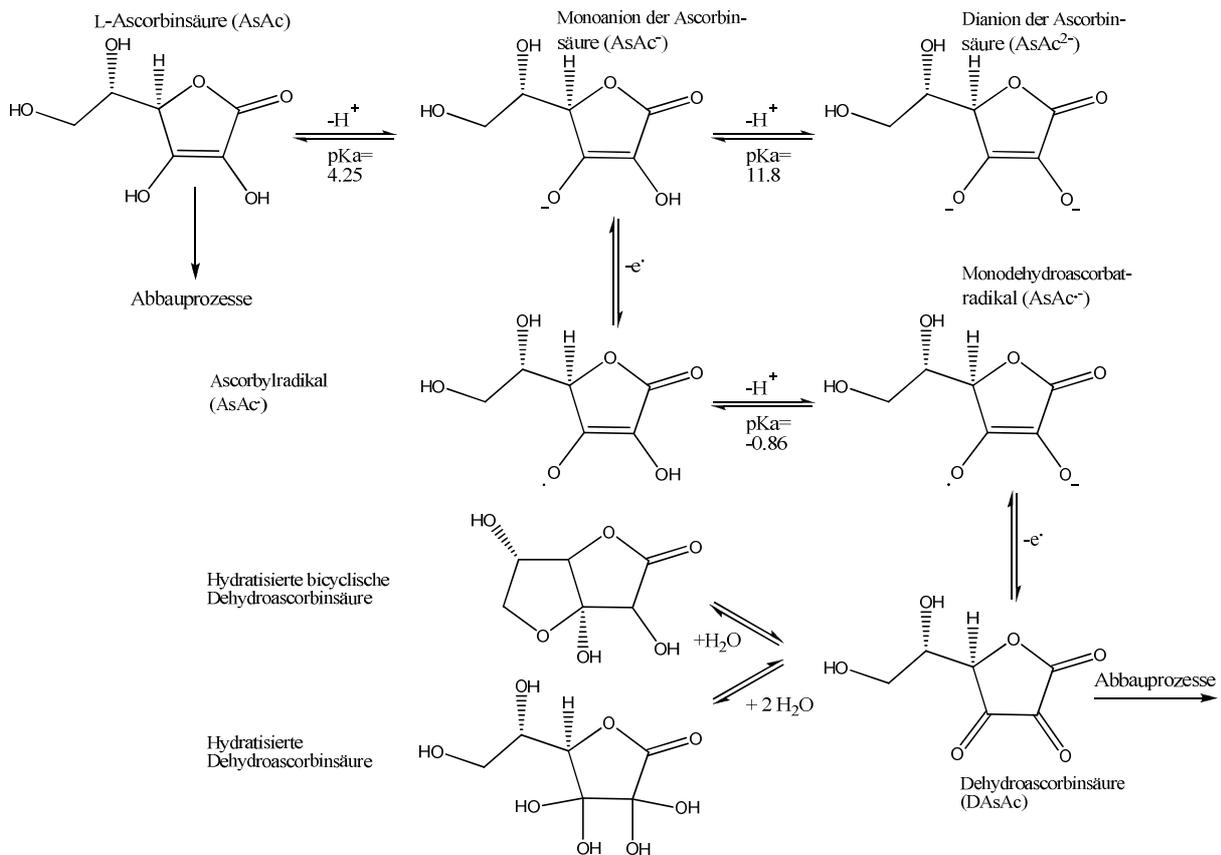


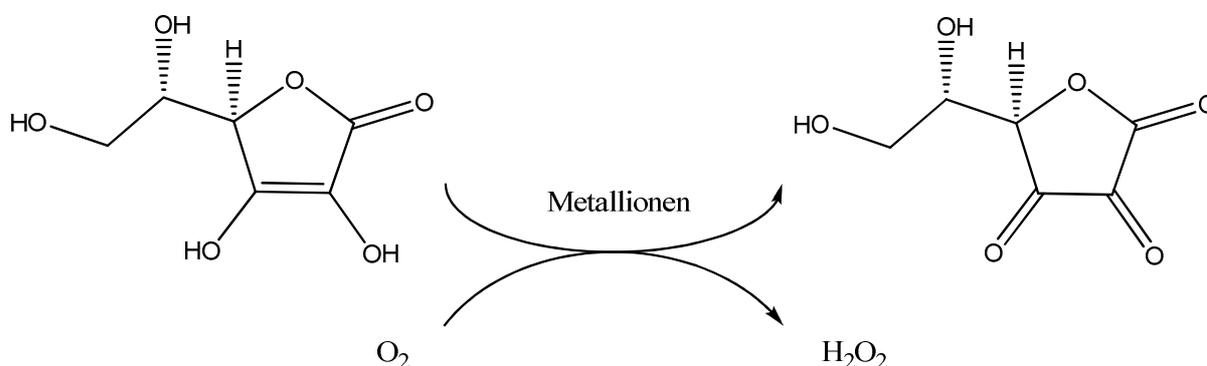
Abb. 5 Gleichgewichtsreaktionen unterschiedlicher AsAc-Spezies in wässrigen Medien.^[9]

Außer dem pH-Wert ist die Anwesenheit von Sauerstoff ein weiterer wichtiger Faktor bezüglich der Bildung von Dehydroascorbinsäure. Nach DANILEWICZ ist die Oxidationsrate von Ascorbinsäure im pH-Bereich von 2.5 - 5.0 proportional zur Sauerstoffkonzentration.^[27] Eine Beschreibung der formalen Reduktionspotentiale bei pH 3.5 bietet Einblicke auf wahrscheinliche Reaktionen von Sauerstoff mit einigen der in **Abb. 5** gezeigten Ascorbinsäurederivaten (**Tab. 1**). Aufgrund des niedrigen formalen Reduktionspotentials des Ascorbatanions ist die Oxidation durch Sauerstoff oder andere Oxidationsmittel thermodynamisch begünstigt.

Tab. 1 Formale Reduktionspotentiale von Ascorbinsäurederivaten sowie molekularem Sauerstoff ($pH = 3.5$).^[27]

Reaktion	E° [V]
$AsAc^{\cdot-} + e^- + H^+ \longrightarrow AsAc^-$	+ 0.55
$DAsAc + e^- \longrightarrow AsAc^{\cdot-}$	- 0.17
$DAsAc + 2e^- + H^+ \longrightarrow AsAc^-$	+ 0.19
$O_2 + e^- + H^+ \longrightarrow HO_2$	- 0.09
$O_2 + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow H_2O_2$	+0.57

Bezüglich der jeweiligen Zwei-Elektronen Reduktionspotentiale weist die Reaktion zwischen Sauerstoff und dem Ascorbatanion einen positiven Wert von + 0.38 V auf. Obwohl die Reaktion zwischen Sauerstoff und Ascorbinsäure somit thermodynamisch begünstigt ist, ist sie Spinverboten und daher kinetisch nicht favorisiert.^[19] Durch Interaktion mit Nebenmetallionen kann dieses Spinverbot jedoch umgangen werden und die Reaktion über alternative Routen unter der Ausbildung von Wasserstoffperoxid stattfinden (**Abb. 6**).^[9]

**Abb. 6** Metallionenkatalysierte, direkte Oxidation von AsAc unter Ausbildung von Wasserstoffperoxid.^[9]

4.2.1. Abbauprozesse von Ascorbinsäure

Aufgrund der hohen Relevanz von Ascorbinsäure als Vitamin und Antioxidans in biologischen Systemen, existieren in der pharmazeutischen Literatur und der Lebensmittelforschung zahlreiche Veröffentlichungen zu Abbauprozessen von Ascorbinsäure und der Produktbildung.^{[9], [22]–[24], [26], [28]–[30]} Ausgehend von Ascorbinsäure oder Dehydroascorbinsäure unterliegt diese komplexen Umwandlungsreaktionen, bei denen abhängig von den Reaktionsbedingungen wie pH-Wert, Temperatur, Sauerstoffkonzentration, Anwesenheit von Metallionen,

etc. zahlreiche Intermediate und Abbauprodukte gebildet werden können. Diese fungieren wiederum als Oxidanzien, Reduktiva oder Radikalfänger und sind somit sowohl hinsichtlich der Kinetik in Redoxinitiatoren selber, als auch bezüglich radikalischer Polymerisationsprozesse von hoher Relevanz. Eine aus Literaturdaten zusammengestellte Übersicht zeigt schematisch die heutzutage allgemein akzeptierten Abbauewege, sowie die wichtigsten Abbauprodukte und einige Intermediate (**Abb. 7**).^[9]

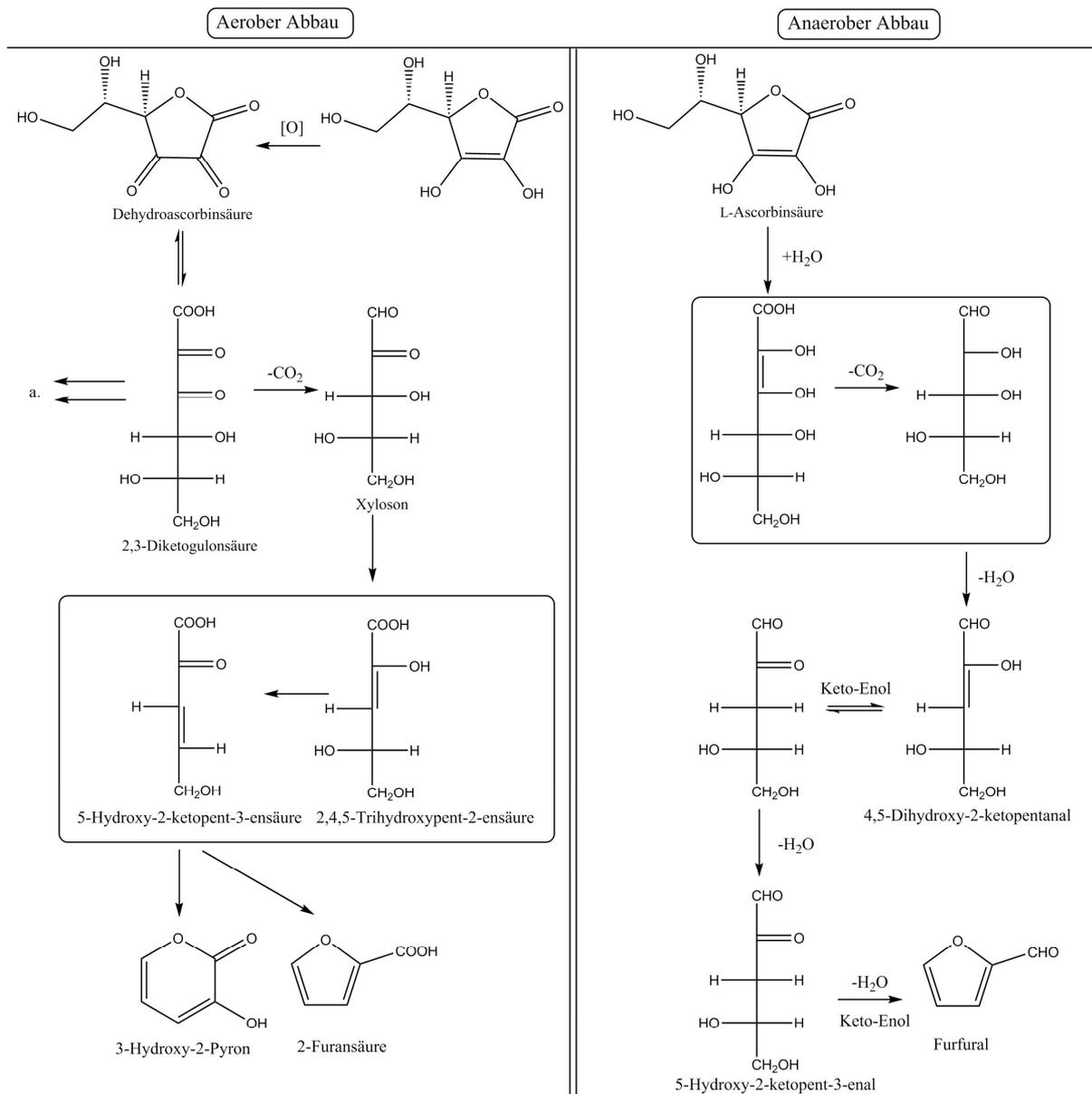


Abb. 7 Übersicht über zwei Zerfallswege von L-Ascorbinsäure in wässrigen Lösungen.^[9] Die eingezeichneten Strukturen wurden nicht direkt nachgewiesen, sondern werden auf Grundlage ähnlicher Studien postuliert. Unter a. ist eine Vielzahl weiterer Abbauprodukte zusammengefasst.

Grundsätzlich wird zwischen einem „aeroben“ und einem „anaeroben“ Ascorbinsäureabbau unterschieden. Diese Bezeichnungen sind jedoch irreführend, da der „aerobe“ Abbau auch in Abwesenheit von Sauerstoff stattfinden kann. Umgekehrt ist der Ausschluss von Sauerstoff

nicht zwingendermaßen notwendig, damit der anaerobe Abbauweg beschriftet werden kann^[31] Bezüglich der Produkte sind die Bildungen von 2-Furansäure, 3-Hydroxy-2-Pyron (3H2PO) als Hauptabbauprodukte des aeroben, sowie Furfural als Hauptabbauprodukt des anaeroben Abbauweges übereinstimmend in vielen Fällen dokumentiert und spezifisch für die gezeigten Mechanismen.^{[22], [24], [28], [29], [32], [33], [34]} Da beide Abbaurouten die Bildung von einem Anteil CO₂ pro AsAc-Molekül beinhalten, ist die Betrachtung der CO₂-Bildung nicht geeignet, um Rückschlüsse auf den Abbaumechanismus zu ziehen. Sowohl auf die Abbaumechanismen, als auch auf die Einflüsse zur Bildung unterschiedlicher Produkte wird in den folgenden Abschnitten gesondert eingegangen.

4.2.2. Anaerober Abbau von Ascorbinsäure

Der anaerobe Abbau verläuft vorzugsweise unter sauren Bedingungen unter Abwesenheit von Sauerstoff, oder in Anwesenheit von Sauerstoff ohne Metallkatalyse ab.^[23] Der allgemein formulierte anaerobe Abbaumechanismus von L-Ascorbinsäure (**Abb. 7**, rechts) zu Furfural geschieht ohne Oxidationsschritte zunächst mittels Ringöffnung und Hydratisierung des Eduktes. Die Folgeschritte finden über die Decarboxylierung der Zwischenprodukte, die säurekatalysierte Dehydratisierung und erneute Cyclisierung statt. Die Geschwindigkeit des anaeroben Abbaus ist sowohl Temperatur- als auch pH-Wert-abhängig. Eine Zusammenstellung von Zerfallskonstanten erster Ordnung aus Literaturdaten, welche einen breiten Temperaturbereich (10 °C - 98 °C) abdeckt, verdeutlicht den breiten Bereich der ermittelten Zerfallskonstanten in Abhängigkeit der Temperatur, des pH-Wertes und weiterer Faktoren ($k = 4.0 \cdot 10^{-3} - 1.0 \text{ min}^{-1}$, **Tab. 2**). Die Zerfallskonstanten nach SCHROETER wurden unter den gleichen Reaktionsbedingungen und präparativen Vorgehen wie in dieser Arbeit ermittelt, so dass eine direkte Vergleichbarkeit gegeben ist.^[18] Für die Interpretation der weiteren Literaturdaten und einen Vergleich, sind die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen und Analysemethoden miteinzubeziehen.

So sind die nach MELCHIN bestimmten Zerfallskonstanten ca. um den Faktor zehn größer, als die in der Arbeit von SCHROETER ermittelten. Dieser Effekt ist wahrscheinlich Unterschieden der Reaktionsbedingungen zuzuschreiben: Nur in der Arbeit von SCHROETER sind durch die Verwendung von Argon als Schutzgas, der Ausschluss von Restsauerstoffgehaltern und die Vermeidung der Anreicherung von Sauerstoff in der Reaktionslösung bei Langzeitmessungen sichergestellt. Die nach FINHOLT *et al.* angegebenen Konstanten wurden aus Daten zur Oxalatabhängigkeit des Zerfalls in bidestilliertem, entgastem Wasser unter Stickstoffatmosphäre in Abwesenheit von Puffer extrapoliert und reihen sich in Größenordnung der nach SCHROETER

ermittelten Temperaturabhängigkeit des Zerfalls bei pH = 3.7 ein.^[22] Die Untersuchungen von KARHAN *et. al.*, JOHNSON *et. al.*, sowie SMOOT & NAGY stehen repräsentativ für zahlreiche Untersuchungen an Frucht- und Gemüsesäften.^{[28], [35], [36]}

Tab. 2 Literaturdaten zur Temperaturabhängigkeit des anaeroben Ascorbinsäurezerfalls in wässrigen Lösungen.

$k \cdot 10^3$ [min ⁻¹]	T [°C]	pH	Fehler · 10 ³ [min ⁻¹]	Literatur
0.141	33	3.70	0.07	SCHROETER ^[18]
0.311	44	3.70	0.07	SCHROETER ^[18]
0.295	56	3.70	0.09	SCHROETER ^[18]
3.4	55	3.70	0.08	MELCHIN ^[15]
4.1	70	3.70	0.15	MELCHIN ^[15]
0.31	96	4.10	-	FINHOLT ^[22]
0.35	96	3.70	-	FINHOLT ^[22]
7.62	70	3.85	-	KARHAN <i>et. al.</i> ^[36]
8.75	80	3.85	-	KARHAN <i>et. al.</i> ^[36]
11.98	90	3.85	-	KARHAN <i>et. al.</i> ^[36]
13.13	95	3.85	-	KARHAN <i>et. al.</i> ^[36]
0.043	70	3.5 - 3.6	-	JOHNSON <i>et. al.</i> ^[35]
0.234	82	3.5 - 3.6	-	JOHNSON <i>et. al.</i> ^[35]
0.547	91	3.5 - 3.6	-	JOHNSON <i>et. al.</i> ^[35]
1.030	98	3.5 - 3.6	-	JOHNSON <i>et. al.</i> ^[35]
0.004	10	3.5 - 3.6	-	SMOOT & NAGY ^[28]
0.011	20	3.5 - 3.6	-	SMOOT & NAGY ^[28]
0.026	30	3.5 - 3.6	-	SMOOT & NAGY ^[28]
0.080	40	3.5 - 3.6	-	SMOOT & NAGY ^[28]
0.206	50	3.5 - 3.6	-	SMOOT & NAGY ^[28]

Bezüglich der Größenordnung stechen die nach KARHAN *et. al.* ermittelten Daten hervor: In diesem Fall wurde der Ascorbinsäurezerfall in wässrigen Hagebuttenextraktlösungen betrach-

tet. Dementsprechend enthielten die Lösungen weitere Bestandteile, die eine Erhöhung der Abbaugeschwindigkeit bewirken konnten. Außerdem wurde für die Bestimmung des Gesamtzerfalls eine HPLC-Methode eingesetzt, für welche eine Aufbereitung des Analyts in Gegenwart von u.a. Metaphosphorsäure sowie Diethyldithiocarbamat erfolgte.^[36] Obwohl in allen genannten Dokumentationen eine Kinetik erster Ordnung für die Beschreibung der anaeroben Zerfallsprozesse herangezogen wurde, herrschen bezüglich der Anpassungsgüte an die Messdaten deutliche Unterschiede. Hohe Anpassungen an die experimentellen Daten sind für das Modell erster Ordnung in den Arbeiten von SCHROETER (R^2 0.989 – 0.999), FINHOLT *et. al.*, JOHNSON *et. al.*, sowie KARHAN *et. al.* (R^2 0.918 – 0.992) dokumentiert. SMOOT & NAGY ermittelten bei einem Vergleich der Auswertungen nach nullter und erster Ordnung deutlich bessere Anpassungen für die Auswertung nach nullter Ordnung (R^2 0.95 – 1.00). Dieses Ergebnis wird mit Restsauerstoffanteilen im verwendeten Saft sowie dem Kopfraum des Gaschromatographen erklärt, durch die es zu Beginn der Reaktion bis zum Verbrauch des Sauerstoffs zu einem schnelleren Ascorbinsäureabbau kam. Insgesamt resultierte eine schlechte Anpassung des Modells erster Ordnung an die Messdaten (R^2 0.52 – 0.71).^[28] Da während des weiteren Abbauprozesses konstante Konzentrationen von DAsAc und Diketogulonsäure detektiert wurden, schließen die Autoren auf einen anaeroben Abbauprozess für den restlichen Verlauf der Reaktion, sowie einen nur geringen Einfluss von Sauerstoff auf die Gesamtzerfallsgeschwindigkeit. JOHNSON *et. al.* schlossen die Anwesenheit von Restsauerstoff durch die Behandlung der Proben mit Stickstoff in einem sehr ähnlichen System vor den Zerfallsmessungen mit Stickstoff aus und dokumentierten für den gesamten Reaktionsverlauf eine gute Anpassung nach erster Ordnung.^[35] Dieses Ergebnis zeigt die hohe Sensibilität der Reaktionskinetik gegen geringe Mengen an Sauerstoff. Weitere Literaturdaten belegen die zuvor genannten Einflüsse von Sauerstoff auf die Abbaukinetik und rücken den Einfluss der molaren Verhältnisse zwischen Sauerstoff und Ascorbinsäure in den Fokus: So wird eine Kinetik erster Ordnung für den aeroben Abbau nach SINGH *et. al.* sowie LIN und AGALLOCO bei einem hohen Sauerstoffüberschuss und für den anaeroben Abbau bei komplettem Ausschluss von Sauerstoff beobachtet.^{[34], [35]} Für limitierte Sauerstoffkonzentrationen im Bereich äquimolarer Mengen von Ascorbinsäure und Sauerstoff protokollieren ROBERTSON und SAMANIEGO eine Ascorbinsäure-Zerfallskinetik zweiter Ordnung, bzw. die Abhängigkeit der Reaktionsordnung vom Einsatzverhältnis der Komponenten.^[39]

Zusammengefasst zeigen die Literaturdaten, dass sich für den rein anaeroben Zerfall ohne weitere Einflüsse von Oxidationsmitteln der AsAc-Zerfall mit einer Kinetik erster Ordnung beschreiben lässt. Eine Auftragung der in **Tab. 2** zusammengefassten Zerfallskonstanten in

einem ARRHENIUS-Diagramm lässt eine Berechnung der Geschwindigkeit des anaeroben Ascorbinsäurezerfalls in einem breiten Temperaturbereich zu (**Abb. 8**). Dabei sind die ARRHENIUS-Parameter nach JOHNSON *et. al.* unabhängig vom Feststoffanteil.^[35]

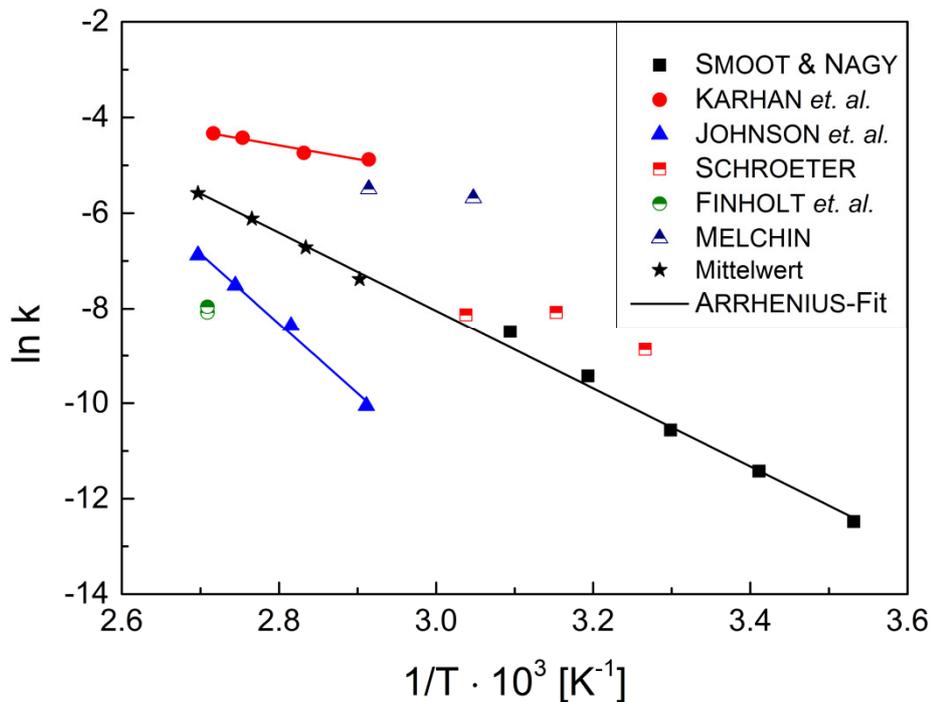


Abb. 8 Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten des anaeroben Ascorbinsäurezerfalls aus verschiedenen Literaturquellen in einem ARRHENIUS-Diagramm.^{[15], [18], [22], [28], [35], [36]} Neben der Linearisierung dreier Messreihen^{[28], [35], [36]} wurden Mittelwerte aus den Daten von JOHNSON *et. al.*, sowie KARHAN *et. al.* gebildet und eine mit den Daten nach SMOOT & NAGY kombinierte Anpassung über den gesamten Temperaturbereich durchgeführt.

Die nach SMOOT & NAGY ermittelten Zerfallskonstanten im Temperaturbereich von 10 °C - 50 °C stehen mit den Werten von SCHROETER in guter Übereinstimmung. Da die bei hohen Temperaturen ermittelten Konstanten sowie ARRHENIUS-Parameter eine breite Streuung aufweisen, wurde für die Beschreibung des gesamten Temperaturbereichs nach ARRHENIUS sowohl eine Mittelung der Messdaten, als auch eine lineare Regression der Mittelwerte inklusive der Konstanten nach SMOOT & NAGY durchgeführt. Die erhaltene gemittelte Anpassung deckt mit hoher Korrelation (R^2 0.997) den Temperaturbereich von 10 °C - 98 °C ab. Es ergibt sich für den anaeroben Ascorbinsäurezerfall eine Aktivierungsenergie von 67.7 kJ mol^{-1} mit einem Frequenzfaktor von $\ln(A_0) = 16.38$. Hieraus berechnet sich eine Referenzgeschwindigkeitskonstante bei 55 °C (k_{ref}) von $2.15 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ für den anaeroben AsAc-Zerfall. Ein Vergleich mit dem in der Arbeit von SCHROETER gemessenen Wert des anaeroben

AsAc-Zerfalls bei 54 °C ($k = 2.09 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$)^[18] zeigt, dass eine hohe Übereinstimmung der Zerfallskonstanten herrscht ($\Delta k = 6.0 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$).

Einen mechanistischen Ansatz für die Beschreibung der Gesamtkinetik des anaeroben Ascorbinsäureabbaus bieten FINHOLT *et. al.* auf Grundlage ausführlicher kinetischer Untersuchungen in Abhängigkeit des pH-Wertes.^[22] Die ermittelten Zusammenhänge lassen auf die Anteile der unterschiedlichen Ascorbinsäurespezies schließen und erklären die Beschreibung des Gesamtzerfallsprozesses nach dem Modell erster Ordnung unter der Formulierung eines Komplexes zwischen Ascorbinsäure und dem Monoanion der Ascorbinsäure. Auf Grundlage eines pH-abhängigen Profils der Gesamtzerfallsgeschwindigkeit schlagen FINHOLT *et. al.* vor, dass diese sich aus einem Kollektiv von sechs separaten Reaktionen zusammensetzt.

Tab. 3 Übersicht über die von FINHOLT *et. al.* postulierten Reaktionsschritte und zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten beim anaeroben Ascorbinsäurezerfall.^[22] Intermediate werden nicht weiter spezifiziert, sondern unter dem Begriff „Produkt“ zusammengefasst. Dabei steht $\text{AsAc} \cdot \text{AsAc}^-$ für einen Komplex aus Ascorbinsäure sowie deren Monoanion.

Reaktion	Konstante	Wert	Einheit
$\text{AsAc} + \text{H}^+ \xrightarrow{k_1} \text{Produkt}$	k_1	$3.80 \cdot 10^{-1}$	h^{-1}
$\text{AsAc} \xrightarrow{k_2} \text{Produkt}$	k_2	$0.89 \cdot 10^{-2}$	h^{-1}
$\text{AsAc} \cdot \text{AsAc}^- \xrightarrow{k_3} \text{Produkt}$	k_3	$3.05 \cdot 10^{-2}$	h^{-1}
$\text{AsAc} + \text{AsAc}^- \xrightarrow{k_4} \text{Produkt}$	k_4	$3.44 \cdot 10^{-2}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
$\text{AsAc}^- \xrightarrow{k_5} \text{Produkt}$	k_5	$5.00 \cdot 10^{-3}$	h^{-1}
$\text{AsAc}^{2-} \xrightarrow{k_6} \text{Produkt}$	k_6	$1.21 \cdot 10^{-2}$	h^{-1}

Die Gesamtgeschwindigkeit setzt sich aus der Summe der Einzelgeschwindigkeiten zusammen (Gl. 2.1):

$$-\frac{d[\text{AsAc}_T]}{dt} = k_1[\text{AsAc}][\text{H}^+] + k_2[\text{AsAc}] + k_3[\text{AsAc} \cdot \text{AsAc}^-] + k_4[\text{AsAc}^-][\text{AsAc}] + k_5[\text{AsAc}^-] + k_6[\text{AsAc}^{2-}] \quad (4.1)$$

Nach Definition der Ausdrücke

$$ka_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{AsAc}^-]}{[\text{AsAc}]} \quad (4.2)$$

und

$$k_{a_2} = \frac{[H^+][AsAc^{2-}]}{[AsAc^-]} \quad (4.3)$$

ergibt sich die Gesamtzerfallsgeschwindigkeit nach Vereinfachungs- und Umformungsschritten zu:

$$k = \frac{(k_2+k_3)[H^+]^2 + k_5k_1[H^+] + k_6k_1k_2}{[H^+]^2 + k_1[H^+] + k_1k_2} + \frac{k_4k_1[H^+]^3 AsAc_T}{([H^+]^2 + k_1[H^+] + k_1k_2)^2} \quad (4.4)$$

Nach FINHOLT *et. al.* herrscht eine gute Übereinstimmung der experimentell ermittelten Zerfallsgeschwindigkeiten zu denen aus den Gleichungen (4.1) und (4.4) berechneten. Dies bietet jedoch noch keinen Beweis für die Korrektheit der in **Tab. 3** aufgeführten sechs Reaktionsgleichungen. Aus kinetischer Sicht bietet das gezeigte Reaktionsschema unter Annahme der Bildung eines Ascorbinsäure/Ascorbat-Komplexes eine mögliche Erklärung für die experimentell ermittelte Zerfallskinetik erster Ordnung.

4.2.3. Aerober (oxidativer) Abbau von Ascorbinsäure

Der aerobe Abbau von AsAc (**Abb. 7**, links) findet bevorzugt unter basischen Bedingungen ($\text{pH} > 7$) und in Anwesenheit von Sauerstoff in Verbindung mit Nebengruppenmetallkatalysatoren statt.^{[23], [29]} Der Abbauweg verläuft über Dehydroascorbinsäure als erste Zwischenstufe, deren Bildung bevorzugt in Anwesenheit von Sauerstoff, anderen Oxidationsmitteln und Nebengruppenmetallkationen wie Cu^{2+} oder Fe^{3+} stattfindet.

Die aus Dehydro-L-ascorbinsäure gebildete 2,3-Diketo-L-gulonsäure ist Ausgangspunkt für eine Vielzahl von Nebenprodukten des Abbaus (**Abb. 7**, a.), deren Bildung sowohl durch KROH *et. al.*, als auch in Veröffentlichungen von KURATA *et. al.* und CHEN *et. al.* beschrieben wurden.^{[23], [24], [31]} Unter anderem wurden Diacetyl, Glyoxal, Methylglyoxal, L-Threoson, 3-Deoxy-L-Threoson und L-Erythru-lose nachgewiesen. Der Hauptabbau von 2,3-Diketo-L-gulonsäure findet unter Decarboxylierung zu L-Xyloson statt, woraufhin dieses über Oxidation, Dehydrierung und/oder Keto-Enol-Tautomerieschritten zu den Endprodukten weiterreagiert. Hinsichtlich der Kinetik des Zerfalls im aeroben Milieu gibt es in der Literatur zahlreiche Arbeiten für die Betrachtung in Fruchtsäften mit Restsauerstoffgehalten. Nur in wenigen Fällen ist jedoch das Einsatzverhältnis zwischen Ascorbinsäure und Sauerstoff exakt dokumentiert, bzw. eine Sättigung der Reaktionslösung mit Sauerstoff während des Prozesses sichergestellt, so dass in den meisten Arbeiten nicht gewährleistet ist, dass der rein aerobe Zerfall betrachtet wird. In Gegenwart von Sauerstoff laufen beide Zerfallsprozesse parallel ab und die Gesamtzerfallsgeschwindigkeit lässt sich mit nachfolgender Formel beschreiben:^[40]

$$k_{\text{gesamt}} = k_{\text{aerob}} + k_{\text{anaerob}} \quad (4.5)$$

mit k_{aerob} = Geschwindigkeitskonstante des aeroben Zerfalls, k_{anaerob} = Geschwindigkeitskonstante des anaeroben Zerfalls, k_{gesamt} = Gesamtzerfallsgeschwindigkeit.

Da außer dem Einsatzverhältnis von AsAc und Sauerstoff auch die katalytische Wirkung minimaler Anteile von Metallionen im Zusammenspiel mit Sauerstoff hinsichtlich der AsAc-Zerfallsgeschwindigkeit sowie der Kinetik einen großen Einfluss hat^{[9], [41]}, werden im Folgenden nur Arbeiten herangezogen, bei denen sowohl die Anwesenheit von Metallionen aufgrund der Methodik ausgeschlossen werden kann, sowie die Sauerstoffkonzentration dokumentiert ist. ZHAN *et. al.* betrachteten den aeroben Ascorbinsäurezerfall in hochkonzentrierten wässrigen Lösungen (0.62 mol L^{-1}) bei $\text{pH} = 6.8$ in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes nach dem Einbringen der Reaktionslösungen in eine kalorimetrische Bombe unter isothermen Reaktionsbedingungen in Abwesenheit von Metallionen.^[40] Ein eventuell störender Einfluss

von Verunreinigungen oder Nebenbestandteilen wird dabei durch die hohen Konzentrationen der Reaktanden minimiert. Die Gesamtkinetik der Reaktion lässt sich nach ZHAN *et. al.* im hohen Konzentrationsbereich sowohl für den aeroben, als auch den anaeroben Zerfall mit sehr guter Anpassungen (R^2 0.999) nach nullter Ordnung beschreiben. Dabei steigt die Zerfallsgeschwindigkeit linear (R^2 0.988 – 0.999) mit dem Sauerstoffanteil (**Abb. 9**).

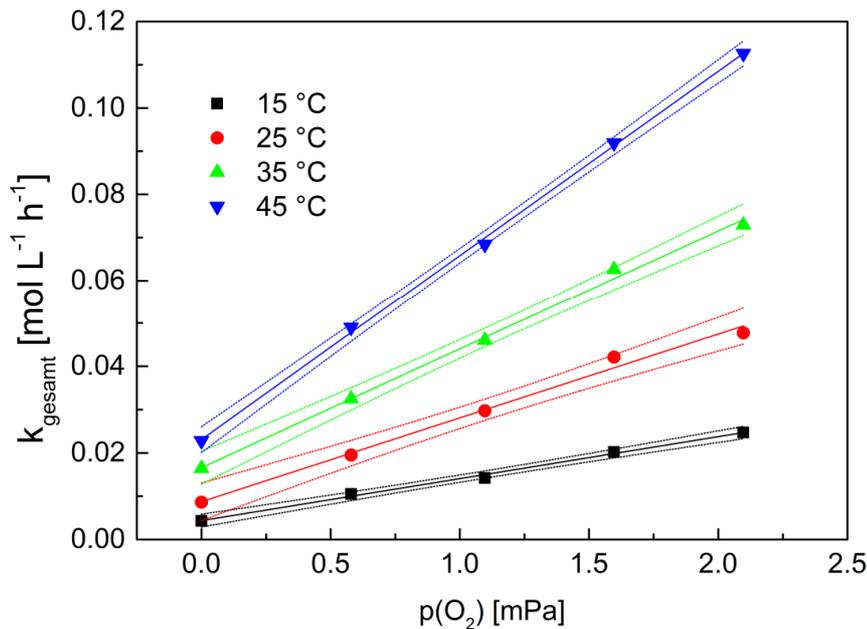


Abb. 9 Abhängigkeit des Ascorbinsäurezerfalls vom Sauerstoffpartialdruck sowie der Temperatur, $\text{pH} = 6.8$, $c_{0, \text{AsAc}} = 0.62 \text{ mol l}^{-1}$.^[40]

Aufgrund dieses Zusammenhanges zwischen $p(\text{O}_2)$ und k_{gesamt} lässt sich für k_{aerob} ein Proportionalitätsfaktor B formulieren.

$$k_{\text{aerob}} = B \cdot p(\text{O}_2) \quad (4.6)$$

Hierbei entspricht B den Steigungen der in **Abb. 9** gezeigten jeweiligen Anpassungen. Da B auch Temperaturabhängig ist, lässt sich ein der ARRHENIUS-Gleichung ähnlicher Zusammenhang formulieren:

$$B = A_{\text{aerob}} \cdot e^{\left(-\frac{E_{\text{a,aerob}}}{RT}\right)} \quad (4.7)$$

Somit kann k_{aerob} ausgedrückt werden als:

$$k_{\text{aerob}} = A_{\text{aerob}} \cdot e^{\left(-\frac{E_{\text{a,aerob}}}{RT}\right)} \cdot p(\text{O}_2) \quad (4.8)$$

Sowohl für die logarithmische Auftragung von k_{anaerob} als auch B gegen $1/T$ werden lineare Zusammenhänge erhalten, aus deren Steigung die Aktivierungsenergien sowie präexponentiellen Faktoren der Zerfälle berechnet werden können (**Abb. 10**).

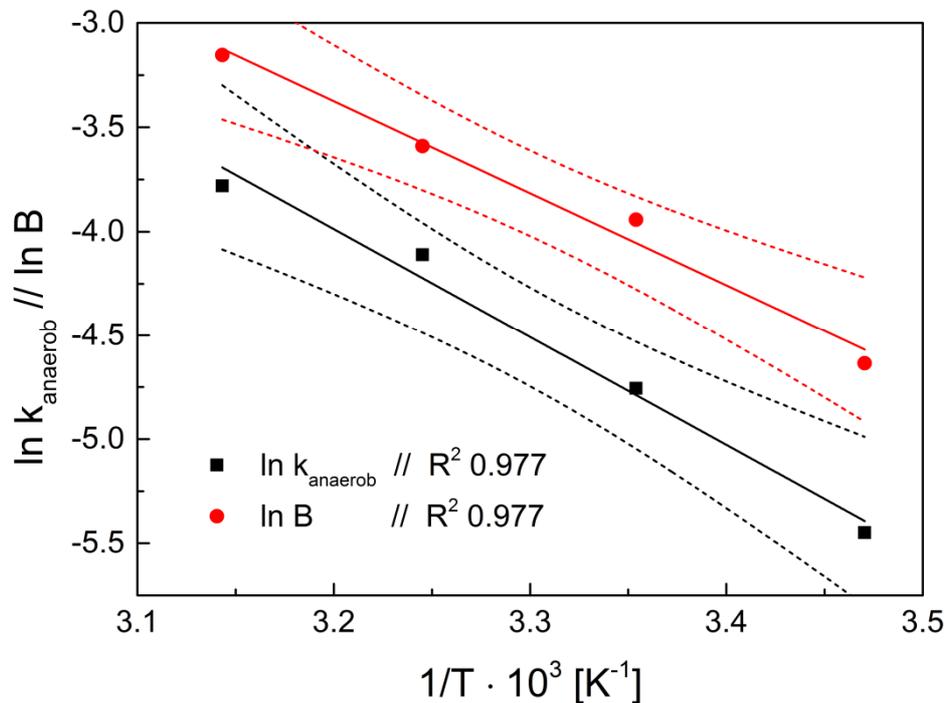


Abb. 10 *ARRHENIUS-Auftragung des anaeroben und aeroben ($p(\text{O}_2) = 2.097 \text{ mPa}$) AsAc-Zerfalls.*

Demnach ist die Aktivierungsenergie des aeroben Zerfalls bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p(\text{O}_2) = 2.097 \text{ mPa}$ leicht niedriger als die des anaeroben (**Tab. 4**). Aus dem direkten Vergleich der aus den *ARRHENIUS*-Parametern berechneten Referenzgeschwindigkeitskonstanten k_{ref} wird deutlich, dass im Falle parallel ablaufender Abbauprozesse der aerobe Zerfallsprozess schneller stattfinden wird.

Tab. 4 *ARRHENIUS-Parameter sowie Referenzzerfallskonstanten k_{ref} bei $55 \text{ }^\circ\text{C}$ des aeroben und anaeroben Ascorbinsäurezerfalls im hohen Konzentrationsbereich.*^[40]

Zerfall	$\ln(A_0)$	E_A [kJ mol ⁻¹]	k_{ref} [mol L ⁻¹ h ⁻¹]
aerob	10.75	36.70	0.044
anaerob	12.60	43.10	0.025

Darüber hinaus ist ein Vergleich der Ergebnisse von *SHI et. al.* mit kinetischen Untersuchungen anaerober AsAc-Zerfallsprozesse in verdünnten Lösungen (vergl. Abschn. 4.2.2) sowohl aufgrund der hohen Unterschiede bezüglich der Konzentrationen als auch des pH-Wertes

nicht sinnvoll. Untersuchungen in einem niedrigeren Konzentrationsbereich ($c_{\text{AsAc}} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$) von HSIEH und HARRIS zur pH-Abhängigkeit des aeroben AsAc-Zerfalls ($\text{pH} = 3 - 5$) wurden bei äquimolaren Startkonzentrationen der Komponenten AsAc und O_2 durchgeführt.^[42] Dabei wurden bei der Reaktion zwischen AsAc und O_2 ca. 1 Mol AsAc pro Mol Sauerstoff umgesetzt. Die Reaktionskinetik folgte der zweiten Ordnung der Form:

$$-d[\text{O}]/dt = k [\text{AsAc}] [\text{O}] \quad (4.9)$$

mit $[\text{AsAc}]$ = Konzentration gelöster Ascorbinsäure, $[\text{O}]$ = Konzentration des gelösten Sauerstoff, t = Zeit und k = Zerfallskonstante.

Die Auswertungen des Zerfalls nach pseudo-erster Ordnung (R^2 0.985 – 0.999) sowie die Berechnung der ARRHENIUS-Parameter ergibt für den aeroben Ascorbinsäurezerfall eine starke pH-Wert-Abhängigkeit (**Tab. 5**).

Tab. 5 ARRHENIUS-Parameter sowie Referenzzerfallskonstanten k_{ref} bei 55 °C des aeroben AsAc-Zerfalls im niedrigen Konzentrationsbereich bei zwei verschiedenen pH-Werten.^[42]

pH	$\ln(A_0)$	E_A [kJ mol ⁻¹]	k_{ref} [min ⁻¹]
3.0	19.18	58.46	0.110
4.3	27.63	85.57	0.024

Ein Vergleich der in (**Tab. 5**) aufgeführten Konstanten des aeroben Zerfalls mit der von SCHROETER ermittelten Zerfallsrate des anaeroben AsAc-Zerfalls bei 56 °C und $\text{pH} = 3.7$ (**Tab. 2**) zeigt eine Erhöhung der Zerfallsgeschwindigkeit um Faktoren von ca. 80 – 370 bei der Anwesenheit äquimolarer Mengen gelösten Sauerstoffs. Da die Messungen von HSIEH und HARRIS jedoch in einem sehr schmalen Temperaturintervall (26.5 °C - 33.0 °C) durchgeführt wurden, kann der Fehler bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstante auf Grundlage der ARRHENIUS-Parameter bei 55 °C bereits erheblich sein, so dass quantitative Aussagen auf dieser Grundlage zweifelhaft sind. Davon abgesehen wird durch den Vergleich deutlich, dass im Falle parallel ablaufender Prozesse der anaerobe Zerfallsprozess vernachlässigbar gering im Vergleich zum aeroben ist. Diese These wird durch Ergebnisse von KHAN und MARTELL unterstützt, die für niedrige Sauerstoffpartialdrücke $< 0.04 \text{ mPas}$ in wässrigen AsAc-Lösungen ($\text{pH} = 2.0 - 5.5$) keinen nennenswerten Zerfall feststellten, während für höhere Sauerstoffkonzentrationen eine zum Sauerstoffpartialdruck direkt proportionale Zerfallsgeschwindigkeit ermittelt wurde.^[43] Darüber hinaus ist eine lineare Abhängigkeit der AsAc-Oxidationsrate vom Anteil des AsAc-Monoanions dokumentiert, bei dem der Anteil der voll-

protonierten AsAc-Form am oxidativ induzierten Gesamtzerfallsprozess gleich null ist. Aus kinetischer Sicht stimmen die Arbeiten von KHAN und MARTELL sowie HSIEH und HARRIS in ihrer Beschreibung der aeroben AsAc-Zerfallskinetik nach zweiter Ordnung sowie pseudoerster Ordnung bei ausreichend hohen Sauerstoffkonzentrationen überein. Als wichtiges Fazit der dargestellten Untersuchungen bleibt festzuhalten, dass unter gleichen Reaktionsbedingungen der durch Sauerstoff oxidativ induzierte AsAc-Zerfall deutlich schneller stattfindet, als der anaerobe.

4.2.4. Einflüsse auf die Produktbildung bei Ascorbinsäureabbauprozessen

YUAN und CHEN untersuchten den Ascorbinsäureabbau in reinen wässrigen Lösungen im pH-Bereich von 2 - 10 bei 100 °C sowohl im aeroben, als auch im anaeroben Milieu.^[24] Sie wiesen mittels HPLC Furfural als Hauptabbauprodukt unter sauren, anaeroben Bedingungen, sowie 3-Hydroxy-2-Pyron (3H2PO) und 2-Furansäure als Abbauprodukte unter sauren, aeroben Bedingungen nach. Hierbei zeigte eine Differenzierung nach pH-Werten, dass sowohl 2-Furansäure, als auch Furfural erst unterhalb eines pH Wertes von 4 gebildet werden, wobei ein dominanter Anstieg der Produktkonzentration erst im stark sauren Milieu beobachtet wurde ($\text{pH} < 2$) (**Abb. 11**). Bezüglich Furfural steht dieses Ergebnis in Übereinstimmung mit Arbeiten von BAUERNFEIND und PINKERT, sowie KROH *et al.*^{[23], [44]} Für die Komponente 3H2PO ist ein dominanter Anstieg der gebildeten Menge im pH-Bereich von 2 - 4 zu beobachten. Da die Versuche unter der Verwendung von monodestilliertem Wasser stattfanden, ist ein Einfluss geringer Konzentrationen Fe^{3+} oder Cu^{2+} auf den Abbaumechanismus nicht auszuschließen.

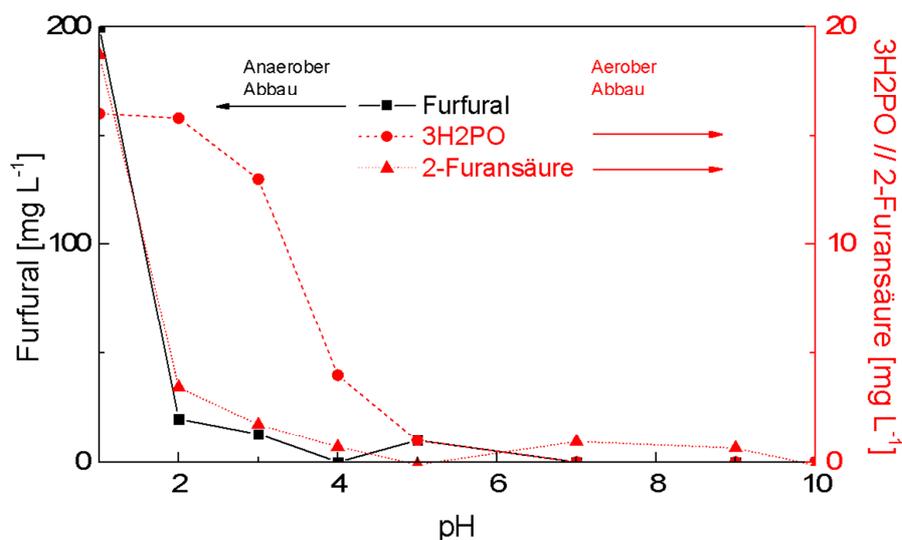


Abb. 11 Einfluss des pH-Wertes auf die Bildung wichtiger Produkte des AsAc-Abbaus (aerobes Milieu: 3H2PO und 2-Furansäure, anaerobes Milieu: Furfural).^[24]

Ergebnisse der Arbeiten von SHINODA *et. al.*, (Milieu: Orangensaft, 50 °C, pH 3.0), sowie HSU *et. al.* (Milieu: Wässrige und ethanolische AsAc-Lösungen, 25 °C - 45 °C, pH = 3.2) zeigen, dass sowohl 3H₂PO sowie 2-Furansäure als Hauptprodukte des Ascorbinsäureabbaus auch bei deutlich niedrigeren Temperaturen erhalten werden können.^{[29], [32]}

Für Temperaturen > 100 °C ist die Bildung einer Vielzahl weiterer Abbauprodukte dokumentiert. VERNIN *et. al.* separierten bei der Umsetzung von Ascorbinsäure bei 300 °C in Abwesenheit von Lösungsmitteln unter N₂-Atmosphäre 32 Produkte, von denen 20 identifiziert werden konnten.^[21] Neben α - β -ungesättigten Ketonen sowie Furanderivaten wurde als Hauptkomponente des anaeroben Abbaus ebenfalls Furfural mit einer Gesamtausbeute von 70% erhalten. Neben den Einflüssen des pH-Wertes und der Temperatur berichten SHINODA *et al.* über den Effekt von Radikalabfangsubstanzen auf den Abbaumechanismus.^[29] In Abwesenheit von Radikalfängern wurde 3H₂PO bevorzugt gebildet, was für eine Bevorzugung des oxidativen Abbaus in Gegenwart radikalischer Spezies spricht.

Die Ergebnisse zeigen, dass die in **Abb. 7** dargestellten Abbaumechanismen hauptsächlich für Temperaturen von 25 °C - 100 °C, sowie pH-Werte < 4 gelten und somit für die in dieser Arbeit bei den kinetischen Untersuchungen zu Ascorbinsäurezerfallsprozessen in Redoxinitiatorsystemen herrschenden Reaktionsbedingungen relevant sind.

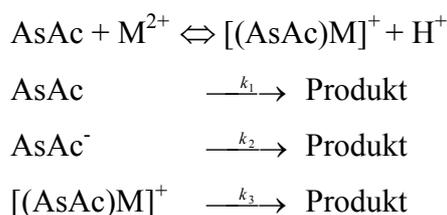
4.2.5. Abbau von Ascorbinsäure in Gegenwart von Metallionen

In Gegenwart von Übergangsmetallionen wird die Oxidation von L-Ascorbinsäure zu Dehydro-L-ascorbinsäure katalysiert. Erste Untersuchungen zur katalytischen Wirkung bivalenter Metallionen im anaeroben Milieu wurden von FINHOLT *et. al.* bei molaren Einsatzverhältnissen der Komponenten $M^{2+}/AsAc = 2 : 1$ durchgeführt.^[30] Die Geschwindigkeitskonstanten wurden dabei unter der Annahme eines AsAc-Abbaus pseudo-erster Ordnung berechnet. Ein Katalysemaximum wurde für pH-Werte von ca. 3.7 bis 4.0 gefunden. Der beschleunigende Einfluss in Gegenwart fünf verschiedener Metallionen bei pH 4 und 96 °C ist in **Tab. 6** exemplarisch dargestellt.

Tab. 6: Relative Beschleunigung der AsAc-Abbaugeschwindigkeit bei 96 °C und pH 4 in Gegenwart mehrwertiger Metallionen bezogen auf den reinen, anaeroben Abbau nach FINHOLT.^{[22], [30]}

Metallion	k [h ⁻¹ · 10 ²]	Beschleunigungsfaktor
Fe ²⁺	2.9	1.20
Co ²⁺	2.9	1.20
Mn ²⁺	2.9	1.20
Zn ²⁺	4.4	1.83
Pb ²⁺	9.0	3.75

Unter der Annahme der Bildung eines AsAc-Metallkomplexes und $[M^{2+}] \gg [AsAcM^+]$ postulieren FINHOLT *et. al.* ein erstes Reaktionsschema unter der Formulierung eines [Fe(AsAc)]-Komplexes:



Obwohl die experimentellen Ergebnisse nach FINHOLT *et. al.* auf die Bildung eines Metall-AsAc-Komplexes hindeuten, bieten sie keinen eindeutigen Nachweis für die Korrektheit des gezeigten Ansatzes. Reaktionen von Eisenionen in wässrigen Lösungen, insbesondere Eisen(III) sind dafür bekannt aufgrund der Interaktionen des Metallzentrums mit Molekülen des Lösungsmittels, oder lösungsmittelbasierter Liganden, äußerst komplex abzulaufen.^[45] Der detailliertere Wissensstand bezüglich der Ausbildung von Fe-AsAc-Komplexen in wässrigen

Lösungen bis zum Jahr 1992 wurde von DAVIES zusammengefasst und bietet die Grundlage der nachfolgenden Beschreibungen.^[46] Erste grundlegende mechanistische Ansätze zur Komplexbildung zwischen Eisenionen und AsAc, sowie die Quantifizierungen der Einflüsse des pH-Wertes, Sauerstoffpartialdruckes und Eisenionenkonzentrationen auf AsAc-Oxidationsprozesse sind in der Arbeit MARTELL und KHAN zusammengefasst.^[43] Die wichtigsten Ergebnisse bezüglich der Reaktionskinetik lauten:

- Der Oxidationsprozess in Gegenwart von Fe(III)-Ionen folgt einer Kinetik erster Ordnung.
- Im pH-Bereich von 1.5 - 3.9 variiert die AsAc-Zerfallsrate linear mit der Fe(III)-Ionenkonzentration (T = 25 °C).
- Die Geschwindigkeit des durch Fe(III)-Ionen induzierten Abbaus ist linear proportional zum Sauerstoffpartialdruck.
- Der katalytische Effekt des Fe(III)-Ions bezüglich AsAc⁻ ist deutlich höher als bezüglich AsAc.

Wird der letzte Punkt als Geschwindigkeitsgesetz formuliert, gilt:

$$-\frac{d[\text{AsAc}_T]}{dt} = k_1[\text{AsAc}][\text{Fe}^{3+}] + k_2[\text{AsAc}^-][\text{Fe}^{3+}] \quad (4.10)$$

mit $k_1 \ll k_2$. Die Reaktion zwischen Eisenionen und AsAc in Anwesenheit von Sauerstoff formulieren MARTELL und KHAN als „*inner sphere*“ Prozess unter Ausbildung eines Fe(III)-Chelatkomplexes (**Abb. 12, 2**) und der nachfolgenden Übertragung eines Elektrons vom Ascorbation zum Fe(III)-Zentrum unter Bildung eines Fe(III)-Radikal-Komplexes (**Abb. 12, 4**) und dem anschließenden Abbau zu Dehydroascorbinsäure (**Abb. 12, 5,6**).^[43] Die Bildung eines [Fe(AsAc)]-Komplexes als reaktive Zwischenstufe bei der Reaktion zwischen AsAc und Eisenionen ist ebenfalls in der Arbeit von LAWRENCE und ELLIS beschrieben: Die schnelle Bildung gefolgt von einem langsameren Abbau eines mittels UV-VIS-Spektroskopie detektierten Absorptionssignals im Bereich von 450 - 650 nm und einem Absorptionsmaximum bei 560 nm wurde als Reaktion eines Komplexes der Form $[\text{Fe}(\text{AsAc})]^{2+}$ interpretiert.^[47] Die spektroskopischen Daten stehen dabei in guter Übereinstimmung mit der eines bei der Reaktion von Fe(Cl₃) und AsAc erhaltenen blauen Komplexes bei hohen pH-Werten.^[48] Das in diesem Zusammenhang vorgestellte Reaktionsschema für die Bildung eines Mono-AsAc-Komplexes berücksichtigt nicht Interaktionen der Eisenionen mit den Molekülen des

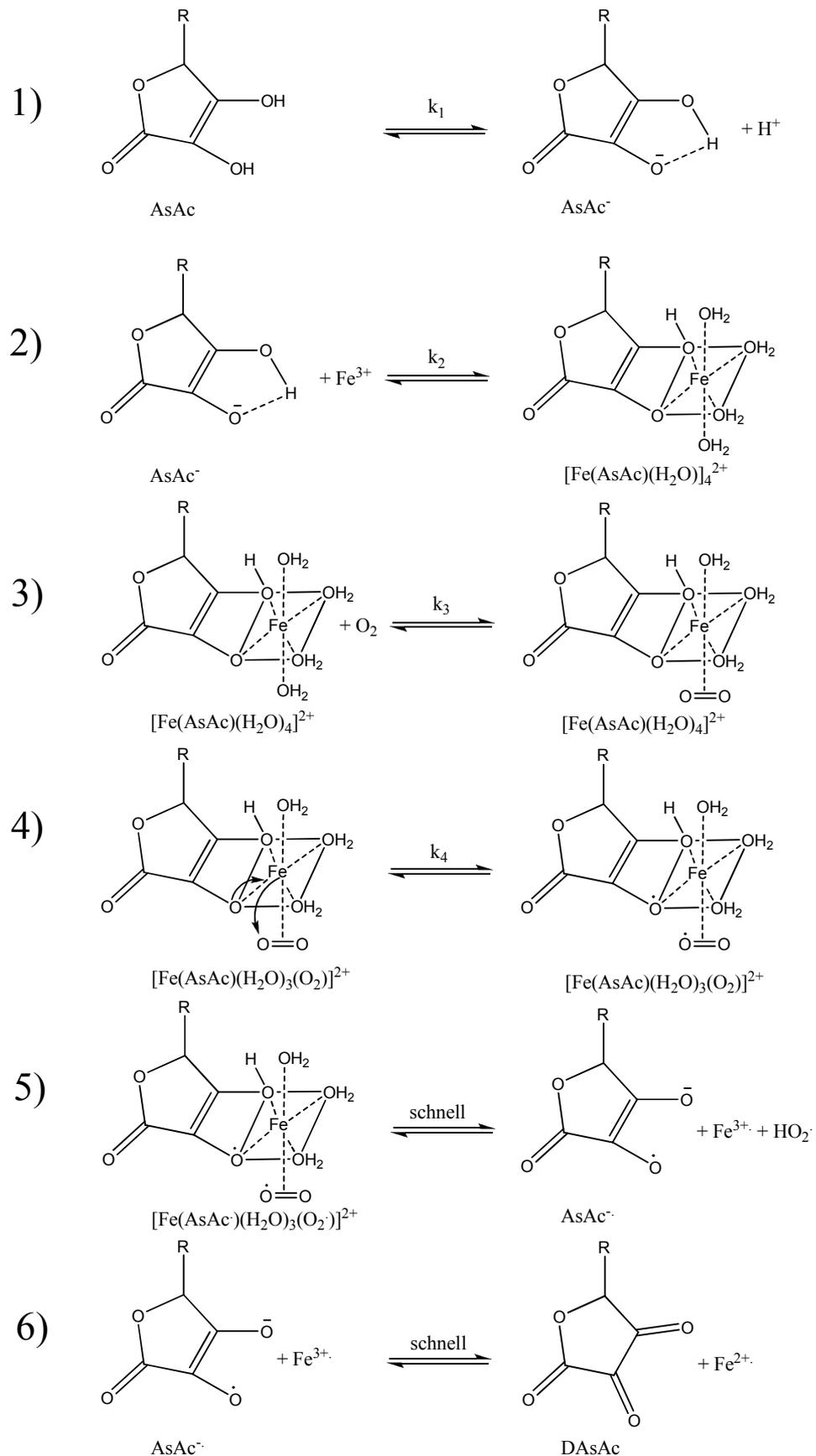


Abb. 12 Von KHAN und MARTELL vorgeschlagener Mechanismus der Reaktionen zwischen $AsAc^-$ und Fe^{3+} über einen reaktiven, radikalischen Fe- Komplex unter Bildung von Fe^{2+} und $DAsAc$.^[43]

Lösungsmittels, entspricht jedoch bezüglich der grundlegenden Reaktionsschritte dem in **Abb. 12** gezeigten Mechanismus. In wässrigen Lösungen liegt das Fe(III)-Ion in Form komplexer Gleichgewichte als Aquakomplex vor: Eine detaillierte Studie zu den Interaktionen zwischen dem mit Wasser koordinierten Fe(III)-Ion mit AsAc wurde von XU und JORDAN bei hohen Überschüssen von Metallionen bezüglich AsAc durchgeführt.^[49] Die Verfolgung des Absorptionsmaximums bei 560 nm zeigt analog der von LAWRENCE und ELLIS beschriebenen Kinetik die Unterteilung in zwei Phasen: Auf die schnelle Bildung des Signals ($t_{1/2} = 10 - 20$ ms, Phase I) folgt ein langsamerer Abbau ($t_{1/2} = 200$ ms, Phase 2). Die erste Phase der Reaktion wurde als Reaktion zwischen AsAc und dem Hexaaquakomplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ interpretiert, wobei eine ungewöhnlich hohe Geschwindigkeit für diese Reaktion ermittelt wurde. Die Frage nach der schnellen Reaktion zwischen AsAc^- und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ wird von nach XU und JORDAN mit der ungewöhnlich großen Distanz zwischen den Sauerstoffatomen an den Positionen 3 und 4 von AsAc erklärt (**Abb. 4**), welche eine simultane Annäherung an das Metallzentrum über verschiedene Flächen eines Oktaeders erleichtert und somit eine vorteilhafte Interaktion mit dem oktaedrischen $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Komplex in Form eines Vorstufenkomplexes eingehen können.^[49] Die Ausbildung eines Vorstufenkomplexes mit AsAc^- (aber nicht mit AsAc) würde nach MARTELL und KHAN die Abhängigkeit der Reaktion von der H^+ -Ionenkonzentration erklären.^[43] Für die langsamere Abbaureaktion wird eine Redoxreaktion vorgeschlagen, die dem in **Abb. 13** gezeigtem Schema folgt.

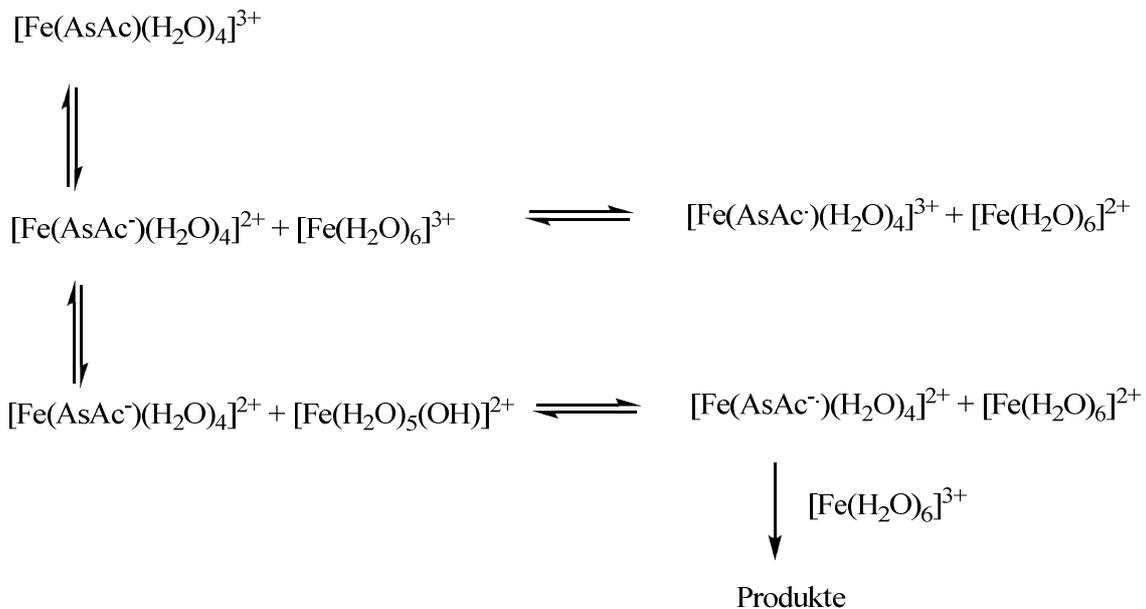


Abb. 13 Reaktionsschema für die nach XU und JORDAN ermittelte Reaktionskinetik für den langsameren Zerfall von Mono-Fe-AsAc-Aquakomplexen (Phase II).^[49]

Ergebnisse zur pH- sowie AsAc-Konzentrationsabhängigkeit von Fe-AsAc-Komplexbildungen und Zerfällen von KEYPOUR *et. al.* stehen in Übereinstimmung mit den zuvor ge-

nannten Beobachtungen: Demnach erfolgt bei niedrigen pH-Werten (ca. 2) nach der Mischung von FeCl_3 und AsAc schnell und dominant die Ausbildung intermediärer farbloser Komplexe zwischen Fe(III) und einem AsAc-Monoanion.^[50] Der Abbau des Fe(III)-AsAc-Monokomplexes verläuft über die Ausbildung eines blauen Fe(II)/AsAc⁻-Komplexes ($\lambda_{\text{max}} = 630 \text{ nm}$), welcher aufgrund des Austausches des Radikals mit einem Lösungsmittelmolekül sehr schnell abgebaut wird. Die Variierung des molaren AsAc/Fe(III) Einsatzverhältnisses (5 : 1 bis 40 : 1, pH = 2) resultiert dabei in einer Verschiebung des Absorptionsmaximums des Intermediates zu anderen Wellenlängen ($\lambda_{\text{max}} = 550 - 650 \text{ nm}$): Während bei niedrigen AsAc-Einsatzverhältnissen eher Absorptionsmaxima im Bereich von 650 nm gemessen wurden, wurden bei hohen AsAc-Konzentrationen Komplexe mit Absorptionsmaxima bei ca. 550 nm gebildet. KEYPOUR *et. al.* schlagen daher für hohe AsAc-Anteile im Vergleich zu Fe-Ionen einen alternativen Mechanismus unter der Bildung eines Di-AsAc-Fe-Komplexes vor (**Abb. 14**).

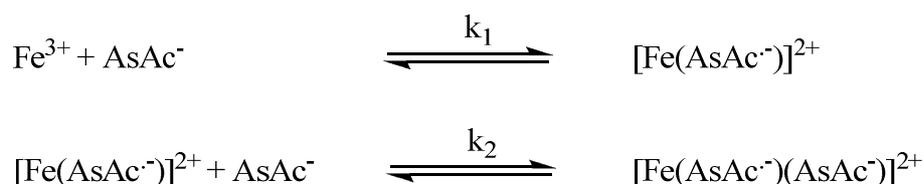


Abb. 14 Reaktionsschema für die Ausbildung von Bi-AsAc-Fe-Komplexen bei hohen Einsatzverhältnissen von AsAc zu Fe(III).^[50]

Demnach reagiert bei hohen AsAc-Konzentrationen ein weiteres AsAc-Monoanion mit dem zuvor schnell gebildeten radikalischen Fe(II)-AsAc-Komplex unter der Ausbildung eines Di-AsAc-Fe(II)-Komplexes, der sowohl ein Ascorbylradikal, als auch das AsAc-Monoanion enthält: Mittlere AsAc-Konzentrationen führen zu Mischungen aus beiden Komplexen. DFT-Rechnungen zur Struktur von Di-, sowie Tri-AsAc-Fe-Komplexen ergeben für beide Komplexe eine oktaedrische Koordination (**Abb. 15**).^[51] Dabei ist der im Vergleich beständigere Tri-AsAc-Fe-Komplex im Vergleich zu EDTA-koordiniertem Fe(III) um 388 kJ mol^{-1} instabiler.

Außer mechanistischen Betrachtungen bezüglich der Reaktionen zwischen AsAc und Eisenionen, ist hinsichtlich der Radikalerzeugungsrate in Redoxinitiatorsystemen insbesondere die AsAc-Abbaukinetik in Gegenwart von Eisenionen von Interesse. Quantitative Betrachtungen der Geschwindigkeiten des Fe^{3+} -Ionen induzierten aeroben Ascorbinsäurezerfalls wurden von MELCHIN mittels UV-VIS spektroskopischer Untersuchungen durchgeführt.^[15]

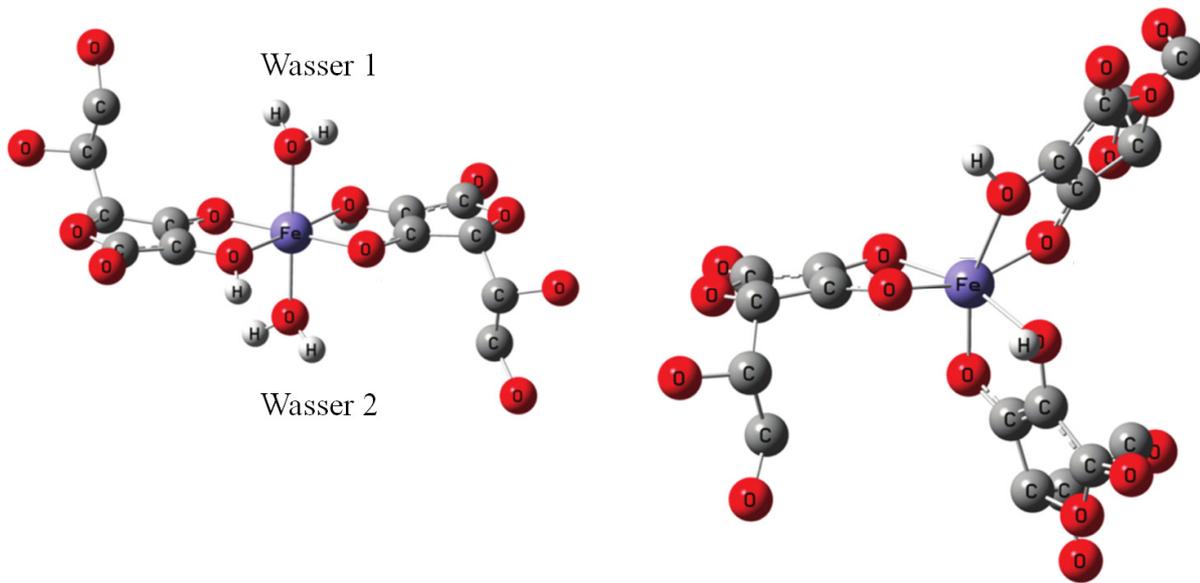


Abb. 15 Struktur eines Di-AsAc-Fe-Komplexes (links), sowie eines dreifach substituierten Komplexes (rechts). Für eine Verbesserung der Übersicht wurde auf die Darstellung einiger Wasserstoffatome verzichtet.^[51]

Zur Auswertung wurde auf Grundlage der Publikationen von FINHOLT *et. al.* eine Reaktionskinetik erster Ordnung herangezogen. Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten sind für äquimolare Einsatzverhältnisse AsAc/Fe³⁺ in **Tab. 7** gezeigt.

Tab. 7: Nach MELCHIN ermittelte Abbaukonstanten für den aeroben Ascorbinsäurezerfall in Gegenwart von Fe³⁺-Ionen in nicht gepufferten wässrigen Lösungen bei pH 3.7-3.9.^[15]

$k \cdot 10^3 \text{ [min}^{-1}\text{]}$	T [°C]	R ²
3.58	40	0.999
18.8	51.3	0.997
19.1	60	0.998
35.4	69.7	0.997

Werden die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse zusammengefasst, lässt sich für den Ascorbinsäureabbau in Gegenwart von Eisenionen feststellen:

- In Abhängigkeit des pH-Wertes sowie des AsAc/Fe(III)-Ionen Einsatzverhältnisses werden in wässrigen Lösungen reaktive AsAc/H₂O/Fe(III)-Komplexe unterschiedlicher Stöchiometrien gebildet.

- Die Komplexe durchlaufen schnelle Bildungs- sowie langsamere Abbauprozesse unter der Bildung von Fe^{2+} sowie Dehydroascorbinsäure.
- Abbauprozesse von Mono-AsAc-Fe-Komplexen führen über eine radikalische Zwischenstufe, die einem schnellen Austausch mit Wassermolekülen unterliegt.

4.2.6. Abbau von Ascorbinsäure in Gegenwart von TBHP

Kinetische Daten zum AsAc-Zerfall bei der direkten Reaktion zwischen AsAc und TBHP wurden in der Arbeit von SCHROETER unter den gleichen Messbedingungen wie in dieser Arbeit erhoben und werden daher in diesem Abschnitt als Referenz für die Reaktion der Redoxkomponenten in Abwesenheit von Nebenmetallkatalysatoren herangezogen.^[18] Demnach tritt auch in Abwesenheit von Metallkatalysatoren eine deutliche Beschleunigung des AsAc-Zerfalls in Gegenwart von TBHP auf. Die Reaktionskinetik wurde im anaeroben Milieu für den gesamten Reaktionsverlauf mit sehr guter Anpassung (R^2 0.996 – 0.999) nach erster Ordnung sowie einem WEIBULL-Ansatz mit einem zusätzlichem, nicht physikalisch interpretierbarem Freiheitsgrad beschrieben. Die ARRHENIUS-Parameter wurden nach beiden kinetischen Modellen ermittelt (Abb. 16).

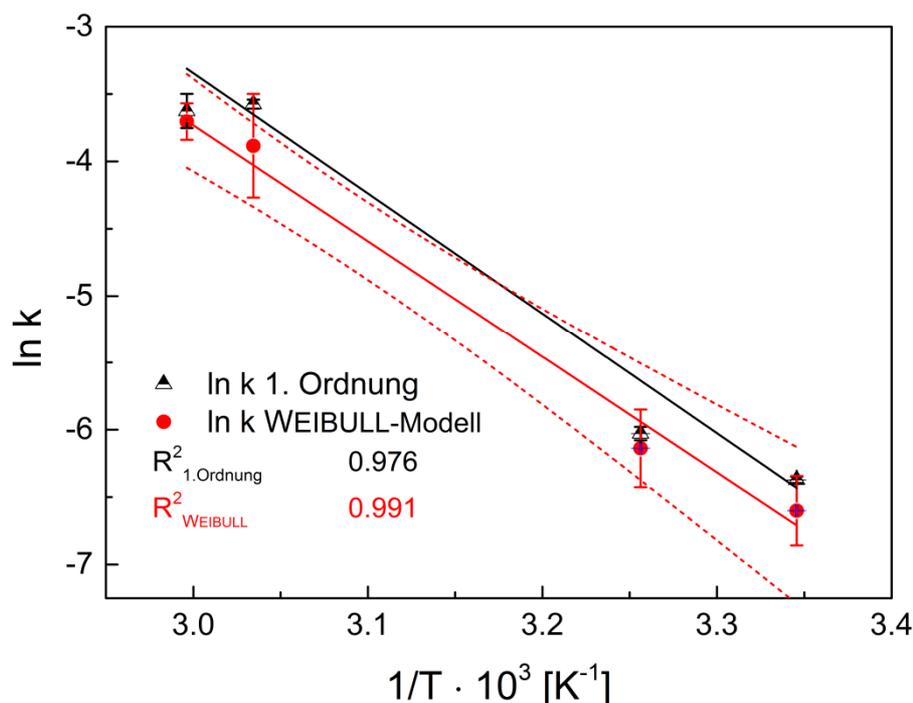


Abb. 16 ARRHENIUS-Plots des anaeroben AsAc-Abbaus bei einem äquimolaren Einsatzverhältnis von AsAc/TBHP in Abwesenheit von Nebengruppenmetallkatalysatoren. Die Ausgleichgerade der auf dem WEIBULL-Modell basierenden Daten sind mit einem Konfidenzintervall (gestrichelte Linien) von 95% angegeben.^[18]

Die Ergebnisse der Auswertung sind in Gl. 4.11 - 4.12 dargestellt. Die nach beiden Modellen ermittelten Aktivierungsenergien zeigen eine hohe Übereinstimmung ($\Delta E_a = 1.87 \text{ kJ mol}^{-1}$).

$$\ln k_{1.\text{Ordnung}} [\text{min}^{-1}] = (23.45 \pm 2.638) - \left(\frac{69.78 \text{ kJ mol}^{-1} \pm 6.759 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT} \right) \quad (4.11)$$

und

$$\ln k_{\text{WEIBULL}} [\text{min}^{-1}] = (22.12 \pm 1.445) - \left(\frac{71.65 \text{ kJ mol}^{-1} \pm 3.879 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT} \right) \quad (4.12)$$

Auf Grundlage der nach **Abb. 8** und **Abb. 16** ermittelten ARRHENIUS-Parameter ist ein Vergleich der Zerfallsgeschwindigkeiten für den rein anaeroben (k_{anaerob}), sowie TBHP-induzierten AsAc-Zerfall (k_{TBHP}) möglich (**Abb. 17**).

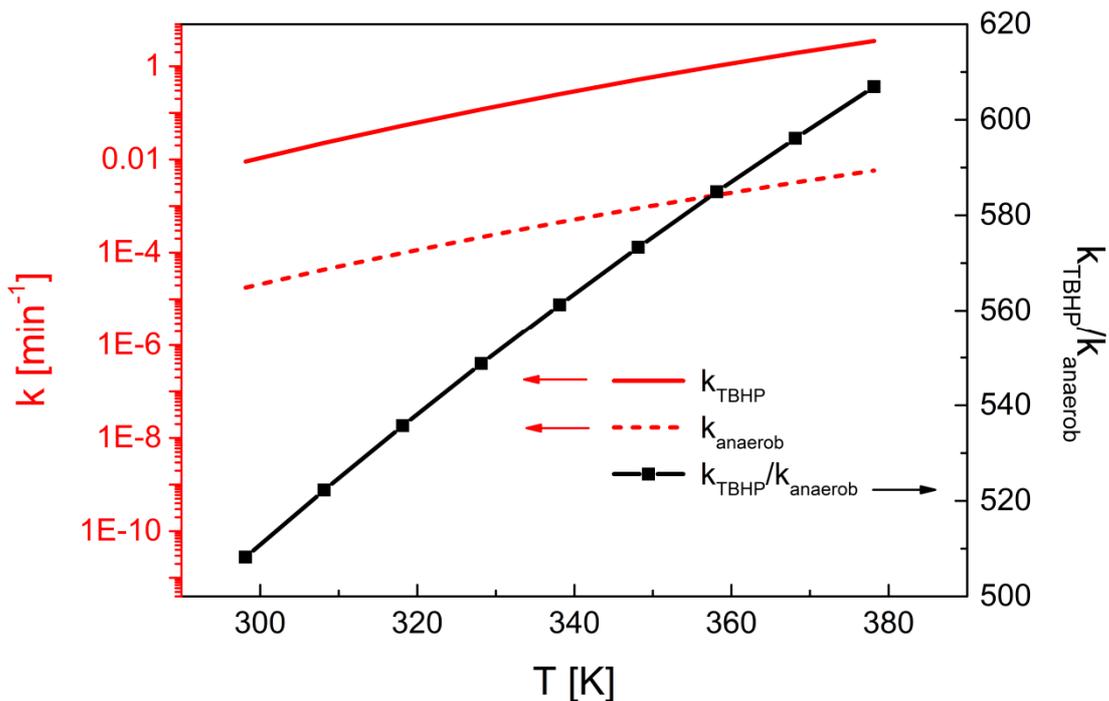


Abb. 17 Auf Grundlage der ARRHENIUS-Parameter berechnete, temperaturabhängige Verläufe der AsAc-Zerfallsgeschwindigkeiten des rein anaeroben, sowie TBHP-induzierten Zerfalls, inklusive des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten.

Demnach ist der TBHP-induzierte Abbau deutlich schneller als der rein anaerobe: Ein exemplarischer Vergleich der Referenzgeschwindigkeitskonstanten k_{ref} bei 55 °C ergibt eine um den Faktor 540 höhere Zerfallskonstante des TBHP-induzierten AsAc-Abbaus. Darüber hinaus steigt der Anteil des TBHP-induzierten AsAc-Zerfalls linear mit der Temperatur. Unter der

Annahme, dass beide Reaktionen parallel stattfinden, ist die Geschwindigkeit des rein anaeroben AsAc-Abbaus im gesamten Temperaturbereich vernachlässigbar gering.

4.3. Reaktivitäten von Ascorbinsäure - *Keypoints*

Anhand der in Abschn. 4.2 dargestellten Zusammenhänge lassen sich relevante Aussagen bezüglich der Reaktivität von AsAc in Redoxinitiatoren treffen, welche in diesem Abschnitt stichwortartig zusammengefasst werden.

- Nebenmetallkationen haben eine katalytische Wirkung auf die radikalerzeugenden Reaktionen von AsAc mit Peroxiden. Die Reaktionsmechanismen sind äußerst komplex und bislang nicht vollständig aufgeklärt.
- Im Kontext von Redoxinitiatoren verhält sich AsAc ambivalent: Einerseits dient AsAc als Antioxidans und Radikalfänger, andererseits erhöht es als reduzierendes Agens die prooxidative Wirkung der Nebengruppenmetallkatalysatoren.
- Der Abbau von AsAc kann grundsätzlich nach zwei Wegen stattfinden: Einem oxidativen Abbau, welcher über Dehydroascorbinsäure zu den Hauptabbauprodukten 2-Furansäure und 3-Hydroxy-2-Pyron (3H2PO) verläuft und einem nicht-oxidativen Abbau mit dem Hauptprodukt Furfural. Beide Abbauewege verlaufen unter der Bildung von einem Äquivalent CO_2 .
- Die 3H2PO-Bildung ist Abhängig vom pH Wert und steigt dominant bei einer Absenkung des pH-Wertes von vier auf drei.
- In Gegenwart von Metallionen und Oxidationsmitteln wie TBHP ist die Geschwindigkeit des rein anaeroben AsAc-Abbaus, im Vergleich zum oxidativen Abbau, vernachlässigbar gering.
- Aufgrund der Komplexität der Reaktionen und der Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen werden in der Literatur unterschiedlichste kinetische Modelle für die Beschreibung von AsAc Zerfallsprozessen herangezogen.

- Die Gegenwart von Sauerstoff hat einen beschleunigenden Effekt auf den AsAc-Abbau und zieht Änderungen der Zerfallskinetik nach sich.
- AsAc und Eisenionen bilden in wässrigen Lösungen Komplexe unterschiedlicher Stöchiometrien und Stabilitäten in sensibler Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen. In der Literatur ist die schnelle Ausbildung und der anschließenden Zerfall verschiedener, pH-sensitiver $[\text{Fe(II)/(III)}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{AsAc})_y]^{z+}$ -Komplexe dokumentiert.
- Das Ascorbylradikal ist eine Zwischenstufe der Ausbildung von Dehydroascorbinsäure, welche über Gleichgewichtseinstellungen von AsAc gebildet wird. Die Ausbildung von Dehydroascorbinsäure über AsAc-Metall-Komplexe verläuft hingegen nicht zwingendermaßen über das Ascorbylradikal.

4.4. Analytische Methoden

4.4.1. UV-VIS-Spektroskopie

UV-VIS-Spektroskopie ist eine absorptionspektroskopische Methode, bei der die Nettoabsorption einer Probe gemessen wird, während diese mit annähernd monochromatischer Strahlung (variabler Frequenz) bestrahlt wird.^[52] Hierbei werden Elektronen mit ultraviolettem und sichtbarem Licht ($\nu \approx 200 - 800 \text{ nm}$) angeregt, wobei in organischen Molekülen nur ungesättigte Systeme angeregt werden können. Alle Absorptionsspektrometer bestehen aus einer Strahlungsquelle, einer Probenkammer, einem Detektorsystem und ggf. einem Monochromator. Die Intensität des Lichtstrahls durch die Probe nimmt nach dem Lambert-Beerschen Gesetz auf dem Weg durch die Probe exponentiell ab, es gilt:

$$\lg \frac{I}{I_0} = -\varepsilon \cdot c \cdot l \quad (4.13)$$

mit I_0 = Intensität der einfallenden Strahlung einer bestimmten Wellenlänge, I = Intensität der Strahlung, nachdem sie die Weglänge l zurückgelegt hat, c = Konzentration der Probe, ε = molarer Absorptionskoeffizient.

Des Weiteren gilt:

$$-\varepsilon \cdot c \cdot l = \text{Abs} \quad (4.14)$$

mit Abs = Absorption.

Die Höhe des molaren Absorptionskoeffizienten ε hängt von der Frequenz der einfallenden Strahlung ab, die Absorption steigt mit größerem ε . Demnach lässt sich mittels Messung der Intensität des Absorptionssignals bei bekanntem ε durch die Bestimmung der Strahlungintensitäten vor und nach der Probe deren Konzentration ermitteln.

Während die Intensität des Absorptionssignals ein Maß für die Konzentration der Probe darstellt, sind die Absorptionsfrequenzen spezifisch für die betrachteten Elektronenübergänge (**Abb. 18**). Im Folgenden werden die Abhängigkeiten von Absorptionsmaxima und Signalintensitäten im Bezug auf AsAc und AsAc-Abbauprodukte diskutiert.

Allgemein bekannt ist, dass AsAc in wässrigen Lösungen ein Absorptionssignal eines $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs im tiefen UV-Bereich (ca. 243.5 - 265.5 nm) aufweist.^[53] Hierbei ist die Lage des Absorptionsmaximums stark vom pH-Wert abhängig: Nach Untersuchungen zur pH-

Abhängigkeit des AsAc-Absorptionsmaximums in wässrigen Lösungen von MOURA *et. al.* (1994) verursacht eine Erhöhung des pH-Wertes von 2.5 auf 5.0 eine Verschiebung des Absorptionsmaximums im UV-Spektrum von 242.4 nm auf 259.5 nm.^[54] Dabei erfolgte die korrekte Bestimmung von AsAc-Zerfallskinetiken anhand der Intensitäten der pH-abhängigen, individuellen Absorptionsmaxima. Bei entsprechender Kalibrierung ist mittels UV-VIS-Spektroskopie demnach nicht nur die Bestimmung der Konzentration möglich, sondern darüber hinaus auch die *online*-Verfolgung des pH-Wertes.

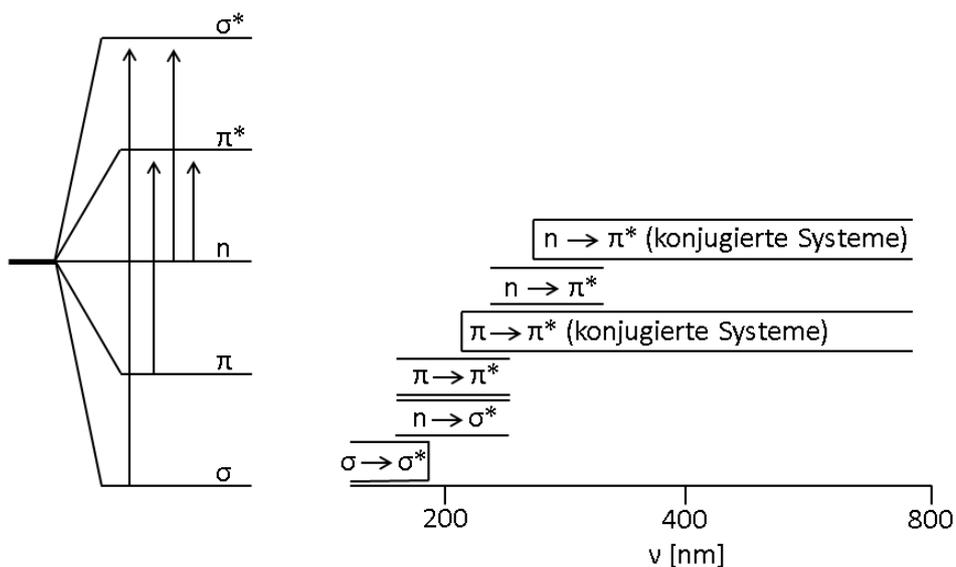


Abb. 18 Durch UV- und sichtbares Licht induzierte Elektronenübergänge (links) und zugehörige, spezifische Absorptionswellenlängen (rechts).

Neben der pH-Abhängigkeit der Lage des Absorptionsmaximums, sind auch etwaige Überlappungen des AsAc-Signals mit Signalen von AsAc-Zwischen- und Abbauprodukten bei der kinetischen Auswertung von AsAc-Zerfallsprozessen zu beachten.

Aufgrund eines deutlich geringen molaren Absorptionskoeffizienten interferiert Dehydroascorbinsäure bei äquimolaren Anteilen der Komponenten zu nicht mehr als 3% mit dem AsAc-Signal (**Abb. 19**). Daher kann der Einfluss von Dehydroascorbinsäure, welche als Zwischenprodukt des aeroben AsAc-Abbaus gebildet wird (**Abb. 5**, **Abb. 7**), bei der UV-VIS-spektroskopischen Betrachtung von AsAc-Zerfallsprozessen als vernachlässigbar gering angesehen werden.^[54] Einige Hauptprodukte des AsAc-Zerfalls (2-Furonsäure, 3-Hydroxy-2-Pyron und Furfural) wurden von YUAN und CHEN (1998) in wässrigen Lösungen ebenfalls mittels UV-VIS-Spektroskopie nachgewiesen und spezifischen Signalen zugeordnet, wobei die beiden letztgenannten ein Signal mit zwei Absorptionsmaxima aufweisen (**Tab. 8**).

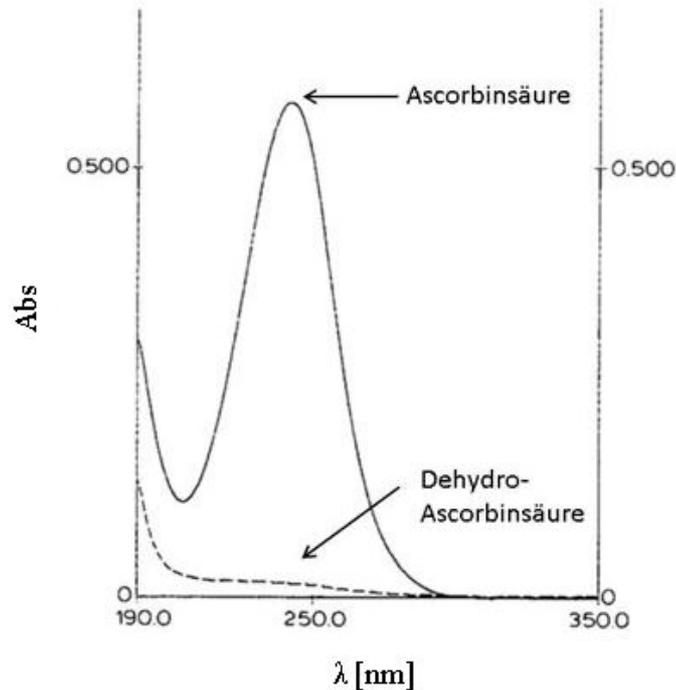


Abb. 19 Absorptionsspektren von Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure im Vergleich.^[54]

Tab. 8 Absorptionsmaxima von AsAc-Abbauprodukten.

Spezies	Signal 1 [nm]	Signal 2 [nm]
2-Furonsäure	252.3	-
3-Hydroxy-2-Pyron	228.8	294.8
Furfural	227.6	277.0

Zwar ist die Bildung der genannten Abbauprodukte von YUAN und CHEN dokumentiert, jedoch werden keine quantitativen Aussagen zu deren molaren Absorptionskoeffizienten bzw. den Absorptionsintensitäten getroffen. Daher ist eine mögliche Überlappung des AsAc-Signals mit Produktsignalen, bzw. ein Einfluss auf die Signalintensität während AsAc-Zerfallsprozessen bei einer ausreichenden Anreicherung nicht auszuschließen. In den Arbeiten von MELCHIN und SCHROETER wurde das Auftreten von Produktsignalen während des AsAc-Zerfalls in Redoxinitiatoren jedoch nicht beobachtet.^{[15], [18]}

4.4.2. RAMAN-Spektroskopie

RAMAN-Spektroskopie ist eine schwingungsspektroskopische Methode zur Untersuchung inelastischer Streuung von Laserlicht an Molekülen oder Festkörpern. Durch das Einstrahlen eines Lasers kommt es zu charakteristischen Rotationen und Schwingungen im Molekül. Grundvoraussetzung ist die mögliche Polarisierung von Bindungen bei Rotationen oder Schwingungen des Moleküls.^[52] Der größte Anteil der gemessenen Signale besteht dabei aus elastisch gestreutem Licht, welches eine äquivalente Frequenz wie das eingestrahlte Licht aufweist („Rayleigh-Linie“).^[55] Neben dieser Streuung werden noch weitere, intensitätschwächere Signale gemessen. Diese Spektrallinien liegen symmetrisch zur Rayleigh-Linie und besitzen eine andere Frequenz als das eingestrahlte Licht: Sie werden als Stokes-RAMAN-Streuung und Antistokes-RAMAN-Streuung bezeichnet. Durch die eingestrahlte Strahlung und somit Energiezufuhr wird der Schwingungszustand von Bindungen in einen höheren Zustand angehoben (Stokes-Seite). Die gestreute Strahlung besitzt daher eine spezifische geringere Energie als die eingestrahlte. Beim umgekehrten Effekt, dem Anti-Stokes-Effekt, wird die Schwingung vom angeregten Zustand in den Grundzustand zurückgesetzt: Es wird Energie an das gestreute Licht abgegeben. Die gestreute Strahlung besitzt daher eine spezifische höhere Energie als die eingestrahlte. Durch die Veränderung der Strahlungsenergie wird die Wellenlänge des Lichtes verändert. Daher wird eine Verschiebung relativ zur eingesetzten Strahlung, die RAMAN-Verschiebung, detektiert. Je nach chemischer Umgebung und Art der Bindung werden unterschiedliche intensive Signale in spezifischen Wellenlängenbereichen erhalten. Die Intensität der Linien ist dabei direkt proportional zur Konzentration der entsprechenden Moleküle bzw. Molekülteile (Streuzentren).^[55]

RAMAN-Spektroskopie bietet ein hohes Potential, vertiefende Einblicke in Reaktionsmechanismen und die Kinetik von Redoxinitiatorsystemen zu erhalten, da sowohl die O-O-Bindung von Peroxiden, als auch die Lactonstruktur von AsAc RAMAN-aktiv sind. In der Arbeit von SCHROETER konnten die Signale bei ersten RAMAN-spektroskopischen Untersuchungen einer wässrigen Lösung äquimolarer Anteile der Komponenten AsAc und TBHP ($c = 0.73 \text{ mol L}^{-1}$) den entsprechenden funktionellen Gruppen zugeordnet werden (**Abb. 20**).^[18] Außerdem wurde gezeigt, dass die gleichzeitige Bestimmung der Zerfallsraten beider Komponenten anhand der Signalintensitäten möglich ist. Da nur bis zu geringen Umsätzen von 12% gemessen und in Abwesenheit von Metallkatalysatoren gearbeitet wurde, lassen sich aus den gezeigten Daten keine Interpretationen bezüglich des Mechanismus im gesamten Initiatorsystem ableiten.

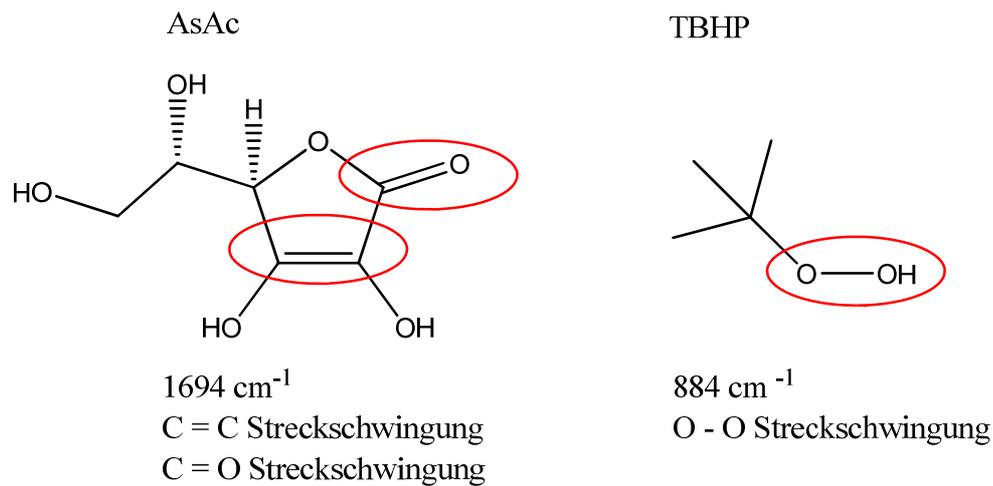


Abb. 20 Funktionelle Gruppen von AsAc und TBHP, die bei RAMAN-spektroskopischen Untersuchungen zur Bestimmung der Zerfallsraten der jeweiligen Komponenten herangezogen wurden.^[18]

Die Übereinstimmung der Zerfallskonstanten lässt auf einen 1 : 1 Umsatz bei der unkatalysierten Reaktion beider Komponenten schließen (**Abb. 21**).

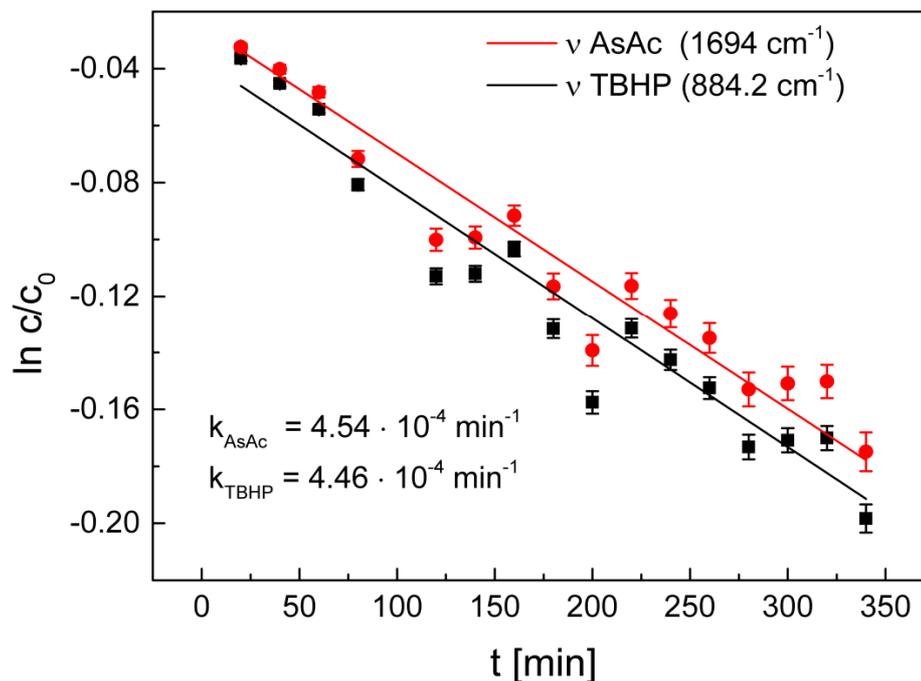


Abb. 21 Zerfallsraten von AsAc und TBHP in Abwesenheit von Nebenmetallionen in bidestilliertem Wasser bei $23.9 \text{ }^\circ\text{C}$, $c[\text{AsAc}], [\text{TBHP}] = 0.73 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.^[18]

Außer der Betrachtung des Zerfalls der Edukte, bietet RAMAN-Spektroskopie das Potential der Betrachtung von Produktbildungsprozessen. Die Lage von Carbonylschwingungen im Bereich von $\nu = 1550 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ ist spezifisch für ihre chemische Umgebung und lässt sich dementsprechend funktionellen Gruppen zuordnen. Für Zwischen- und Endprodukte des A-

sAc-Abbaus ist die Lage spezifischer Banden dokumentiert, oder lässt sich abschätzen (Abb. 22).

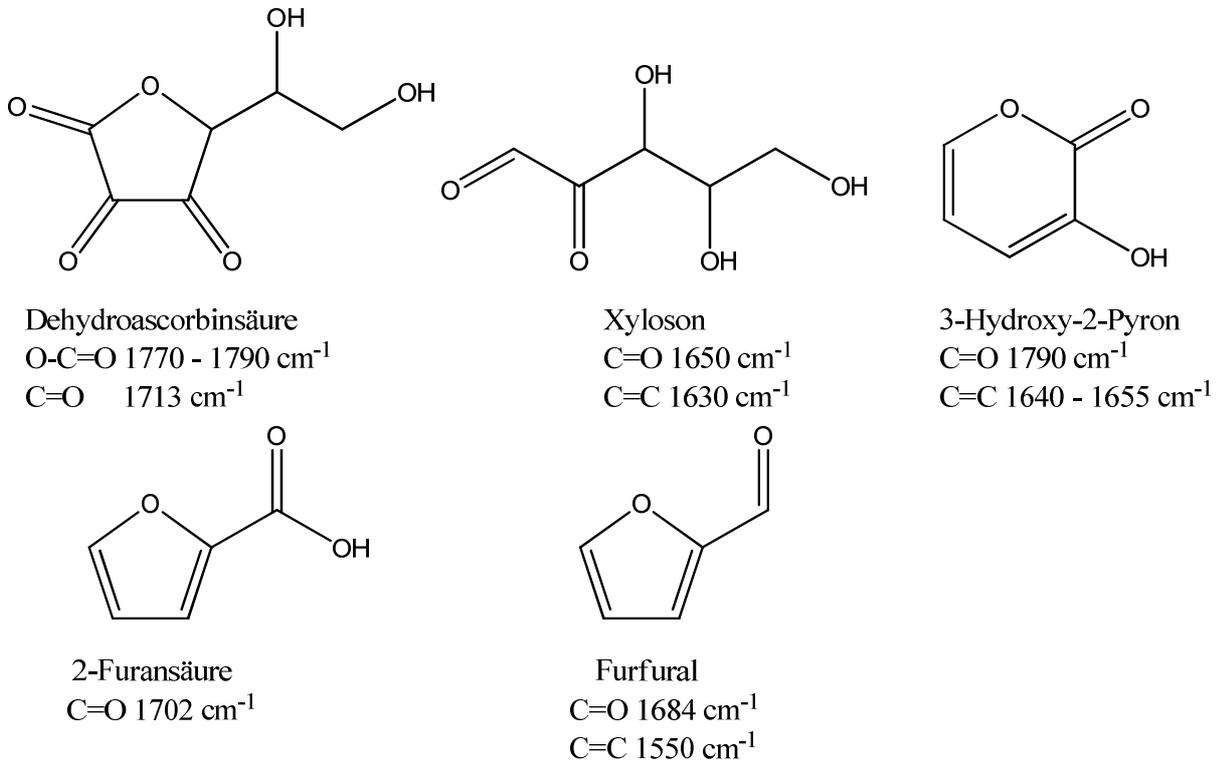


Abb. 22 Wichtige Zwischen- und Abbauprodukte des AsAc-Zerfalls und dazugehörige, charakteristische RAMAN-Signale.^{[53], [56]-[59]}

Die in **Abb. 22** dargestellten Carbonylschwingungen von Dehydroascorbinsäure ergeben sich aus Referenzlisten für Diketogruppen und Lactone.^{[58], [59]} Für Diketogruppen, wie z.B. Butan-2,3-dion, werden zwei Signale mit einem Abstand von 90 cm^{-1} kalkuliert. Bei Triketogruppen bzw. dem Zusammenspiel mit Lactongruppen, können weitere Verschiebungen auftreten. So zeigt das Produkt 3-Hydroxy-2-pyron voraussichtlich höhere Carbonylschwingungen als Säuren, Ketone oder Ester. Einflüsse der konjugierten Doppelbindungen und Hydroxygruppen in dieser Konfiguration können nur geschätzt werden, da zu 3H2PO keine Literaturbekannten RAMAN-Spektren vorliegen. Die vorhandenen Vinylschwingungen von 3H2PO liegen konjugiert zur Carbonylgruppe vor. Sie sollten daher im Bereich von $\nu = 1640\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$ liegen. Das alternative Produkt des aeroben AsAc-Abbaus 2-Furansäure weist nach BISMONDO *et al.* eine Carbonylschwingung bei $\nu = 1702 \text{ cm}^{-1}$ auf.^[57]

4.4.3. ESR-Spektroskopie

Bei ESR-Spektroskopie handelt es sich um eine absorptionsspektroskopische Methode. Sie beruht auf der Anregung von ungepaarten Elektronen mittels Mikrowellenstrahlung in einem variierenden Magnetfeld.^[52] Dabei erfolgt eine Aufspaltung der Energieniveaus des Elektrons in zwei Zustände (Zeemann-Effekt). Der β -Zustand liegt dabei energetisch unter dem α -Zustand. Der Abstand der Energieniveaus beträgt

$$\Delta E = E_{\alpha} - E_{\beta} = g_e \cdot \mu_B \cdot B \quad (4.15)$$

Mit E = Energie, μ_B = Bohrsches Magneton, E_{α} = Energie des α -Elektrons, E_{β} = Energie des β -Elektrons, B = Äußeres Magnetfeld, g_e = g-Wert des Elektrons (2.00232).

Eine resonante Absorption tritt ein, wenn die Resonanzbedingung

$$\Delta E = h \cdot \nu = g \cdot \mu_B \cdot B \quad (4.16)$$

mit h = plancksches Wirkumsquantum, ν = Frequenz, erfüllt ist (**Abb. 23**).

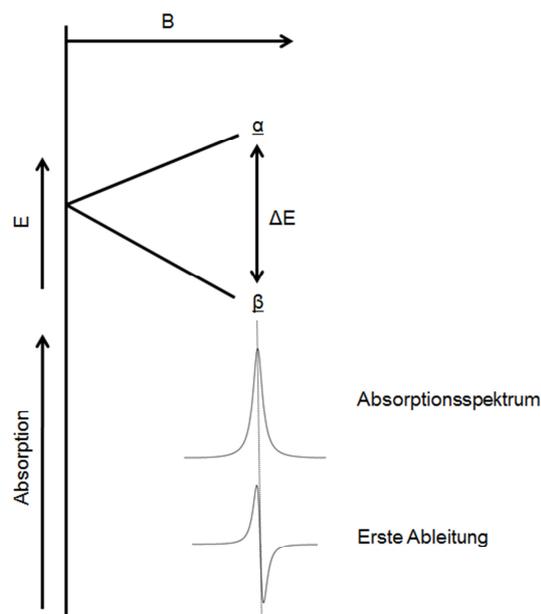


Abb. 23 Prinzipien der ESR-Messung. Da das gemessene Signal proportional zur Steigung des Absorptionssignals ist, wird das ESR-Signal üblicherweise als erste Ableitung der Absorption in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke B dargestellt.

Da das magnetische Moment eines Elektrons mit dem lokalen Magnetfeld seiner chemischen Umgebung in Wechselwirkung steht, gilt:

$$h \nu = g_e \mu_B B_1 = g_e \mu_B (1 - \sigma) \quad (4.17)$$

mit B_1 = lokales Magnetfeld, σ = Abschirmkonstante.

Weiterhin gilt:

$$g = (1 - \sigma) g_e \quad (4.18)$$

wobei g als g -Faktor bezeichnet wird. Er ist für verschiedene Radikale und Komplexe spezifisch und stellt in der ESR-Spektroskopie den ersten wichtigen Faktor zu deren Identifizierung dar. Die Berechnung des g -Faktors ergibt sich aus der Umstellung von Gl. 4.16 zu

$$g = \frac{h \cdot \nu}{\mu_B \cdot B} \quad (4.19)$$

Neben dem g -Faktor ist die Hyperfeinaufspaltung eine weitere wichtige Größe zur Identifizierung der detektierten Spezies. Hyperfeinaufspaltung kommt durch die Wechselwirkung eines freien Elektrons mit benachbarten Kernen zustande. Der im Folgenden betrachtete Fall geht von der Annahme aus, dass die Zeemann-Aufspaltung bedeutend größer als die Hyperfeinaufspaltung ist. Bei der Betrachtung der Wechselwirkung eines Elektrons mit einem Kern gilt dann für die Resonanzbedingung

$$h \cdot \nu = g_e \cdot \mu_B \cdot B_1 + h \cdot A \cdot m_I \quad (4.20)$$

mit A = Hyperfeinkopplungskonstante und m_I = Magnetquantenzahl des betrachteten Kerns. Durch die Hyperfeinaufspaltung wird das Spektrum in $2I + 1$ Linien gleicher Intensität aufgespalten, wobei I die Spinquantenzahl des koppelnden Kernes ist (**Abb. 24**).

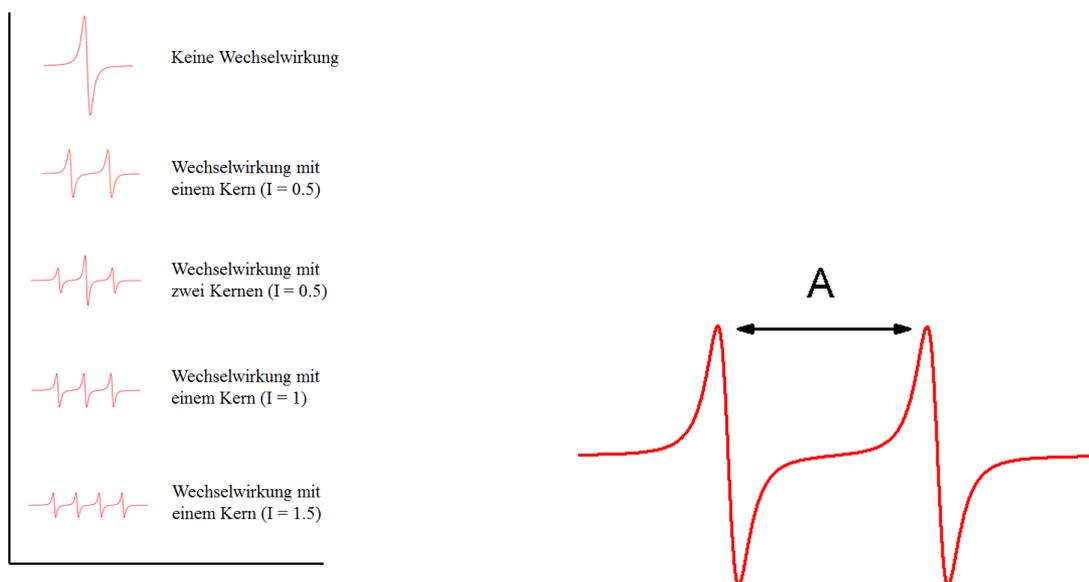


Abb. 24 Beispiele für Hyperfeinaufspaltung isotroper ESR-Spektren (links), sowie der Hyperfeinkopplungskonstante A für die Wechselwirkung eines $I = 0.5$ Kernes mit einem Elektron (rechts).

Durch die Wechselwirkung eines ungepaarten Elektrons mit mehreren Kernen kommt es zu einer Mehrfachaufspaltung des ESR-Signals. Verallgemeinert formuliert erzeugen äquivalente Kerne mit $I = 0.5$ nach den dargestellten Gesetzmäßigkeiten Multiplets, deren Intensitäten binominalverteilt sind. Die Analyse der Hyperfeinstruktur erfolgt anhand der Bestimmung der Hyperfeinkopplungskonstante A , die sich aus dem Abstand zusammengehöriger Signale ergibt (**Abb. 24**).

Auswertungsmethoden

Werden Störfaktoren wie z.B. Spinsättigungsphänomene ausgeschlossen, ist die Anzahl resonanter Elektronen der gemessenen Probe zu der Fläche unter dem Absorptionssignal eines ESR-Spektrums proportional. Aus der doppelten Integration ergibt sich die sigmoidale Darstellung der Absorption des Magnetfeldes B unter Resonanzbedingungen (**Abb. 25**, (3)). Die Stufenhöhe entspricht der Fläche unter der Absorptionskurve.

Soll, wie bei Zerfallsmessungen üblich, die Konzentration einer Probe in Relation zu einer anderen Konzentration derselben Verbindung unter identischen Versuchsbedingungen beurteilt werden, kann alternativ zur Fläche auch die Höhe des Signals herangezogen werden. In diesem Fall ist sowohl eine Auswertung nach der Signalthöhe i_{\max} , als auch der Differenz $i_{\max} - i_{\min}$ aus der üblichen Darstellung eine ESR Signals in Form der ersten Ableitung der Resonanzabsorptionskurve möglich (**Abb. 25** (1)). Für eine quantitative Auswertung ist in jedem Fall der Vergleich mit einem internen Standard notwendig, der eine bekannte Anzahl Spins zur Verfügung stellt.

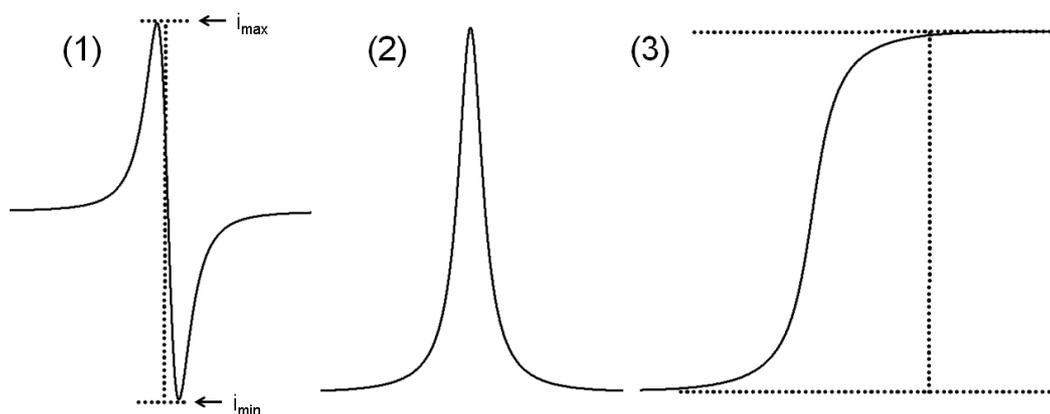


Abb. 25 Darstellung verschiedener Auswertungsmethoden nach Signalthöhe (1) sowie Integration des Absorptionsspektrums (3).

ESR-aktive Spezies in fentonähnlichen Systemen

Gewöhnlich weisen freie, organische Radikale einen g -Faktor nahe 2.0026 auf. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität und der damit einhergehenden Kurzlebigkeit sind die meisten, bei der Reaktion von Redoxinitiatoren aus TBHP hervorgehenden Primärradikale wie $\text{HO}\cdot$, $t\text{Bu-OO}\cdot$ ($g = 2.0149$) und $t\text{Bu-O}\cdot$ in Lösung bei Raumtemperatur ohne weitere Hilfsmittel jedoch nicht detektierbar.^{[60]–[62]} Mittels Messungen in Gegenwart von Abfangreagenzien wie z.B. 5,5-Dimethyl-1-Pyrrolin N-Oxid (DMPO) oder 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO) können diese jedoch als stabilisierte Addukte auf Basis der Abfangreagenzstruktur identifiziert und quantifiziert werden: Für die Reaktion zwischen Fe(II) und ROOH in wässrigen Lösungen wiesen KHONO *et. al.* die Entstehung der Radikale $\text{RO}\cdot$, $\text{R}\cdot$ und $\text{ROO}\cdot$ in Gegenwart von DMPO nach.^[63] Darüber hinaus wurde die antioxidative Wirkung von AsAc bezüglich der verschiedenen Radikalspezies quantifiziert, indem die Verringerung der Radikaladdukt-Signale in Gegenwart von AsAc betrachtet wurde (**Tab. 9**).

Tab. 9 Quantifizierung der Radikalfängereigenschaft von AsAc bezüglich unterschiedlicher Radikalspezies nach KOHNO *et. al.*^[63]

Spezies	Abfangfähigkeit
$\text{O}_2\cdot^-$	93.3 %
$\text{HO}\cdot$	70.3 %
$t\text{Bu-OO}\cdot$	0 %
$t\text{Bu-O}\cdot$	0 %

Aufgrund seiner vergleichsweise hohen Lebensdauer ist das freie Ascorbylradikal ($g = 2.0054$) in wässrigen Lösungen bei Raumtemperatur auch ohne den Einsatz von Abfangreagenzien detektierbar. So zeigten OZAWA und KWAN, dass bei der Reaktion von AsAc in saurer ($\text{pH} = 1.5$) wässriger NaClO_2 -Lösung das freie Ascorbylradikal gebildet wird, sowie in wässrigen Lösungen bei Raumtemperatur detektierbar ist.^[64] Die ESR-spektroskopische Bestimmung des Ascorbylradikals ist von zahlreichen Arbeitsgruppen publiziert worden.^{[64]–[67]} Es wird angenommen, dass das freie Ascorbylradikal zu AsAc und Dehydroascorbinsäure disproportioniert (**Abb. 26**).

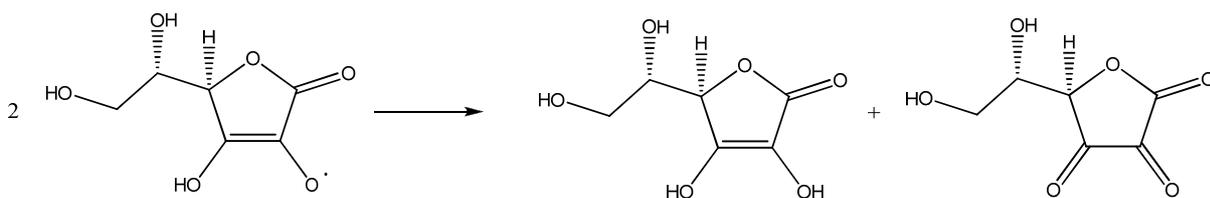


Abb. 26 Disproportionierung des freien Ascorbylradikals

Neben den organischen Radikalspezies, die bei der Reaktion von Ascorbinsäure, TBHP und Eisenionen entstehen, sind Eisenkomplexe radikalischer und nicht radikalischer Natur ebenfalls ESR-aktiv. Sowohl der Wertebereich für die g-Faktoren also auch die Signalform können stark variieren und hängen nicht nur vom Spinsystem am Metallzentrum selber, sondern auch der Art und Orientierung der assoziierten Liganden ab.

Beispiele für Änderungen der g-Werte Bereiche von Eisenkomplexen in Abhängigkeit ihres Spinzustandes (Low-Spin = LS, High-Spin = HS) sind anhand von Eisenphthalocyanin-Komplexen, mit teilweise axial koordinierten *tBu*-OO und -O-O⁻-Liganden in **Tab. 10** gegeben.^[68] Die anisotropen g-Faktoren (g_x , g_y , g_z) können nur in fester Phase gemessen werden und kommen aufgrund der unterschiedlichen Rhombizität und der damit einhergehenden raumrichtungsabhängigen, unterschiedlichen Magnetisierung von Übergangsmetallkomplexen zustande. Der entsprechende Isotrope g-Faktor g_{iso} wird durch Mittelung der anisotropen g-Faktoren erhalten.^[69]

Tab. 10 Abhängigkeit der g-Werte anhand von Eisenphthalocyanin-Komplexen mit unterschiedlichen Spin-Zuständen.^[68]

Komplex [*]	g_x	g_y	g_z	g_{iso}	Spinsystem
LS _A -Fe ^{III}	2.233	2.198	1.929	2.120	1/2
LS _B -Fe ^{III}	2.737	2.265	1.611	2.204	1/2
LS _C -Fe ^{III}	2.242	2.245	1.908	2.132	-
Fe ^{IV}	3.94	4.22	-	4.08	1, 3/2
HS-Fe ^{IV}	5.88	6.12	-	6.00	5/2

*LS_A = axialer O-O-Ligand und planare Phthalocyanin-Ligandensphere, LS_B = axialer O-O-Ligand und axialer Imidligand, planare Phthalocyanin-Ligandensphere, LS_C = axialer *tBu*-O-O-Ligand und axialer Imidligand, planare Phthalocyanin-Ligandensphere

5. Spektroskopische Untersuchungen von Redoxinitiatoren

5.1. Zielsetzung UV-VIS spektroskopischer Untersuchungen

Das kinetische Verhalten von AsAc lässt Rückschlüsse auf die Reaktionen mit weiteren Redoxinitiatorkomponenten und somit auch auf die Radikalerzeugung von Redoxinitiatoren zu. Die Gesamtlebensdauer von AsAc während Polymerisationsprozessen ist darüber hinaus von hoher Bedeutung: In Hinsicht auf eingestellte Verweilzeiten und Temperaturen muss AsAc lange genug überdauern, um einen stabilen Radikalfluss während der gesamten Prozessdauer zu gewährleisten, sowie hohe Umsätze zu erzielen.

Mittels UV-VIS-Spektroskopie sollten daher umfassende kinetische Daten zum AsAc-Zerfall in wässrigen Lösungen in Anwesenheit weiterer Redoxinitiatorkomponenten und gleichzeitiger Abwesenheit weiterer Reaktanden wie z.B. Monomeren, Emulgatoren oder Sauerstoff erhoben werden. Zentrale Zielsetzungen bestanden in der Einstellung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Variierung der Initiatorverhältnisse, der Ermittlung der Reaktionskinetik sowie der ARRHENIUS-Parameter in einem für Emulsionspolymerisationen prozessrelevanten Temperaturbereich. Die so geschaffene Datenbasis sollte als Grundlage für Modelle dienen, mit denen das Maßschneiden von Redoxinitiatoren aufgrund der Vorhersage von AsAc-Zerfallsraten möglich ist. Um die Flexibilität in Hinsicht auf die Anwendung in verschiedenen Prozessen zu maximieren, sollte ein möglichst weiter Bereich von Zerfallsraten von wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden abgedeckt werden. Aufgrund unterschiedlicher Reaktionsbedingungen und damit einhergehenden Änderungen der kinetischen Ordnung der Zerfallsprozesse, war hierfür die Etablierung eines geeigneten kinetischen Modells notwendig.

Durch Vergleiche der AsAc-Zerfallskinetik in Gegenwart eines eher hydrophoben Peroxids (TBHP), sowie eines hydrophilen Peroxids (NaPS), sollte ein breites Anwendungsfeld der Redoxinitiatoren abgebildet werden. Darüber hinaus sollte geprüft werden, ob für bestimmte AsAc-Zerfallsrouten spezifische, UV-VIS aktive Abbauprodukte gebildet werden, welche Rückschlüsse auf den AsAc-Zerfallsmechanismus zulassen und in Hinsicht auf die Bildung von *volatile organic compounds (VOCs)* von Interesse sind.

5.2. Ergebnisse & Diskussion UV-VIS-Spektroskopie

5.2.1. Experimenteller Ablauf UV-VIS-Spektroskopie

Bei Standard-Zerfallsmessungen wurden die Initiatorbestandteile L-Ascorbinsäure sowie das jeweilige Peroxid in bidestilliertem Wasser gelöst und für eine Minute bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Eisensalzlösung angesetzt, indem Ammoniumeisen(III)-Sulfat Dodecahydrat (Fe(III)) in 100 g bidestilliertem Wasser gelöst und ebenfalls für eine Minute bei Raumtemperatur gerührt wurde. Daraufhin wurde ein Teil der Fe(III)-Lösung zur Reaktionslösung mit den übrigen Initiatorbestandteilen gegeben. Zur Verdeutlichung des Vorgehens sind die Einwaagen einiger typischer Rezepturen des Redoxinitiatorsystems AsAc/TBHP/Fe-kat unter Variierung des Fe(III)-Gehaltes exemplarisch in (Tab. 11) zusammengefasst. Die gesammelten Rezepturen aller UV-VIS-spektroskopischen Untersuchungen sind im Anhang hinterlegt (Abschn. 10.4).

Tab. 11 Übersicht über Experimente unter Variierung der Fe(III)-Konzentration mit Einwaagen von AsAc, TBHP und Fe(III) sowie der Fe(III)-Lösung, die zur Reaktionslösung hinzugegeben wurde. Die molaren Einsatzverhältnisse beziehen sich auf die Komponente TBHP.

H ₂ O [g]	AsAc [mg]	TBHP 70% [μL]	Fe(III) [mg]	Fe(III) Lösung [g]	Molares Verhältnis AsAc/TBHP/Fe(III)
500.03	38.6	30	31.4	1.001	1.0 : 1.0 : 3.0 · 10 ⁻³
498.04	38.5	30	31.6	3.007	1.0 : 1.0 : 9.0 · 10 ⁻³
497.08	38.7	30	31.4	4.004	1.0 : 1.0 : 1.2 · 10 ⁻²
496.05	38.7	30	31.6	5.001	1.0 : 1.0 : 1.5 · 10 ⁻²
491.02	38.6	30	31.5	10.01	1.0 : 1.0 : 3.0 · 10 ⁻²

Nach weiterem Rühren für 45 Sekunden wurden 2 mL der Reaktionslösung in eine verschließbare Suprasil-Quarzglas-Küvette mit Innenmaßen von 10 mm · 10 mm · 39 mm überführt und die Messung umgehend nach dem Einbringen der Küvette in den Strahlengang eines UV-VIS-Spektrophotometers (Cary[®] 50) der Firma Varian gestartet. Für die Ansteuerung des Spektrometers und Aufnahme der Messung wurde die Software Cary WinUV verwendet. Die Zeit, die zwischen dem Beginn von zwei Messungen lag („Cycle time“), wurde an die zu erwartenden Zerfallsgeschwindigkeiten von AsAc bei den jeweiligen Reaktionsbedingungen angepasst und lag zwischen 0.15 min und 5.00 min. Ein Vermischen der Reaktionslösung in der Küvette während der Zerfallsmessung erfolgte mittels eines Magnetrührfisches mit den Maßen 1 mm · 4 mm bei 300 rpm. Der Ausschluss von Sauerstoff wurde gewährleistet, indem sowohl das Lösungsmittel der Reaktionslösung, als auch das der Fe(III)-Lösung vor Einbrin-

gen der Komponenten für 45 Minuten mit Argon 5.0 inertisiert wurden. Das Entweichen von gelöstem Sauerstoff in der Reaktionslösung wurde dabei mittels Sauerstoffsonde überprüft (Abschn. 10.5, **Abb. 115**). Der Gasstrom wurde auch während des Einbringens der Komponenten aufrechterhalten. Die Küvette wurde vor jeder Messung mit Argon 5.0 gespült. Die Überführung der Reaktionslösung in die Küvette und das Verschließen wurden im Argon-Gegenstrom durchgeführt. Die Einstellung der gewünschten Temperatur während der Reaktion erfolgte über einen wasserdurchströmten Küvettenhalter, der an einen Thermostaten gekoppelt war. Da während der Zerfallsmessung keine *inline*-Temperaturmessung der Reaktionslösung in der Küvette möglich war, wurde die gewünschte Temperatur vor jeder Messung eingestellt. Dazu wurden jeweils zwei mL Wasser in einer im Küvettenhalter platzierten, offenen Küvette auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Temperaturmessung dieser Kalibrierung erfolgte mittels pT-100-Temperaturfühler und wurde für jede Messung mit einer Genauigkeit von ± 0.3 °C in Bezug auf die Wunschttemperatur durchgeführt.

5.2.2. Kalibrierung von UV-VIS Spektren

Die kinetische Auswertung von AsAc-Zerfallsspektren in Gegenwart der gesamten Redoxkomponenten erfolgt auf Grundlage einer Kalibrierung, die für zwölf verschiedene Konzentrationen AsAc in Wasser als Dreifachbestimmung durchgeführt wurde. Die Spektren der Kalibrierung ($c = 0.02 - 0.25$ mmol L⁻¹) zeigen dabei das Signal von AsAc mit einem Absorptionsmaximum λ_{\max} im Wellenlängenbereich von 252 - 263 nm (**Abb. 27**).

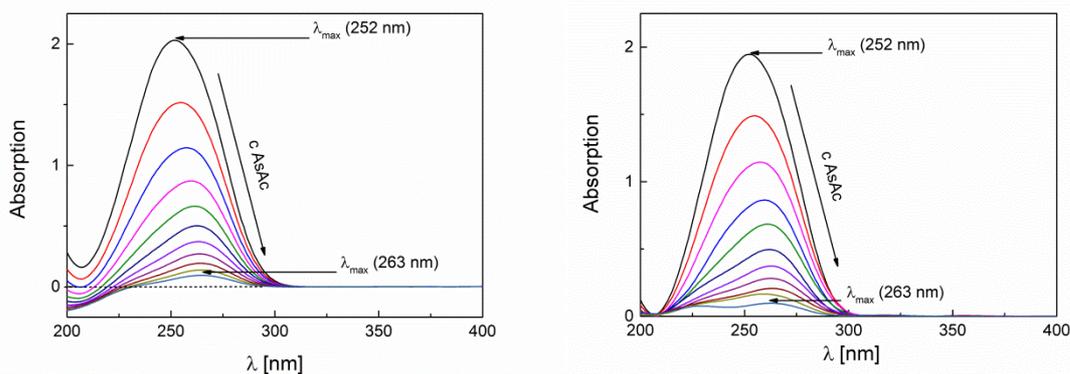


Abb. 27 Reinspektren von AsAc in Wasser im Konzentrationsbereich von $0.02 - 0.25$ mmol L⁻¹ ohne (links) und mit (rechts) Basislinienkorrektur.

Die Berechnung der AsAc-Konzentration erfolgt vergleichend für die Auswertung nach der Intensität der individuellen Absorptionsmaxima λ_{\max} entsprechend der Methode von MOURA *et. al.*^[70] (siehe Abschn. 4.4.1) und der Signalfäche (Integral von 210 - 315 nm). Für die Be-

arbeitung der Rohdaten und alle Berechnungen wurde die Software Origin 9.1[®] genutzt. Alle Spektrensätze wurden zunächst einer Glättungsoperation unterworfen („Gleitender Durchschnitt, fünf Punkte). Die Gegenüberstellung der Auswertungen zur Berechnung der AsAc-Konzentration mit und ohne Basislinienkorrektur für beide Methoden zeigt, dass die Unterschiede der Ergebnisse vernachlässigbar gering sind (**Abb. 28**, oben). Die Auswertung nach der Signalhöhe resultiert in einer besseren Anpassung der Ausgleichsgeraden (**Abb. 28**, unten links). Daher wurde der auf Grundlage des nach Signalhöhe ohne Basislinienkorrektur ermittelte lineare Zusammenhang (**Abb. 28**, unten rechts) für die Berechnung der AsAc-Konzentration bei der kinetischen Auswertung aller UV-VIS-spektroskopischer Zerfallsexperimente herangezogen und alle AsAc-Zerfallsexperimente entsprechend ausgewertet.

Hiernach ergibt sich die AsAc-Konzentration zu:

$$c_{\text{AsAc}} [\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}] = \frac{\text{Abs}_{\text{max}} - 0.036 \pm 0.009}{8.229 \pm 0.065} \quad (5.1)$$

mit Abs_{max} = Absorption am Absorptionsmaximum λ_{max} . Der Fehler bezüglich der Steigung der Regressionsgeraden beträgt 0.8%.

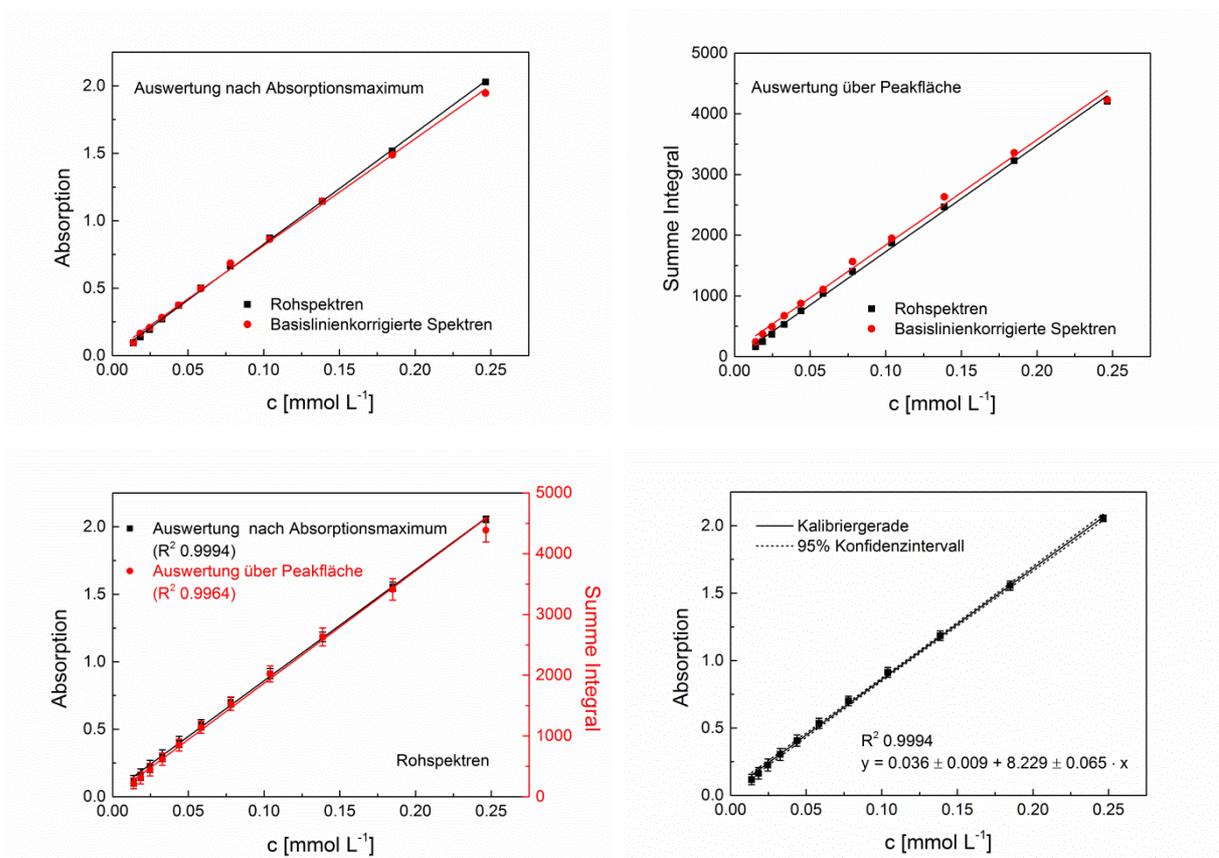


Abb. 28 Gegenüberstellung verschiedener Auswertungsmethoden für AsAc-Spektren zur Ermittlung der AsAc-Konzentration.

Ein Absinken der AsAc-Konzentration hat in ungepufferten Lösungen eine Erhöhung des pH-Wertes zur Folge.^[71] Zur pH-Wert abhängigen Zusammensetzung unterschiedlicher Anteile verschiedener Ascorbinsäurespezies und den damit einhergehenden Verschiebungen des Absorptionsmaximums wird auf Abschn. 4.4.1 verwiesen. Eine Kalibrierung der Lage des Absorptionsmaximums auf den pH-Wert erfolgte in dieser Arbeit anhand wässriger AsAc-Lösungen bei einer konstanten AsAc-Konzentration von 0.15 mmol L^{-1} im pH-Bereich von ≤ 3.7 durch stufenweise Zugabe zu AsAc-Stammlösungen von Ameisensäure (97%), sowie im pH-Bereich von ≥ 3.7 durch Zugabe von NaOH als Doppelbestimmung. Alle Messungen wurden bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Der pH-Wert wurde in der AsAc-Stammlösung jeweils direkt vor der jeweiligen UV-VIS-Messung erfasst. Insbesondere im pH-Bereich von 3.5 ($\lambda_{\text{max}} = 246.5 \text{ nm}$) bis 3.95 ($\lambda_{\text{max}} = 263.1 \text{ nm}$) kommt es zu ausgeprägten Verschiebungen des Absorptionsmaximums. Auf Grundlage der Kalibrierdaten ist ein *inline*-Monitoring des pH-Wertes mittels UV-VIS-Spektroskopie im Bereich von pH 2.75 - 3.95 möglich (Kalibrierdaten: Abschn. 10.5, **Abb. 116**).

5.2.3. Modellauswahl zur Beschreibung des Ascorbinsäurezerfalls

In Gegenwart aller Initiatorbestandteile variiert die Ordnung der Gesamtkinetik des AsAc-Abbaus. Welche Reaktionsordnung vorliegt, ist von den in Abschn. 4.1 beschriebenen Reaktionsbedingungen abhängig. Die Problematik hinsichtlich vergleichender Betrachtungen von AsAc-Abbauprozessen aufgrund unterschiedlicher Reaktionsbedingungen wird u.a. auch an zahlreichen Untersuchungen zum aeroben Ascorbinsäureabbau in Fruchtsäften und Nahrungsmitteln deutlich, bei denen die kinetische Beschreibung jeweils mit unterschiedlichen kinetischen Modellen erfolgt.^{[35], [72]–[75]} In einigen Fällen ergaben Beschreibungen nach nullter^{[73], [76]}, erster^{[37], [77], [78]} oder zweiter^{[38], [42]} Ordnung jeweils gute Anpassung an die experimentell ermittelten Daten und erwiesen sich bezüglich der betrachteten Systeme als ausreichend.

Weitere Beispiele finden sich in Abschn. 4.2.2 - 4.2.3. In Fällen, bei denen sich die genannten Anpassungen aufgrund von Änderungen der kinetischen Ordnung während der Zerfallsprozesse als unzureichend erwiesen, wurde u.a. die Unterteilung des Gesamtzerfallsprozesses in Einzelschritte vorgenommen. So diskutierten SAKAI *et. al.* ein Abbaumodell, nach dem zwei aufeinanderfolgende Reaktionen (die erste nach nullter Ordnung und die zweite nach erster Ordnung) zur Beschreibung des oxidativen Ascorbinsäurezerfalls herangezogen wurde.^[79] Im Falle von variierenden Reaktionskinetiken sind die genannten Ansätze jedoch hinsichtlich vergleichender quantitativer Zerfallsbetrachtungen nicht praktikabel.

Um eine allgemeingültige kinetische Modellierung für unterschiedliche AsAc-Abbauprozesse zu entwickeln, verglichen MANSO *et. al.* eine Reihe von sigmoidalen Modellen nach WEIBULL, GOMPERTZ, oder RICHARD MORGANS für den AsAc-Zerfall im aeroben, wässrigen Milieu.^[80] Dabei lieferten zwar alle Modelle hinreichend gute Anpassungen, jedoch wurden nur für das WEIBULL-Modell logische Zusammenhänge zwischen den ermittelten kinetischen Parametern sowie der Temperaturabhängigkeit des Zerfalls erhalten. Die kinetische Beschreibung von AsAc-Abbauprozessen mittels WEIBULL-Modell, sowie die Gegenüberstellung mit dem Modell erster Ordnung sind in nachfolgenden Arbeiten für Reaktionen in Früchten, bzw. Fruchtsäften mehrfach dokumentiert.^{[81]–[83]} Angewendet auf den Ascorbinsäurezerfall kann das WEIBULL-Modell mit nachstehender Gleichung beschrieben werden (Gl. 5.2):

$$c_a = c_0 \cdot e^{-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^\beta} \quad (5.2)$$

c_a = AsAc-Konzentration zum Zeitpunkt t , c_0 = AsAc-Initialkonzentration, α = Skalierungsfaktor, β = Formkonstante, t = Zeit.

Dabei entspricht das WEIBULL-Modell weitestgehend dem Modell erster Ordnung (Gl. 5.3):

$$c_a = c_0 \cdot e^{-kt} \quad (5.3)$$

c_a = Konzentration zum Zeitpunkt t , c_0 = Initialkonzentration, k = Geschwindigkeitskonstante, t = Zeit.

Da der Skalierungsfaktor des WEIBULL-Modells α umgekehrt proportional zur Geschwindigkeitskonstante k ist, lassen sich auf Grundlage der Temperaturabhängigkeit der Zerfallskonstanten und Auftragung von $\ln 1/\alpha$ bzw. k gegen $1/T$ mittels der ARRHENIUS-Gleichung (Gl. 5.4) die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor der Zerfallsreaktion nach beiden Modellen ermitteln.

$$k = A_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (5.4)$$

k = Geschwindigkeitskonstante, A_0 = präexponentieller Faktor, E_a = Aktivierungsenergie, R = universelle Gaskonstante, T = Temperatur.

Aufgrund der Einführung der Formkonstante β weist das WEIBULL-Modell im Vergleich zum Modell erster Ordnung einen zusätzlichen Freiheitsgrad auf, der eine flexible Anpassung der Fitfunktion an unterschiedliche Zerfallsverläufe erlaubt. Der Wert der Formkonstante β ist dabei mit dem Abbaumechanismus verknüpft und sollte daher für begrenzte Temperaturberei-

che temperaturunabhängig sein.^[80] Für den spezifischen Fall $\beta = 1$ entspricht das WEIBULL-Modell dem Modell erster Ordnung.

Für die Beschreibung des eisenioneninduzierten Ascorbinsäureabbaus bietet die Arbeit von MELCHIN eine Gegenüberstellung unterschiedlicher kinetischer Modelle.^[15] Anpassungen nach nullter und erster Ordnung, sowie das WEIBULL-Modell und ein Gleichgewichtsansatz wurden miteinander verglichen. Das WEIBULL-Modell weist hier ein leicht besseres Maß der Anpassung an die experimentelle Daten ($R^2 > 0.95$) auf, als das Modell erster Ordnung ($R^2 > 0.93$). Darüber hinaus erfolgte die Berechnung der Zerfallskonstanten in Gegenwart von TBHP und Eisenionen nach beiden Modellen, wobei die Güte der Anpassungen an die Messdaten in diesen Fällen nicht dokumentiert ist. Auswertungen hinsichtlich der Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors nach ARRHENIUS (Tab. 12) auf Grundlage beider Modelle für verschiedenen Einsatzkonzentrationen AsAc und TBHP ergaben je nach untersuchtem Einsatzverhältnis unterschiedlich gute Anpassungen (R^2 0.950 - 0.991).

Tab. 12 Nach MELCHIN ermittelte ARRHENIUS-Parameter des AsAc-Zerfalls für verschiedene molare Einsatzverhältnisse (bezüglich AsAc) der Redoxinitiator-komponenten.^[15]

Molares Einsatzverhältnis AsAc/TBHP/Fe(III)	E_A [kJ mol ⁻¹]	Fehler E_A [kJ mol ⁻¹]	ln A_0	Fehler ln A_0
1.0 : 0.9 : 0.0	63.57	3.184	17.25	1.204
1.0 : 1.8 : 0.0	54.07	4.550	17.84	1.635
1.0 : 0.9 : $3.0 \cdot 10^{-3}$	67.15	3.395	22.01	1.262
1.0 : 1.8 : $3.0 \cdot 10^{-3}$	73.31	4.199	26.71	1.570

Eine umfassende Beschreibung der Zerfallsprozesse wird in dieser Arbeit durch eine Gegenüberstellung vier verschiedener Modelle gewährleistet, welche zur Auswertung jeder Messreihe herangezogen wurden. Anpassungen der gesamten Auswertungsbereiche erfolgen nach klassischen Auftragungen nullter Ordnung und erster Ordnung (1. Ord._(ges)). Verglichen werden außerdem die Auswertung nach dem WEIBULL-Modell sowie ein Ansatz nach erster Ordnung, bei dem nur die ersten 33% des Reaktionsverlaufes miteinbezogen werden (1. Ord._(33%)). Auf die genannten Methoden wird im Folgeabschnitt (Abschn. 5.2.4) detailliert eingegangen.

5.2.4. Beschreibung der kinetischen Auswerteverfahren

Die kinetische Auswertung von UV-VIS-Spektrensätsen erfolgte standardisiert in Abhängigkeit des gewählten kinetischen Modells bis zu AsAc-Gesamtumsätzen von maximal 94% - 97% für alle Zerfallsmessungen nach dem gleichen Vorgehen, welches im Folgenden exemplarisch anhand einer Messung mit molaren Einsatzverhältnissen der Komponenten AsAc/TBHP/Fe-kat. von $1.0 : 0.5 : 3.0 \cdot 10^{-3}$ bezüglich TBHP und einer Temperatur von $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**Abb. 29**) dargestellt wird. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums λ_{max} im Reaktionsverlauf von 253.0 nm auf 260.2 nm indiziert eine leichte Änderung des pH-Wertes von 3.8 auf 3.9 (vergl. Abschn. 5.2.2). Alle Evaluierungen erfolgten anhand geglätteter Spektrensätze („Gleitender Durchschnitt, fünf Punkte).

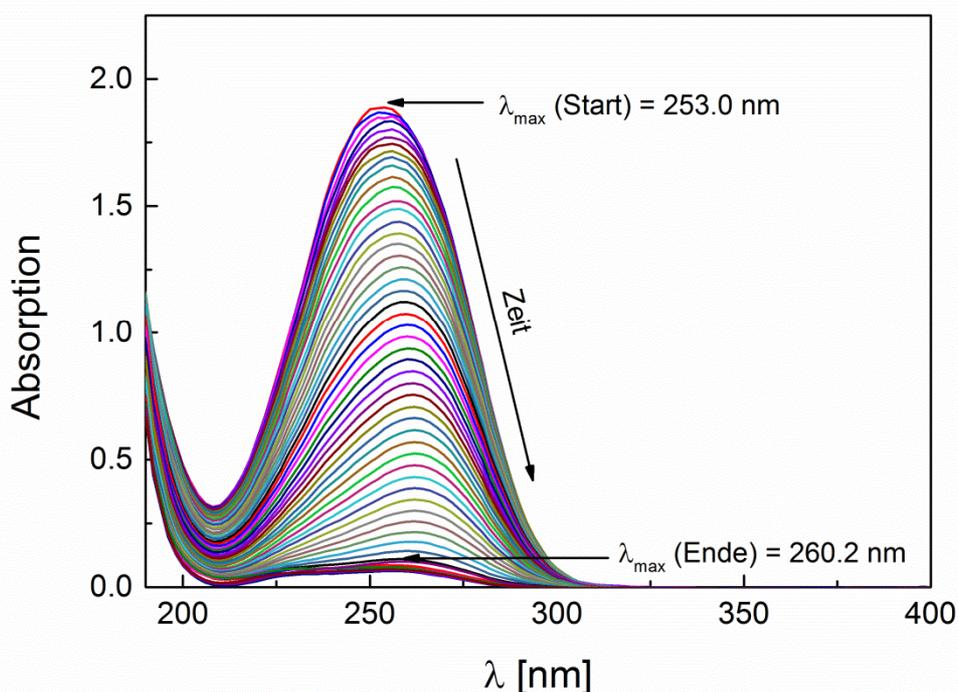


Abb. 29 Geglätteter Spektrensatz des AsAc-Zerfalls im Initiatorsystem AsAc/TBHP/Fe-kat mit einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten bezüglich TBHP von $1.0 : 0.5 : 3.0 \cdot 10^{-3}$, $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Generell wurden nur Daten unterhalb einer AsAc-Konzentration von $0.25\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ in die Auswertungen miteinbezogen, da oberhalb dieser Konzentration Artefakte in den Spektren auftraten. Im dargestellten Fall folgt die Reaktion bezüglich des Gesamtzerfallprozesses weder ideal einer Kinetik erster, noch nullter Ordnung (**Abb. 30**).

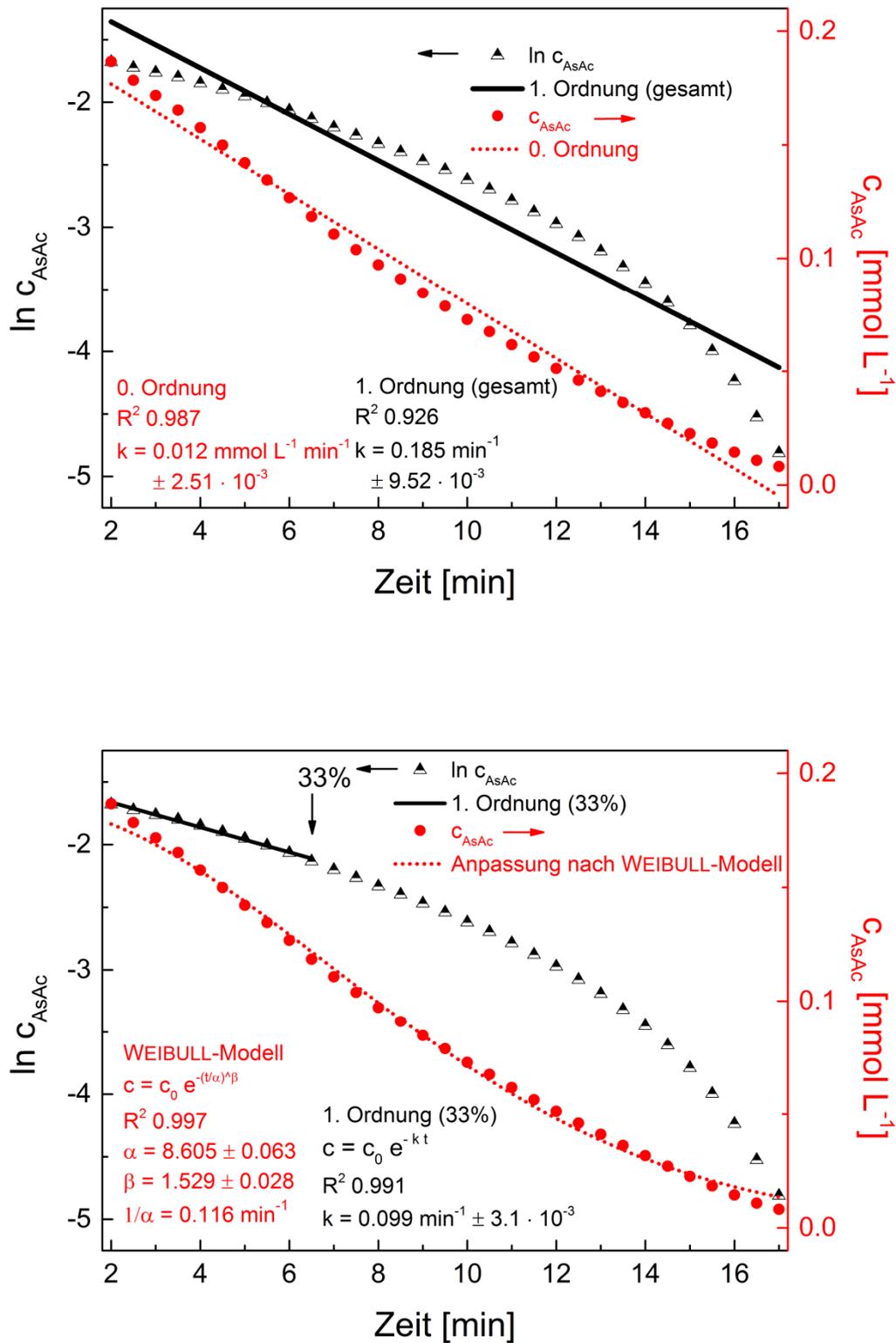


Abb. 30 Gegenüberstellung der Auswertung von AsAc-Zerfallsdaten nach dem Modell 1. Ord._(ges.), dem Modell nullter Ordnung (oben), sowie dem WEIBULL-Modell und dem Modell erster Ordnung unter Anpassung der ersten 33% des Verlaufes (unten). Das Beispiel zeigt eine Zerfallsmessung im Redoxinitiator AsAc/TBHP/Fe-kat mit molaren Einsatzverhältnissen der Komponenten bezüglich TBHP von $0.5 : 1.0 : 3.0 \cdot 10^{-3}$, $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$.

Daher erfolgen die Anpassungen nach beiden Modellen an den gesamten Reaktionsverlauf bei niedrigeren Korrelationen (R^2 0.926, bzw. R^2 0.987) als nach dem WEIBULL-Modell und der Auswertung der ersten 33% des Verlaufes nach erster Ordnung (R^2 0.997, bzw. 0.991).

Bezüglich des nach dem WEIBULL-Modell ermittelten Wertes für die Zerfallskonstante weicht die nach 1. Ord._(33%) ermittelte Konstante um 15% ab. Die ermittelten Unterschiede verwundern nicht, da die Reaktion bei höheren AsAc-Umsätzen nicht einer Kinetik erster Ordnung folgt und das Modell 1. Ord._(33%) den Prozess lediglich bis zu einem AsAc-Umsatz von 56% beschreibt. Die Anpassung nach dem WEIBULL-Modell ist hingegen bis zur Beendigung der Messung bei einem AsAc-Umsatz von 96% für die Beschreibung des Zerfallsprozesses geeignet. Auf die Anpassungsgüte der individuellen Fits bei verschiedenen Reaktionsbedingungen wird in den entsprechenden Abschnitten (5.2.5 - 5.2.6, 5.2.8) jeweils gesondert eingegangen.

5.2.5. Variierung des initialen AsAc-Anteils im System AsAc/TBHP/Fe-kat

Der Einfluss des initialen AsAc-Anteils auf die Abbaukinetik wurde bei vier verschiedenen Einsatzverhältnissen von AsAc im Temperaturbereich von 35 - 75 °C, einer konstanten TBHP-Startkonzentration von 0.44 mmol L⁻¹ sowie einem molaren Einsatzverhältnis des Katalysators von 3.0 · 10⁻³ bezüglich TBHP bestimmt. Jede Messung wurde als Dreifachbestimmung durchgeführt. Bezüglich des pH-Wertes wurden nur geringe Unterschiede über den Reaktionsverlauf, sowie aufgrund der unterschiedlichen initialen AsAc-Konzentrationen ermittelt (pH_{mittel} 3.8 - 3.9) (Abschn. 10.5, **Tab 67**). Die Eignung der jeweils angewendeten kinetischen Modelle zur Beschreibung der Zerfallsdaten wird anhand der Korrelationskoeffizienten der jeweiligen Anpassungen an die experimentellen Daten deutlich (**Tab. 13**).

Tab. 13 Übersicht der Anpassungsgüte der Experimente unter Variierung des initialen AsAc-Anteils.

AsAc-Anteil*	T [°C]	R ² 0. Ord.	R ² 1.Ord. _(ges.)	R ² 1. Ord. _(33%)	R ² WEIBULL
1.00	35	0.995	0.949	0.998	0.998
0.75	35	0.990	0.959	0.998	0.998
0.50	35	0.998	0.933	0.999	0.996
0.30	35	0.997	0.858	0.993	0.993
1.00	45	0.975	0.994	0.999	0.999
0.75	45	0.995	0.963	0.998	0.999
0.50	45	0.994	0.886	0.996	0.994
0.30	45	0.999	0.882	0.995	0.994
1.00	55	0.983	0.999	0.999	0.999
0.75	55	0.994	0.996	0.996	0.999
0.50	55	0.999	0.921	0.994	0.995
0.30	55	0.998	0.907	0.992	0.997
1.00	65	0.965	0.966	0.996	0.998
0.75	65	0.970	0.960	0.998	0.998
0.50	65	0.993	0.914	0.994	0.997
0.30	65	0.997	0.909	0.989	0.996
1.00	75	0.995	0.939	0.997	0.998
0.75	75	0.999	0.920	0.991	0.997
0.50	75	0.999	0.935	0.995	0.997
0.30	75	0.997	0.878	0.991	0.996

*molarer Anteil bezüglich TBHP

Sowohl die Anpassungen nach dem WEIBULL-Modell (R^2_{mittel} 0.995 - 0.998), als auch für das Modell 1. Ord._(33%) (R^2_{mittel} 0.992 - 0.997) weisen im gesamten Reaktionsraum ein hohe mittlere Korrelationsgüte auf. Beschreibung der Gesamtverläufe nach nullter Ordnung (R^2_{mittel} 0.981 - 0.998) und 1. Ord._(ges.) (R^2_{mittel} 0.887 - 0.969) erfolgen dagegen nur in Teilbereichen bei hohen Anpassungsgüten. Eine differenzierte Betrachtung der Abhängigkeit der Anpassungsgüte vom AsAc-Anteil und von der Temperatur zeigt, dass der Gesamtverlauf des Zerfalls nur bei hohen AsAc-Anteilen einer Kinetik erster Ordnung entspricht (**Abb. 31**).

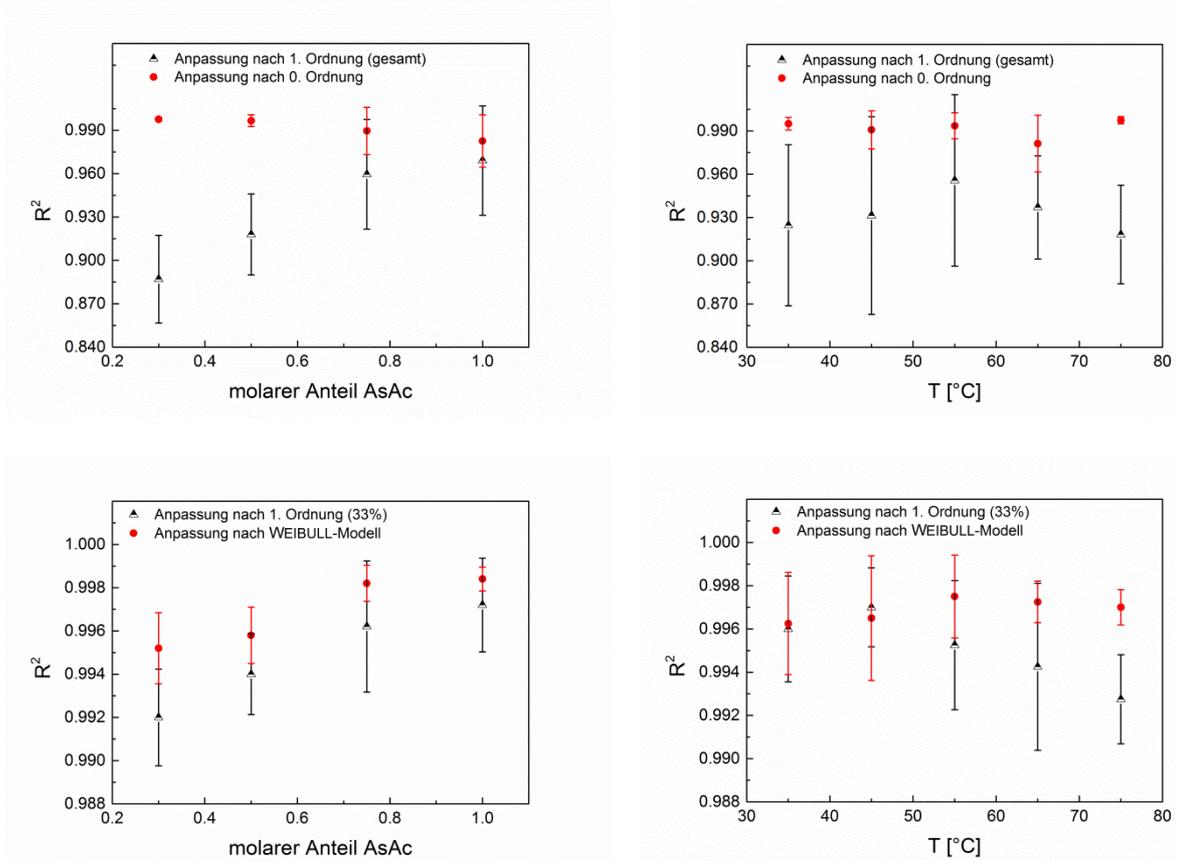


Abb. 31 Trends der mittleren Korrelationskoeffizienten der unterschiedlichen Modelle bei Variierung des AsAc-Anteils (links, die Mittelwertbildung basiert auf jeweils fünf Werten auf der Grundlage von insgesamt fünfzehn Einzelmessungen) sowie der Temperatur (rechts, die Mittelwertbildung basiert auf jeweils vier Werten auf der Grundlage von insgesamt zwölf Einzelmessungen).

Die Beschreibung nach 1. Ord._(33%) erfolgt bei niedrigeren Temperaturen und hohen AsAc-Anteilen bei leicht höheren Korrelationen. Der Bereich der R^2 -Werte von 0.992 - 0.997 belegt, dass die Kinetik des Zerfalls bei niedrigen AsAc-Umsätzen weitestgehend einer Kinetik erster Ordnung folgt. Anpassungen nach dem WEIBULL-Modell an den gesamten Reaktionsverlauf erfolgen aufgrund der Flexibilität des Modells weitestgehend unabhängig von den Reaktionsbedingungen bei hohen Korrelationskoeffizienten (**Abb. 31**, unten). In Hinsicht auf Emulsionspolymerisationsprozesse ist die Radikalerzeugungsrate der Initiatoren zu Beginn

der Reaktion bei niedrigen AsAc-Umsätzen von besonderem Interesse, da diese einen direkten Einfluss auf die Partikelbildungsphase und somit auf die Latexeigenschaften hat. Im Folgenden wird daher betrachtet, bis zu welchen AsAc-Umsätzen die Reaktion ideal einer Kinetik erster Ordnung folgt. Der Zeitpunkt an dem die Reaktion nicht mehr einer Kinetik erster Ordnung entspricht, ist in logarithmischen Auftragungen der AsAc-Konzentration gegen die Zeit durch einen Knickpunkt gekennzeichnet, ab dem von einem linearen Zusammenhang abgewichen wird (**Abb. 32**). Der zugehörige AsAc-Umsatz zu diesem Zeitpunkt wird im Folgenden als $U_{1.order}$ bezeichnet. Das angelegte Kriterium für die Bestimmung des AsAc-Umsatzes $U_{1.order}$ ist als der Zeitpunkt definiert, ab dem lineare Anpassungen an die logarithmischen Konzentrationsverläufe R^2 -Werte von 0.997 unterschreiten.

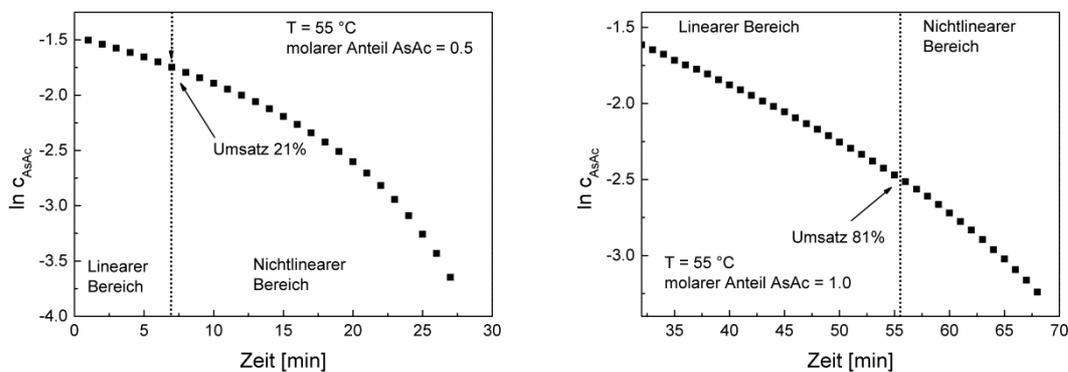


Abb. 32 Logarithmische Auftragung der AsAc-Konzentration gegen die Zeit bei unterschiedlichen AsAc-Anteilen bezüglich TBHP bei 55 °C.

Bei äquimolaren Einsatzverhältnissen von AsAc und TBHP folgt die Kinetik bis zu hohen Umsätzen von ca. 80% einer Kinetik erster Ordnung (**Abb. 33**). Bei Herabsenkungen der initialen AsAc-Anteile verschiebt sich $U_{1.order}$ zu niedrigeren Umsätzen. Unter der Annahme einer weitestgehenden Temperaturabhängigkeit ergibt sich nach Mittelung der in **Abb. 33** dargestellten Daten ein Trend für $U_{1.order}$ in Abhängigkeit des AsAc-Anteils (**Tab. 14**).

Tab. 14 Abhängigkeit der Reaktionskinetik vom AsAc-Anteil.

AsAc-Anteil*	$U_{1.order}$ [%]	\pm Fehler**
0.30	9.81	8.78
0.50	40.9	13.8
0.75	70.6	1.56
1.00	77.6	7.64

*molarer Anteil bezüglich TBHP, **Standardabweichung des Mittelwertes

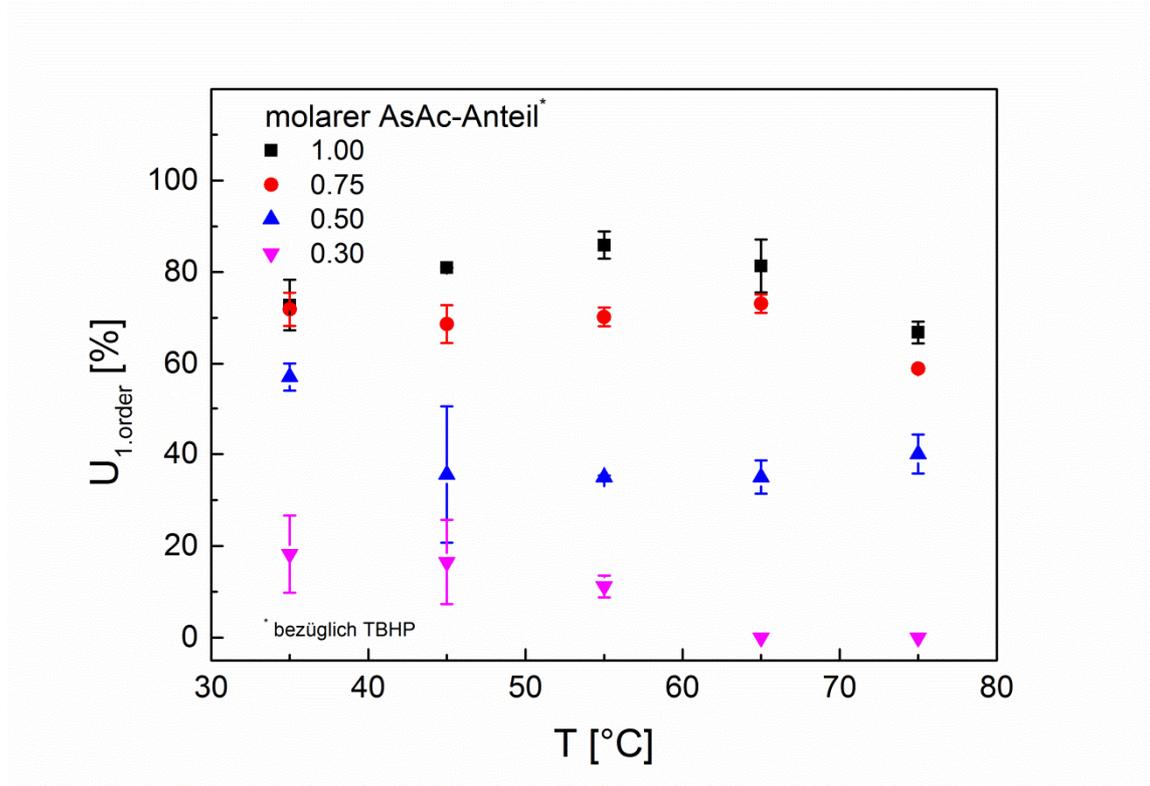


Abb. 33 AsAc-Umsätze, bis zu denen der AsAc-Zerfall einer Kinetik erster Ordnung folgt in Abhängigkeit der Temperatur und des initialen molaren AsAc-Anteils.

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit können die ARRHENIUS-Parameter in Abhängigkeit des initialen AsAc-Anteils bestimmt werden. Hinsichtlich der Auslegung der Redoxinitiatoren für Polymerisationsprozesse sind insbesondere vergleichbare Geschwindigkeitskonstanten des gesamten AsAc-Abbauprozesses von Interesse, da anhand dieser gezielte Einstellungen der Komponentenverhältnisse an unterschiedliche Verweilzeiten und Temperaturen möglich sind. Die Bestimmung von ARRHENIUS-Parametern geschieht daher im Folgenden auf Grundlage von nach dem WEIBULL-Modell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten, welche im Vergleich zu Beschreibungen des Gesamtverlaufs nach nullter und erster Ordnung hohe Korrelationen unabhängig von den Komponentenverhältnissen und der Reaktionstemperatur aufweisen. Ein Vergleich der Ergebnisse mit einer Auswertung nach einem klassischen kinetischen Modell geschieht mit dem Modell 1. Ord._(33%), welches nur einen Teil des Gesamtverlaufes beschreibt, jedoch im gewählten Ausschnitt eine hohe Korrelationsgüte aufweist.

Die zugrunde liegenden, individuellen Zerfallskonstanten sind im Anhang zusammengefasst (Abschn. 10.5, **Tab. 68**). Die graphische Darstellung der Auswertung ist im Folgenden für jedes Einsatzverhältnis der Komponente AsAc separat gezeigt (**Abb. 34**). Sowohl die logarithmischen Auftragungen des reziproken Skalierungsfaktors des WEIBULL-Modells $1/\alpha$

(R^2 0.979 - 0.996), als auch der nach dem Modell 1. Ord._(33%) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k (R^2 0.978 - 0.997) gegen die reziproke Temperatur weisen lineare Zusammenhänge auf.

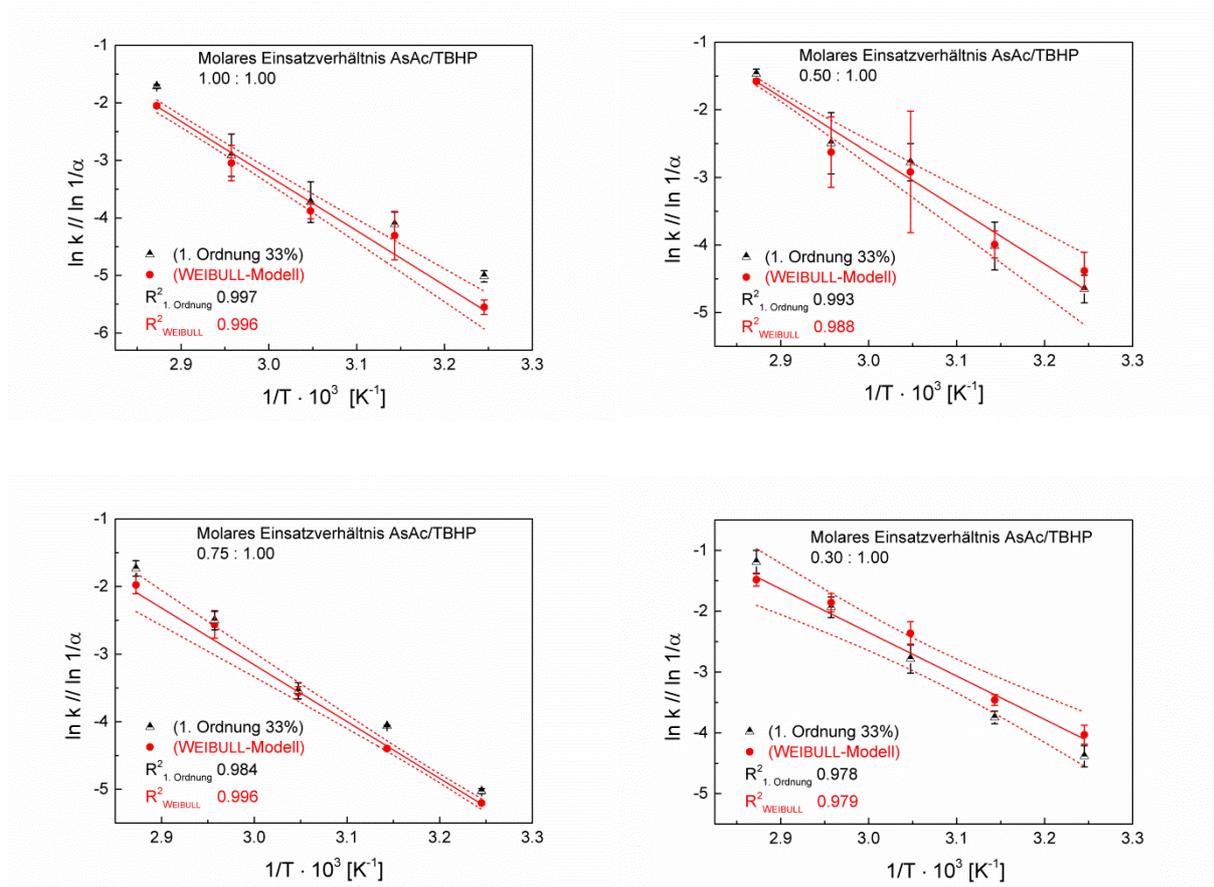


Abb. 34 ARRHENIUS-Plots der auf Grundlage des WEIBULL-Modells ermittelten Zerfallskonstanten bei unterschiedlichen AsAc-Anteilen und einem konstanten molaren Fe(III)-Anteil von $3.0 \cdot 10^{-3}$ bezüglich TBHP. Die gestrichelten Linien entsprechen dem 95%-Konfidenzintervall, die Fehlerangabe der Standardabweichung des Mittelwertes der Dreifachbestimmungen.

Sie können daher als Grundlage für die Berechnung der Aktivierungsenergien des AsAc-Zerfalls herangezogen werden. Während die individuellen Geschwindigkeitskonstanten für beide Modelle dargestellt werden, sind die jeweiligen linearen Anpassungen der Übersicht halber nur für die nach dem WEIBULL-Modell ermittelten Konstanten gezeigt (**Abb. 34**). Die Darstellung der Abhängigkeit der ARRHENIUS-Parameter vom AsAc-Anteil erfolgt ergänzt um die direkte Gegenüberstellung der Geschwindigkeitskonstanten $k_{ref.}$ bei einer Referenztemperatur von 55 °C (**Tab. 15**). Demnach hat eine Verminderung des initialen AsAc-Anteils eine Erhöhung der AsAc-Abbaugeschwindigkeit zur Folge. Darüber hinaus zeigen die auf Grundlage des WEIBULL-Modells berechneten ARRHENIUS-Parameter Trends in Abhängigkeit des initialen AsAc-Anteils (**Abb. 35**).

Tab. 15 *ARRHENIUS-Parameter und Referenzgeschwindigkeitskonstanten ($T = 55\text{ °C}$) des AsAc-Zerfalls bei Variierung des initialen AsAc-Anteils und einem konstantem molaren Fe(III)-Anteil von $3.0 \cdot 10^{-3}$ bezüglich TBHP.*

Parameter →	$\ln(A_0)$	E_a [kJ mol ⁻¹]	k_{ref} [min ⁻¹]	$\ln(A_0)$	E_a [kJ mol ⁻¹]	k_{ref} [min ⁻¹]
Modell →	WEIBULL	WEIBULL	WEIBULL	1. Ord. _(33%)	1. Ord. _(33%)	1. Ord. _(33%)
AsAc* ↓						
1	25.23 ± 0.869	79.00 ± 2.475	0.024	23.86 ± 0.766	74.04 ± 2.189	0.038
0.75	23.93 ± 0.275	74.95 ± 2.285	0.029	22.09 ± 1.892	69.18 ± 5.011	0.038
0.5	22.07 ± 1.291	68.48 ± 3.729	0.048	23.16 ± 1.034	71.30 ± 2.934	0.051
0.3	19.09 ± 1.889	59.45 ± 5.112	0.067	24.48 ± 2.070	74.43 ± 5.524	0.061

*molarer Anteil bezüglich TBHP

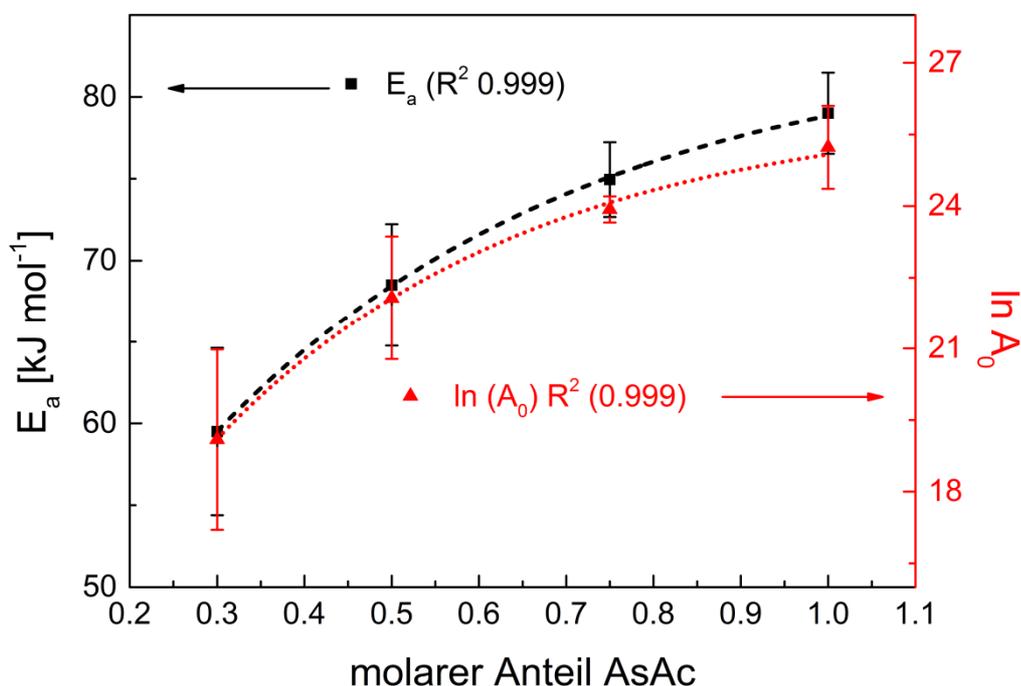


Abb. 35 *Verlauf der auf Grundlage des WEIBULL-Modells berechneten ARRHENIUS-Parameter in Abhängigkeit des AsAc-Anteils bei einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten TBHP/Fe(III) von 1.0 : $3.0 \cdot 10^{-3}$. Alle molaren Einsatzverhältnisse sind auf den TBHP-Anteil bezogen.*

Steigerungen des initialen AsAc-Anteils gehen mit einer Erhöhung von $\ln(A_0)$ und E_a einher. Die Zusammenhänge zwischen $\ln(A_0)$ bzw. E_a und dem initialen AsAc-Anteil lassen sich mit-

tels asymptotischer Funktionen bei jeweils hoher Korrelation (R^2 0.999) beschreiben. Es folgen die empirischen Formeln:

$$E_a \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]} = (83.6 \pm 0.83) - (48.3 \pm 0.81) \cdot (0.099 \pm 0.014)^{n_{\text{AsAc}}} \quad (5.5)$$

und

$$\ln(A_0) = (26.1 \pm 0.47) - (15.9 \pm 0.75) \cdot (0.064 \pm 0.019)^{n_{\text{AsAc}}} \quad (5.6)$$

mit n_{AsAc} = molarer Anteil AsAc bezüglich TBHP.

Insgesamt spricht die Erhöhung der Aktivierungsenergie bei ansteigendem AsAc-Gehalt für eine Änderung der bestimmenden Reaktion. Die Auftragung der ermittelten Zerfallskonstanten nach beiden kinetischen Modellen zeigen vergleichbare Abhängigkeiten der Zerfallsgeschwindigkeiten vom initialen AsAc-Gehalt. (**Abb. 36**). Der Messbereich ist dabei um ein Kontrollexperiment bei einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten AsAc/TBHP/Fe-kat = 2.0 : 1.0 : 3.0 · 10⁻³ bezüglich TBHP erweitert.

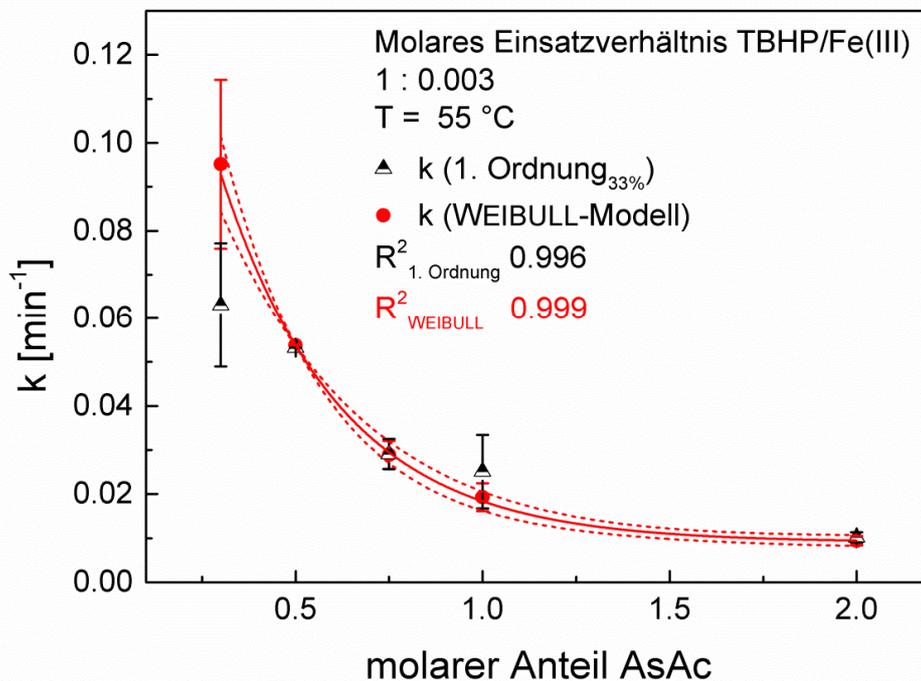


Abb. 36 Abhängigkeit der AsAc-Abbaugeschwindigkeit vom initialen AsAc-Anteil bezüglich TBHP bei 55 °C im Redoxinitiator AsAc/TBHP/Fe-kat. Der Exponentielle Fit ist für die nach dem WEIBULL-Modell ermittelten k -Werte gezeigt, die gestrichelten Linien entsprechen dem 95%-Konfidenzintervall.

Der auf Grundlage des WEIBULL-Modells ermittelte Verlauf ergibt sich zu:

$$k_{\text{WEIBULL}}[\text{min}^{-1}] = (2.151 \pm 1.28 \cdot 10^{-2}) \cdot e^{(n_{\text{AsAc}}/0.318 \pm 0.01)} + (9.09 \cdot 10^{-3} \pm 3.17 \cdot 10^{-4}) \quad (5.7)$$

Der Zusammenhang basierend auf der Auswertung nach dem Modell 1. Ord._(33%) lautet:

$$k_{1.\text{Ord.}33\%}[\text{min}^{-1}] = (0.156 \pm 4.75 \cdot 10^{-2}) \cdot e^{(n_{\text{AsAc}}/0.396 \pm 0.01)} + (9.14 \cdot 10^{-3} \pm 1.92 \cdot 10^{-4}) \quad (5.8)$$

Weitere Erhöhungen des initialen AsAc-Anteils über ein molares Einsatzverhältnis von AsAc/TBHP von 2.0 : 1.0 resultieren demnach in keiner weiteren Herabsetzung der AsAc-Abbaugeschwindigkeit. Betrachtungen weiterer Verläufe der Zerfallskonstanten in Abhängigkeit des initialen AsAc-Anteils machen deutlich, dass diese im gesamten Temperaturbereich exponentiellen Zusammenhängen folgen (**Abb. 37**).

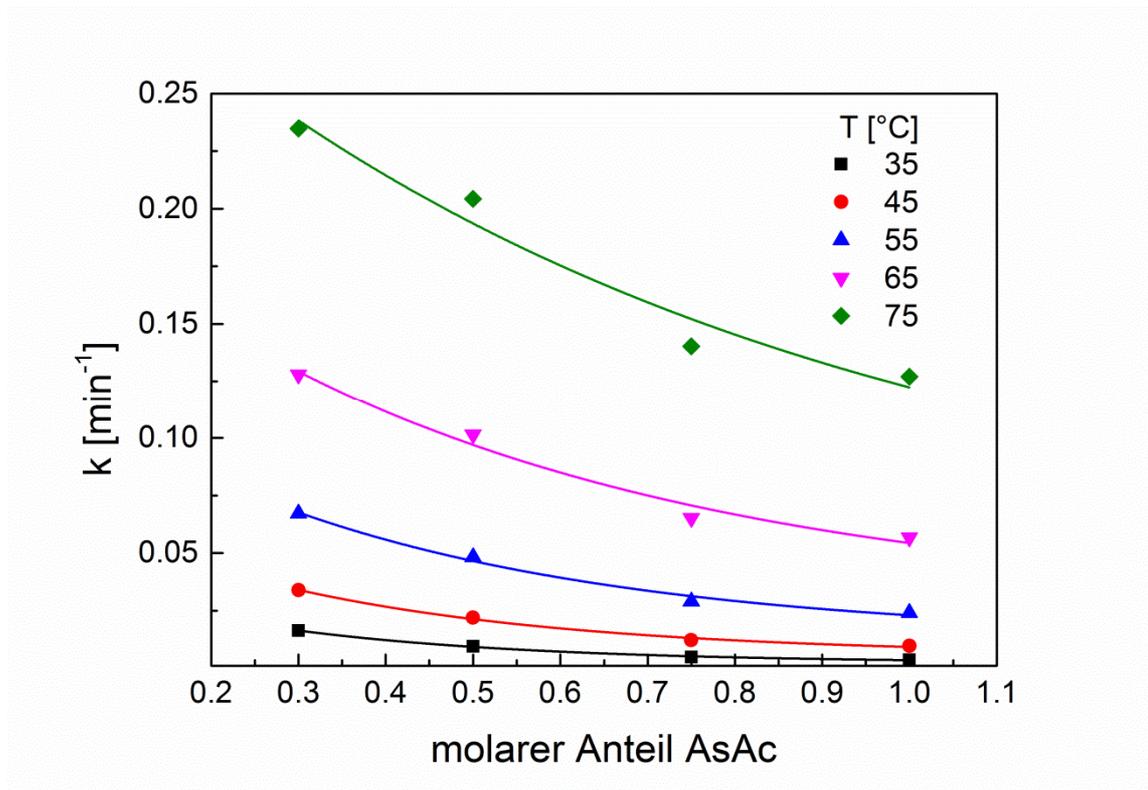


Abb. 37 Einfluss des initialen molaren AsAc-Anteils bezüglich TBHP auf die AsAc-Zerfallsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Temperaturen. Die dargestellten Geschwindigkeitskonstanten wurden auf Basis der nach dem WEIBULL-Modell berechneten ARRHENIUS-Parameter (Tab. 15) berechnet.

Mechanistisch betrachtet können mehrere Ansätze Erklärungen für die ermittelten Zusammenhänge liefern. Im Falle eines radikalisch autokatalysierten Abbaumechanismus würde die Funktion von AsAc als Antioxidans und Radikalfänger (siehe Abschn. 4.1) bei insgesamt niedrigeren initialen AsAc-Konzentrationen bereits bei geringeren Umsätzen zu Änderungen der Kinetik und einem zusätzlichem und somit schnelleren AsAc-Abbau führen. Gestützt wird

diese These durch die Ergebnisse bezüglich des Umsatzes, bis zu dem die Reaktion einer Kinetik erster Ordnung folgt (**Tab. 14**, **Abb. 33**). Ebenfalls in Betracht zu ziehen sind geschwindigkeitsbestimmende Reaktionen über reaktive AsAc-Fe-Komplexe, welche in Abhängigkeit des AsAc-Anteils dominant in unterschiedlich hoch substituierten Formen vorlägen (siehe Abschn. 4.2.5), wodurch unterschiedliche Reaktivitäten hinsichtlich TBHP gegeben wären. Einflüsse des pH-Wertes sind aufgrund der geringen Unterschiede ($\Delta \text{pH} = 0.1$) als unwahrscheinlich einzustufen.

Insgesamt stellt die Variierung des AsAc-Anteils ein wirksames Mittel zur Beeinflussung der Zerfallsraten dar: So decken die in **Abb. 37** dargestellten Reaktionen Bereiche der Halbwertszeiten von ca. 3 - 190 min ab.

5.2.6. Variierung des Katalysatoranteils im System AsAc/TBHP/Fe-kat

Der Einfluss des Fe(III)-Anteils auf die Abbaukinetik wurde bei vier verschiedenen Einsatzverhältnissen von Fe(III) im Temperaturbereich von 35 - 75 °C und äquimolaren initialen AsAc- sowie TBHP-Startkonzentrationen von 0.44 mmol L⁻¹ bestimmt. Jede Messung wurde als Dreifachbestimmung durchgeführt. Eine leichte Änderung des pH-Wertes im Reaktionsverlauf von 3.8 auf 3.9 wurde unabhängig vom Fe(III)-Anteil ermittelt. Die Eignung der jeweils angewendeten kinetischen Modelle zur Beschreibung der Zerfallsdaten wird anhand der mittleren Korrelationskoeffizienten der jeweiligen Anpassungen an die experimentellen Daten deutlich (**Tab. 16**).

Tab. 16 Übersicht der Anpassungsgüte der Experimente unter Variierung des Fe(III)-Anteils bei äquimolaren Einsatzverhältnissen von AsAc und TBHP.

Fe(III)- Anteil*	T [°C]	R ² 0. Ord.	R ² 1.Ord.(ges.)	R ² 1. Ord.(33%)	R ² WEIBULL
9.0 · 10 ⁻³	35	0.991	0.959	0.999	0.992
1.2 · 10 ⁻²	35	0.997	0.940	0.998	0.993
1.5 · 10 ⁻²	35	0.996	0.941	0.999	0.989
3.0 · 10 ⁻²	35	0.996	0.950	0.998	0.997
9.0 · 10 ⁻³	45	0.998	0.931	0.998	0.989
1.2 · 10 ⁻²	45	0.998	0.942	0.998	0.989
1.5 · 10 ⁻²	45	0.998	0.942	0.997	0.995
3.0 · 10 ⁻²	45	0.995	0.938	0.998	0.988
9.0 · 10 ⁻³	65	0.994	0.946	0.998	0.991
1.2 · 10 ⁻²	65	0.992	0.953	0.999	0.994
1.5 · 10 ⁻²	65	0.993	0.953	0.998	0.991
3.0 · 10 ⁻²	65	0.994	0.951	0.998	0.993
9.0 · 10 ⁻³	75	0.986	0.972	0.999	0.995
1.2 · 10 ⁻²	75	0.987	0.976	0.998	0.997
1.5 · 10 ⁻²	75	0.977	0.978	0.999	0.991
3.0 · 10 ⁻²	75	0.985	0.959	0.999	0.997

* molarer Anteil bezüglich AsAc und TBHP.

Sowohl Anpassungen nach dem WEIBULL-Modell (R^2_{mittel} 0.992 - 0.995) als auch nach dem Modell 1. Ord.(33%) (R^2_{mittel} 0.997 - 0.999) weisen im Mittel unabhängig von den Reaktionsbedingungen im gesamten Reaktionsraum ein hohe Korrelationsgüte auf (**Abb. 38**). Anpassungen nach nullter Ordnung (R^2 0.982 - 0.997) erfolgen im Mittel ebenfalls bei hoher Korre-

lation. Globale Anpassungen nach 1. Ord._(ges.) sind bei allen Reaktionsbedingungen nicht für eine gute Beschreibung der Reaktionsverläufe geeignet (R^2_{mittel} 0.949 - 0.962).

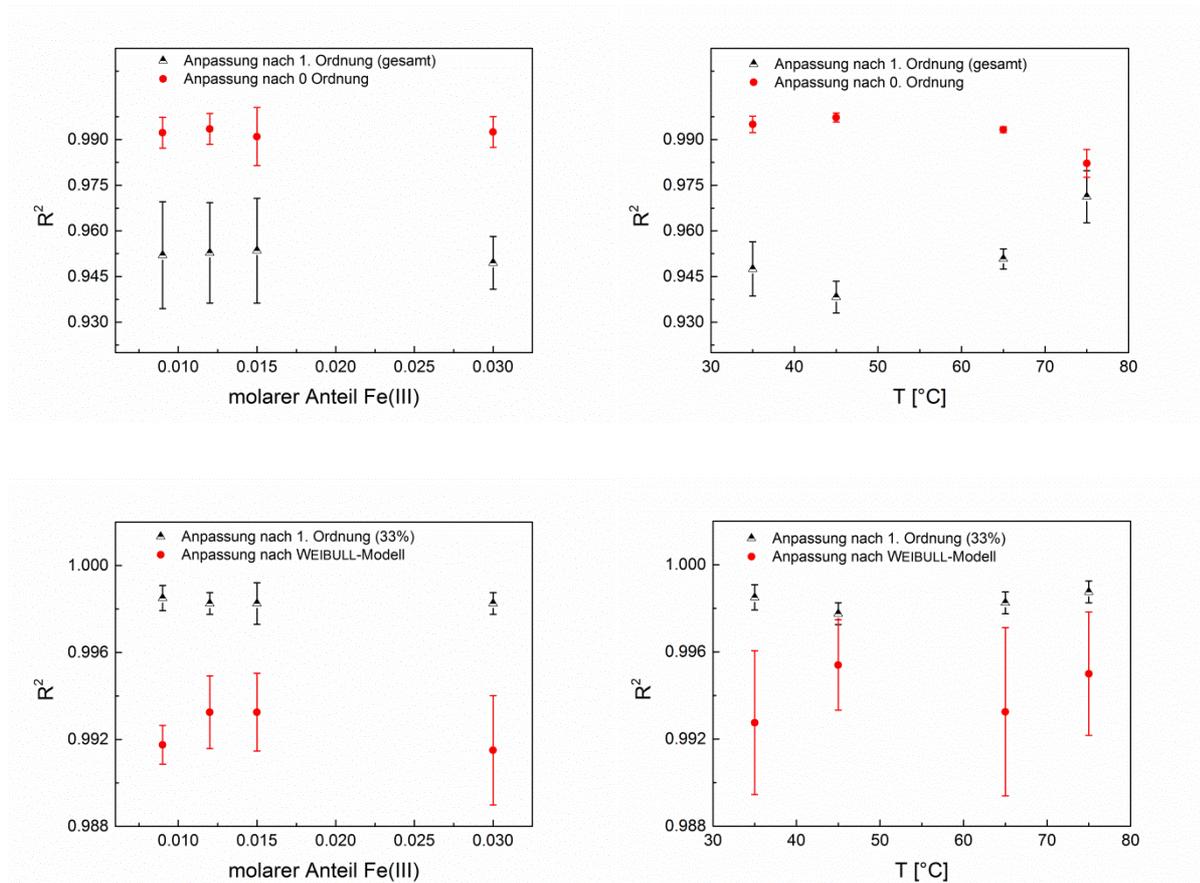


Abb. 38 Trends der mittleren Korrelationskoeffizienten der unterschiedlichen Modelle bei Variierung des Fe(III)-Anteils (links) und der Temperatur (rechts). Die jeweilige Mittelwertbildung erfolgt aus jeweils vier Werten und basiert insgesamt auf zwölf Einzelmessungen.

Analog zu den Reaktionen bei Variierungen des initialen AsAc-Anteils folgt die Reaktion zu Beginn demnach einer Kinetik erster Ordnung, bevor es zu Abweichungen kommt. Der AsAc-Umsatz, ab dem die Reaktion nicht mehr einer Kinetik erster Ordnung entspricht, wird entsprechend dem Vorgehen in Abschn. 5.2.5 ermittelt. Der Umsatz, bis zu dem die Reaktion sich mit einem linearen Fit erster Ordnung bei einer Korrelationsgüte von $R^2 \geq 0.997$ beschreiben lässt, ist bei Variierungen des Fe(III)-Anteils sowohl von der Temperatur, als auch der Menge des eingesetzten Katalysators weitestgehend unabhängig (**Abb. 39**).

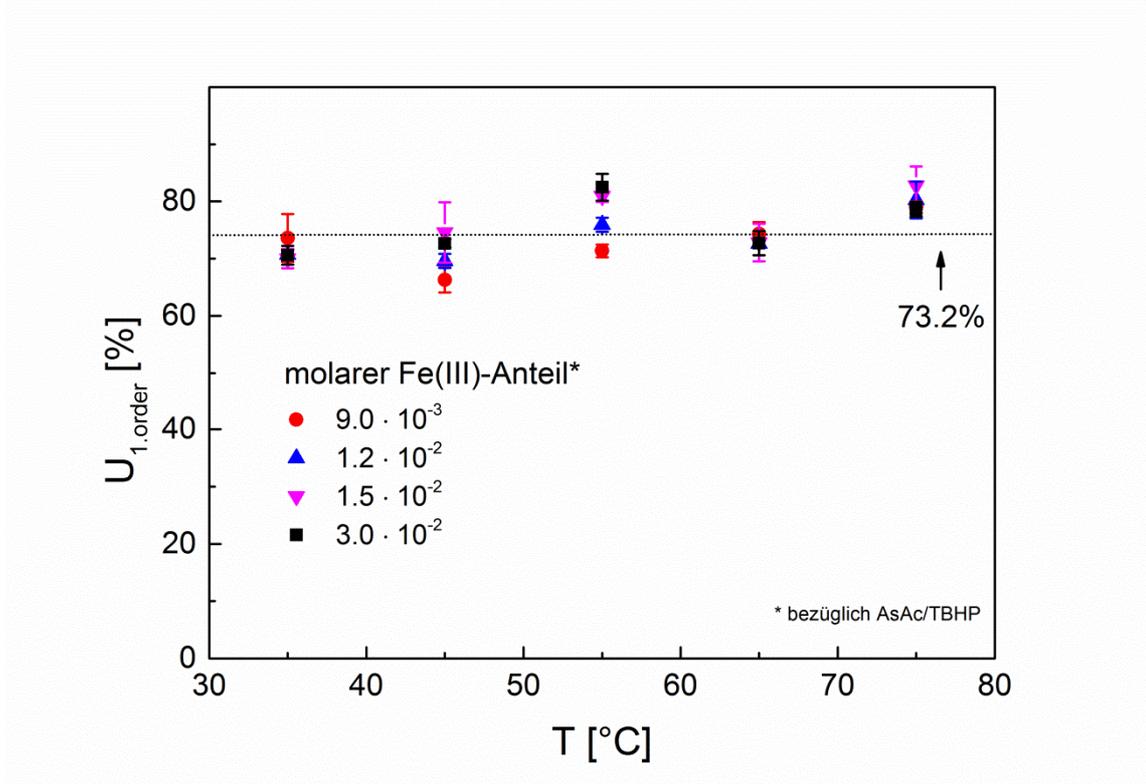


Abb. 39 AsAc-Umsätze, bis zu denen der AsAc-Zerfall einer Kinetik erster Ordnung folgt in Abhängigkeit der Temperatur sowie des molaren Fe(III)-Anteils bezüglich AsAc und TBHP bei äquimolaren Einsatzverhältnissen der Komponenten.

Eine Mittelwertbildung über alle Messwerte ergibt einen AsAc-Umsatz von $73.2\% \pm 3.86\%$, bis zu dem die Kinetik der Reaktion dem Modell erster Ordnung ideal folgt. Dieses Ergebnis stimmt mit den Ergebnissen für das System AsAc/TBHP/Fe-kat mit einem molaren Einsatzverhältnissen der Komponenten von $1.0 : 1.0 : 3.0 \cdot 10^{-3}$ bezüglich des Peroxids überein. Variationen des Fe(III)-Anteils sind demnach ein geeignetes Mittel, ohne Beeinflussungen der kinetischen Ordnung des Gesamtverlaufes, die Reaktionsgeschwindigkeiten zu steuern.

Die Einflüsse der Temperatur und des Fe(III)-Anteils auf die Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich auf Grundlage der ermittelten Zerfallskonstanten quantifizieren. Die Berechnung von ARRHENIUS-Zusammenhängen für die verschiedenen Fe(III)-Einsatzverhältnisse erfolgt vergleichend sowohl für die nach dem WEIBULL-Modell, als auch für die nach dem Modell 1.Ord._(33%) ermittelten Zerfallskonstanten (**Abb. 40**). Die zugrunde liegenden, individuellen Zerfallskonstanten sind im Anhang hinterlegt (Abschn. 10.5, **Tab. 69**).

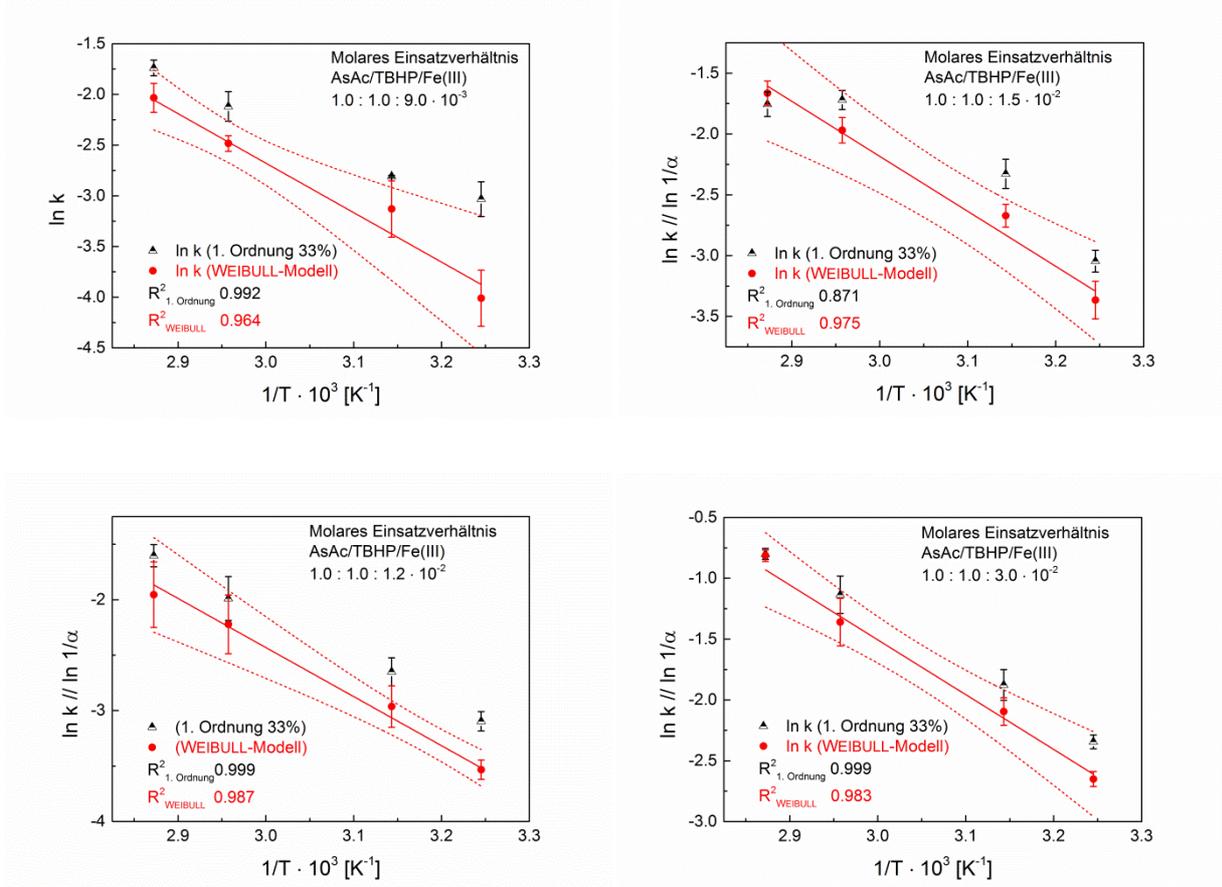


Abb. 40 ARRHENIUS-Plots der auf Grundlage des WEIBULL-Modells ermittelten Zerfallskonstanten bei unterschiedlichen Fe(III)-Anteilen sowie äquimolaren Einsatzverhältnissen von AsAc und TBHP.

Die ARRHENIUS-Parameter und daraus abgeleiteten Referenzgeschwindigkeitskonstanten bei 55 °C sind in **Tab. 17** zusammengefasst. Die Betrachtung der Abbaukonstanten zeigt übereinstimmend nach beiden Auswertungsmethoden, dass Steigerungen des Fe(III)-Anteils mit Erhöhungen der AsAc-Abbaugeschwindigkeiten einhergehen. Insbesondere bemerkenswert ist die starke Verringerung der Aktivierungsenergie um ca. 40 kJ mol⁻¹ bei einer Erhöhung des molaren Fe(III)-Anteils über ein Verhältnis von 3.0 · 10⁻³ bezüglich AsAc hinaus (Vergl. **Tab. 15**). Dieses Ergebnis indiziert, dass bei einem molaren Fe(III)-Anteil von 3.0 · 10⁻³ bezüglich AsAc und TBHP die Reaktion nicht nach einem komplett katalysator kontrollierten Mechanismus abläuft, was demnach erst oberhalb molarer Fe(III)-Anteile von $\geq 9.0 \cdot 10^{-3}$ - 1.2 · 10⁻² der Fall wäre.

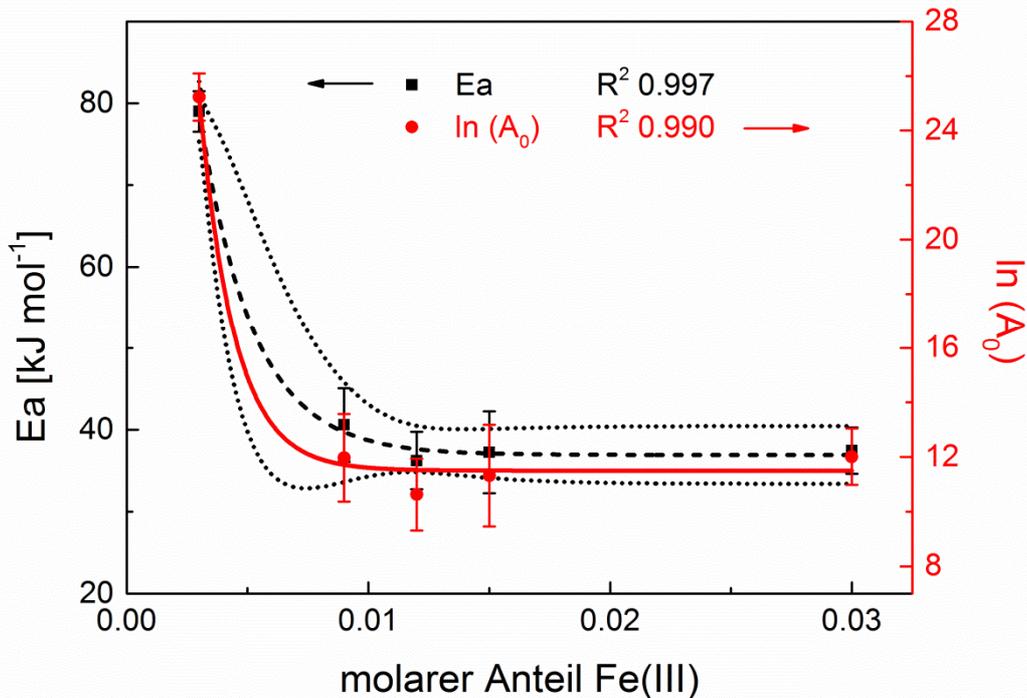
Zusätzliche Messungen im Bereich großer Veränderungen der ARRHENIUS-Parameter bei molaren Fe(III)-Anteilen von 3.0 · 10⁻³ - 9.0 · 10⁻³ ließen eine exaktere Bestimmung des vollständig katalysator kontrollierten Bereiches zu.

Tab. 17 *ARRHENIUS-Parameter und Referenzgeschwindigkeitskonstanten ($T = 55\text{ °C}$) bei Variierung des Fe(III)-Anteils sowie äquimolaren Anteilen AsAc und TBHP.*

Parameter →	$\ln(A_0)$	E_a [kJ mol ⁻¹]	k_{ref} [min ⁻¹]	$\ln(A_0)$	E_a [kJ mol ⁻¹]	k_{ref} [min ⁻¹]
Modell → Fe* ↓	WEIBULL	WEIBULL	WEIBULL	1. Ord. _(33%)	1. Ord. _(33%)	1. Ord. _(33%)
$9.0 \cdot 10^{-3}$	11.97 ± 0.805	40.49 ± 4.479	0.055	9.363 ± 0.621	32.19 ± 1.645	0.088
$1.2 \cdot 10^{-2}$	10.85 ± 0.952	36.81 ± 2.482	0.071	9.796 ± 0.244	33.01 ± 6.562	0.099
$1.5 \cdot 10^{-2}$	11.38 ± 1.276	37.95 ± 3.444	0.091	11.43 ± 1.727	36.93 ± 4.639	0.122
$3.0 \cdot 10^{-2}$	12.01 ± 1.033	37.46 ± 2.823	0.179	11.07 ± 0.142	34.35 ± 0.389	0.216

*molarer Fe(III)-Anteil bezüglich AsAc und TBHP

Auf Grundlage der in **Tab. 17** dargestellten Werte sind Beschreibungen der Abhängigkeiten zwischen E_a und dem Fe(III)-Anteil mittels exponentieller Funktionen (R^2 0.988 -0.991) möglich (**Abb. 41**).


Abb. 41 *Verlauf der auf Grundlage des WEIBULL-Modells berechneten ARRHENIUS-Parameter in Abhängigkeit des Fe(III)-Anteils bei äquimolaren Einsatzverhältnissen der Komponenten AsAc und TBHP. Die molaren Einsatzverhältnisse sind auf den AsAc- und TBHP-Anteil bezogen.*

Basierend auf den nach dem WEIBULL-Modell ermittelten Daten folgt für den Verlauf der Aktivierungsenergie:

$$E_a \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]} = (163.5 \pm 49.68) \cdot e^{(-n\text{Fe(III)})/2.210 \cdot 10^{-3} \pm 5.117 \cdot 10^{-4}} + (36.92 \pm 0.818) \quad (5.9)$$

und

$$\ln(A_0) = (109.9 \pm 285.3) \cdot e^{(-n\text{Fe(III)})/1.44 \cdot 10^{-3} \pm 1.81 \cdot 10^{-4}} + (11.50 \pm 0.487) \quad (5.10)$$

mit $n\text{Fe(III)}$ = molarer Anteil Fe(III) bezüglich AsAc und TBHP.

Nach Gl. 5.9 ergäbe sich für den vollständig unkatalysierten AsAc-Zerfall eine Aktivierungsbarriere von $200 \pm 50.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei einem hohen Unterschied zum vollständig katalysierten AsAc-Zerfall mit einer Aktivierungsenergie von ca. 30 kJ mol^{-1} . Eine Gegenüberstellung der nach Gl. 5.5 und Gl. 5.9 berechneten Aktivierungsenergie bei einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten $\text{AsAc/TBHP/Fe(III)} = 1.0 : 1.0 : 3.0 \cdot 10^{-3}$ zeigt eine hohe Übereinstimmung der nach den verschiedenen Zusammenhängen ermittelten Werte ($78.81 \text{ kJ mol}^{-1}$, Gl. 5.5, bzw. $78.99 \text{ kJ mol}^{-1}$ Gl. 5.9).

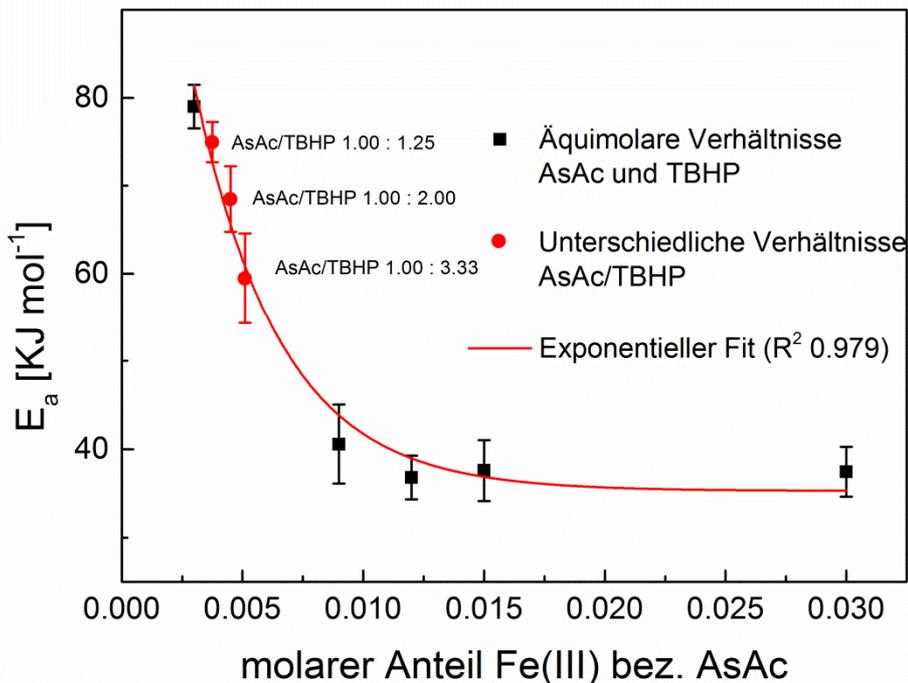


Abb. 42 Verlauf der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit des AsAc zu Fe(III)-Verhältnisses. Die Angabe aller molaren Verhältnisse ist auf AsAc bezogen. Ergebnisse bei äquimolaren Anteilen AsAc und TBHP (schwarze Kästen) sind ergänzt um experimentelle Daten bei verschiedenen Einsatzverhältnissen der Komponenten (rote Punkte). Die Darstellung basiert auf 108 Einzelmessungen des AsAc-Zerfalls.

Zum weitergehenden Verständnis des Zusammenhanges zwischen Aktivierungsenergie und Fe-(III)-Anteil werden im Folgenden die in Abschn. 5.2.5 beschriebenen Verläufe der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit des initialen molaren AsAc-Anteils hinzugezogen (**Abb. 35**) und im Bezug auf das AsAc zu Fe(III)-Verhältnis dargestellt. Aus der Kombination der in **Abb. 35** und **Abb. 41** gezeigten Zusammenhänge resultiert ein im Bereich hoher Änderungen der Aktivierungsenergie (molare Anteile von Fe(III) bez. AsAc $\leq 9.0 \cdot 10^{-3}$) ergänzter Verlauf (**Abb. 42**). Hierbei ergeben die kombinierten Daten der unterschiedlichen Versuchsreihen einen einheitlichen Trend bezüglich der Aktivierungsenergie, welcher zeigt, dass diese unabhängig vom AsAc zu TBHP Verhältnis vom Anteil des Eisenkatalysators im Bezug auf AsAc abhängt. Dieses Ergebnis bestätigt die These, dass das Vorliegen des rein katalysierten Mechanismus (mit niedriger Aktivierungsenergie) von der Bereitstellung ausreichend vieler Fe-Zentren im Bezug zu AsAc abhängt. Auf dieser Basis vorgeschlagene Mechanismen des katalysierten Reaktionsverlaufes werden in Abschn. 5.5 dargestellt.

Die Auftragung der nach den ARRHENIUS-Parametern (**Tab. 17**) berechneten Geschwindigkeitskonstanten gegen den Fe(III)-Anteil zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur streng linear mit dem Katalysatoranteil variiert (**Abb. 43**). In diesem Fall können mittels Extrapolationen Rückschlüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeiten bei geringen molaren Fe(III)-Anteilen bezüglich AsAc und TBHP gezogen werden. Außerdem sind Vorhersagen zu den Geschwindigkeiten des rein TBHP-induzierten, unkatalysierten AsAc-Zerfalls k_{TBHP} möglich (**Tab. 18**).

Tab. 18 Fitparameter der in **Abb. 43** dargestellten Verläufe.

T [°C]	Steigung	\pm Fehler	k_{TBHP} [min ⁻¹]	\pm Fehler
35	2.48	$5.48 \cdot 10^{-2}$	$-5.79 \cdot 10^{-4}$	$1.01 \cdot 10^{-3}$
45	3.88	$4.53 \cdot 10^{-3}$	$-1.51 \cdot 10^{-4}$	$8.31 \cdot 10^{-3}$
55	5.94	$5.89 \cdot 10^{-3}$	$9.29 \cdot 10^{-4}$	$1.08 \cdot 10^{-3}$
65	8.84	$1.68 \cdot 10^{-1}$	$3.11 \cdot 10^{-3}$	$3.09 \cdot 10^{-3}$
75	12.9	$3.89 \cdot 10^{-1}$	$7.02 \cdot 10^{-3}$	$7.13 \cdot 10^{-3}$

Die für die unkatalysierte, direkte Reaktion zwischen AsAc und TBHP berechneten Zerfallskonstanten bewegen sich unter Miteinbeziehung des Fehlers im gesamten Temperaturbereich nahe dem Nullpunkt.

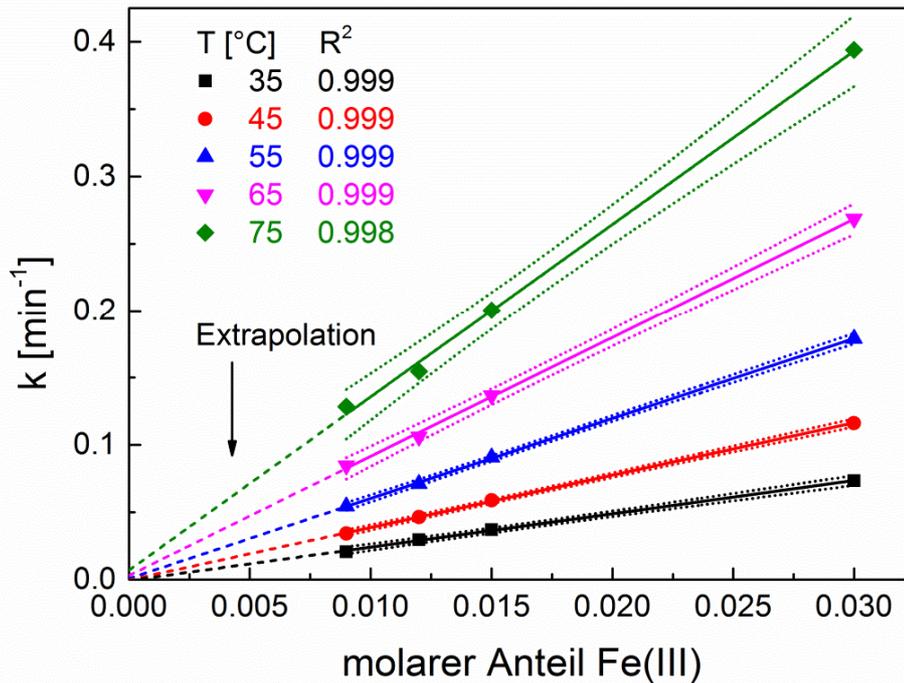


Abb. 43 Einfluss des molaren Fe(III)-Anteils bezüglich AsAc und TBHP auf die AsAc-Zerfallsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte auf Basis der nach dem WEIBULL-Modell berechneten ARRHENIUS-Parameter (Tab. 17).

Eine exemplarische Betrachtung der Zerfallskonstanten bei der Referenztemperatur (55 °C) zeigt, dass der Anteil des rein TBHP-induzierten AsAc-Zerfalls im Bereich der untersuchten Fe(III)-Anteile vernachlässigbar gering ist (0.52 - 1.73% bezüglich der Gesamtzerfallskonstante). Des Weiteren sind Vergleiche zu in anderen Arbeiten ermittelten Konstanten der direkten Reaktion von AsAc und TBHP möglich. Die in dieser Arbeit für die unkatalysierte Reaktion bestimmte Zerfallskonstante ist um zwei Größenordnungen geringer, als die in den Arbeiten von MELCHIN und SCHROETER unter ähnlichen Reaktionsbedingungen ermittelte (Tab. 19).^{[15], [18]} Hierbei wurde die nach MELCHIN angegebene Konstante auf Grundlage von ARRHENIUS-Parametern berechnet, während die nach SCHROETER direkt gemessen wurde.

Tab. 19 Vergleich von AsAc-Zerfallskonstanten für den unkatalysierten Zerfall bei 55 °C und äquimolaren Einsatzverhältnissen der Komponenten.

Quelle	AsAc/TBHP [mol : mol]	T [°C]	k_{TBHP} [min ⁻¹]	Fehler [min ⁻¹]
MELCHIN ^[15]	1.0 : 0.9	55	$2.4 \cdot 10^{-2}$	-
SCHROETER ^[18]	1.0 : 1.0	56	$2.8 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$
Tab. 18	1.0 : 1.0	55	$9.3 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$

Die in dieser Arbeit ermittelten Werte sind als zuverlässiger einzustufen, da sie im Vergleich auf der Grundlage einer deutlich erweiterten Datenbasis und in einem Bereich erhöhter Fe(III)-Anteile ermittelt wurden, wodurch insbesondere Messungenauigkeiten im Bereich geringer Katalysatorkonzentrationen minimiert werden.

Werden die in **Tab. 18** dargestellten Zusammenhänge unter dem Weglassen des Terms für den unkatalysierten AsAc-Zerfall für die Berechnung der AsAc-Zerfallsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Fe(III)-Anteils herangezogen, wird deutlich, dass aus einer Verdoppelung des Fe(III)-Anteils eine strikte Verdoppelung der Geschwindigkeitskonstante folgt. Nach der Methode der variierenden Ausgangskonzentrationen beträgt die Reaktionsordnung des Eisenkatalysators bezüglich der Gesamtreaktion demnach eins. Das Vorliegen einer Kinetik pseudo-erster Ordnung bezüglich Eisenionen zeigt, dass lediglich ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt die katalysierte Reaktion dominiert. Hierbei kann es sich um den Abbau eines schnell gebildeten, reaktiven Fe-AsAc-Komplexes handeln (vergl. Abschn. 4.2.5).

Zusammenfassend stellt die Variierung des Fe(III)-Anteils bei äquimolaren Einsatzverhältnissen von AsAc und TBHP ein wirksames Mittel zum Erreichen schneller Zerfallsraten auch bei niedrigen Temperaturen dar. Dabei treten keine Änderungen des Zerfallsverlaufs aufgrund der Änderung des Fe(III)-Anteils auf. Unter der vereinfachten Annahme einer Kinetik erster Ordnung über den gesamten Reaktionsverlauf decken die in **Abb. 43** dargestellten Reaktionen Bereiche der Halbwertzeiten von ca. 9.4 - 33.3 min bei 35 °C und 1.8 - 5.4 min bei 75 °C ab. Deutlich langsamere Reaktionen können bei niedrigeren Fe(III)-Anteilen erreicht werden: So folgen bei einer Absenkung des molaren Fe(III)-Anteils auf $3.0 \cdot 10^{-3}$ bezüglich AsAc und TBHP Halbwertzeiten im Bereich von 55 min bei 75 °C bis zu 190 min bei 35 °C (siehe Abschn. 5.2.5).

5.2.7. Variierung der AsAc- und Fe-kat-Anteile: Statistische Modellierung

Auf Grundlage der ARRHENIUS-Parameter des AsAc-Zerfalls in Abhängigkeit der initialen AsAc und Fe(III)-Anteile lassen sich statistische Modelle herleiten. Neben der statistischen Validierung der in Abschn. 5.2.5 - 5.2.6 dargestellten Zusammenhänge bietet diese Art der Auswertung die Möglichkeit der Vorhersage von AsAc-Zerfallskonstanten unter Bedingungen, die experimentell nicht gemessen wurden, beispielsweise bei anderen Einsatzverhältnissen der Komponenten oder Temperaturen. Die Erstellung statistischer Modelle erfolgte mit der Software Design-Expert[®]. Es wurden zwei separate Modelle erstellt: Eines für die Variierung des initialen AsAc-Anteils bei einem konstanten Einsatzverhältnis der Fe(III)-Komponente (Modell 1) und ein weiteres für die Variierung des Fe(III)-Anteils bei äquimolaren Einsatzverhältnissen von AsAc und TBHP (Modell 2).

Es wurden jeweils Prozessordnungen gewählt, welche quadratische Zusammenhänge der Modellfaktoren auf die Modellantwort einbeziehen. Die Validierung der Modelle erfolgt zunächst statistisch basierend auf der *Analysis of variances* (ANOVA). Die wichtigsten Begrifflichkeiten werden im Folgenden definiert.

Variance Inflation Factors (VIF): VIF-Werte sind ein Maß für die Varianz des betreffenden Modellterms aufgrund eines Mangels an Orthogonalität im Design: Der Standardfehler eines Modellterms steigt dabei proportional zur Quadratwurzel des VIF-Wertes. Komplett orthogonale Koeffizienten weisen einen Wert von 1 auf, während hohe VIF-Werte ab einem Wertebereich ≥ 10 Probleme aufgrund von Multikollinearität indizieren.

Adeq. precision: Vergleich der Fehler der vorhergesagten Werte bei den Designpunkten mit dem durchschnittlichen Vorhersagefehler. Werte ≥ 4 belegen eine adäquate Modelldiskriminierung.

R^2_{adj} : An die Anzahl der Modellterme im Verhältnis zur Anzahl der Designpunkte angepasster Korrelationskoeffizient.

R^2_{pred} : Ein Maß für die Varianz der durch das Modell neu erzeugten Daten. R_{pred} und R_{adj} sollten keine größere Differenz als 0.2 aufweisen. Höhere Differenzen deuten auf grundlegende Probleme der Daten (z.B. Ausreißer) oder des Modells (z.B. falsche Transformierung) hin.

p-Wert: Ein Maß für die Signifikanz eines Faktors. p-Werte < 0.05 belegen einen signifikanten Einfluss des Faktors auf die Modellantwort. Faktoren mit Werten > 0.05 sind mit einer Wahrscheinlichkeit von mindestens 95% nicht signifikant.

Die Eingabefaktoren der Modelle und die Modellantwort sind in **Tab. 20** zusammengefasst.

Tab. 20 Ein- und Ausgabefaktoren des Modells zur AsAc-Variation des AsAc-Anteils im Redoxinitiator AsAc/TBHP/Fe-kat.

Faktor A	Faktor B ^{**}	Faktor C ^{***}	Antwort
Temperatur	AsAc-Anteil [*]	Fe-Anteil [*]	k [min ⁻¹]

*Molarer Anteil bezüglich TBHP, ** Nur Modell 1, *** Nur Modell 2

Das Modell zum Einfluss des initialen molaren AsAc-Anteils (Modell 1) ist gültig für einen konstanten molaren Fe(III)-Anteil von $3.0 \cdot 10^{-3}$ bezüglich TBHP und beinhaltet die Eingabefaktoren A und B. Als Datengrundlage wurden 28 AsAc-Zerfallskonstanten herangezogen, welche basierend auf den mittels WEIBULL-Modell hergeleiteten ARRHENIUS-Zusammenhängen berechnet wurden (Abschn. 10.5, **Tab. 73**). Die statistische Modellierung der AsAc-Zerfallsrate in Abhängigkeit des Fe(III)-Anteils bei äquimolaren Anteilen AsAc und TBHP erfolgte auf einer Datengrundlage aus 35 Zerfallskonstanten, welche basierend auf den mittels WEIBULL-Modell hergeleiteten ARRHENIUS-Zusammenhängen berechnet wurden (Abschn. 10.5, **Tab. 74**) und beinhaltet die Eingabefaktoren A und C. Beide Modelle besitzen eine hinreichende Signifikanz und Präzision (**Tab. 21**). Die gewählten Transformierungen sind auf Grundlage optimierter Funktionen hinsichtlich der Größenordnung der Modellantworten im Bezug auf die Residuen gewählt und entsprechen den Potenzen bei der Berechnung der AsAc-Zerfallskonstanten. Geringe Unterschiede zwischen $R^2_{pred.}$ und $R^2_{adj.}$ ($\Delta_{max.} = 7.1 \cdot 10^{-3}$) indizieren, dass keine Probleme aufgrund von *Overfitting* vorliegen.

Tab. 21 Signifikanzen und Präzision der statistischen Modelle.

Modell	R^2	$R^2_{adj.}$	$R^2_{pred.}$	Adeq. Precision	Transformierung
Modell 1	0.9957	0.9952	0.9938	134.7	k ^{0.14}
Modell 2	0.9831	0.9809	0.9738	78.26	k ^{0.31}

Darüber hinaus belegen die p- und VIF-Werte aller Faktoren beider Modelle eine hohe Signifikanz und ein hohes Maß der Designorthogonalität (**Tab. 22**).

Basierend auf Modell 1 lässt sich eine allgemeine Formel für die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des AsAc-Zerfalls vom initialen molaren AsAc-Anteil bei einem konstanten molaren Fe(III)-Anteil von $3.0 \cdot 10^{-3}$ bezüglich TBHP aufstellen. Die Angabe erfolgt vergleichend in Form der kodierten und der tatsächlichen Faktoren (Gl. 5.11, 5.12).

Tab. 22 Signifikanz und VIF-Werte verschiedener Modellfaktoren für Modell 1 (links) und Modell 2 (rechts).

Faktor	p-Wert	VIF	Term	Faktor	VIF
Modell 1	$< 1.0 \cdot 10^{-4}$	-	Modell 2	$< 1.0 \cdot 10^{-4}$	-
A	$< 1.0 \cdot 10^{-4}$	= 1.00	A	$< 1.0 \cdot 10^{-4}$	= 1.00
B	$< 1.0 \cdot 10^{-4}$	= 3.25	C	$< 1.0 \cdot 10^{-4}$	= 1.04
B ²	$= 1.5 \cdot 10^{-3}$	= 3.25	A ² , C ²	$\leq 2.6 \cdot 10^{-3}$	≤ 1.04

$$k^{0.14} = 5.88 \cdot 10^{-1} \pm 2.6 \cdot 10^{-3} + (1.98 \cdot 10^{-1} \pm 2.7 \cdot 10^{-3} \cdot A) - (8.85 \cdot 10^{-2} \pm 6.3 \cdot 10^{-3} \cdot B) + (3.08 \cdot 10^{-3} \pm 8.6 \cdot 10^{-3} \cdot B^2) \quad (5.11)$$

Mit k = Geschwindigkeitskonstante des AsAc-Zerfalls, A = Temperatur, B = molarer Anteil AsAc bezüglich TBHP.

$$k^{0.14} = 4.11 \cdot 10^{-1} - (3.00 \cdot 10^{-1} \cdot n_{\text{AsAc}}) + (6.59 \cdot 10^{-3} \cdot T) + (1.23 \cdot 10^{-1} \cdot n_{\text{AsAc}}^2) \quad (5.12)$$

Mit k [min^{-1}] = Geschwindigkeitskonstante des AsAc-Zerfalls, T [$^{\circ}\text{C}$] = Temperatur, n_{AsAc} = molarer Anteil AsAc bezüglich TBHP.

Die Berechnung von k in Abhängigkeit des molaren Fe-kat-Anteils bei äquimolaren Einsatzverhältnissen von AsAc und TBHP erfolgt basierend auf Modell 2 nach:

$$k^{0.31} = 4.31 \cdot 10^{-1} \pm 7.0 \cdot 10^{-3} + (1.83 \cdot 10^{-1} \pm 5.3 \cdot 10^{-3} \cdot A) + (1.28 \cdot 10^{-1} \pm 5.4 \cdot 10^{-3} \cdot C) + (3.04 \cdot 10^{-2} \pm 9.2 \cdot 10^{-3} \cdot A^2) - (4.87 \cdot 10^{-2} \pm 8.4 \cdot 10^{-3} \cdot C^2) \quad (5.13)$$

mit k = Geschwindigkeitskonstante des AsAc-Zerfalls, A = Temperatur, C = molarer Anteil Fe(III) bezüglich AsAc/TBHP.

Die entsprechende Darstellung auf Grundlage der tatsächlichen Faktoren lautet:

$$k^{0.31} = -4.75 \cdot 10^{-3} + (3.06 \cdot 10^{-3} \cdot T) + (18.3 \cdot n_{\text{Fe(III)}}) + (3.40 \cdot 10^{-5} \cdot T^2) - (267 \cdot n_{\text{Fe(III)}}^2) \quad (5.14)$$

Mit k [min^{-1}] = Geschwindigkeitskonstante des AsAc-Zerfalls, T = Temperatur [$^{\circ}\text{C}$] $n_{\text{Fe(III)}}$ = molarer Anteil Fe(III) bezüglich AsAc/TBHP.

Hiernach ergeben sich in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen höhere Zerfallsgeschwindigkeiten bei niedrigeren initialen AsAc-Anteilen und höheren Temperaturen (**Abb. 44**), sowie bei höheren Fe(III)-Anteilen (**Abb. 45**).

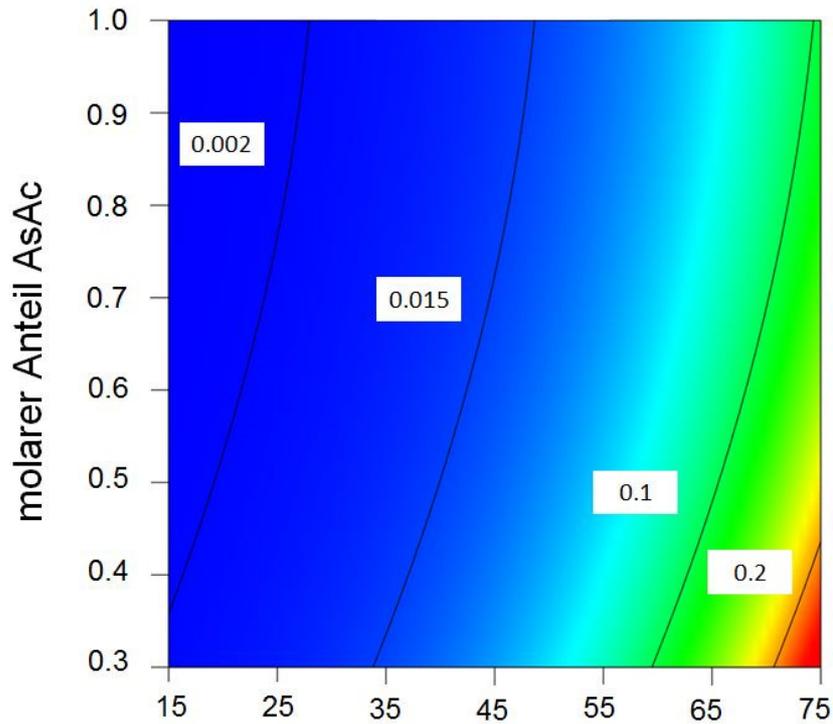


Abb. 44 Konturplot der AsAc-Zerfallskonstanten k [min^{-1}] im Redoxinitiator AsAc/TBHP/Fe-kat in Abhängigkeit des initialen AsAc-Anteils bezüglich TBHP und von der Temperatur bei einem konstantem Fe(III)-Anteil.

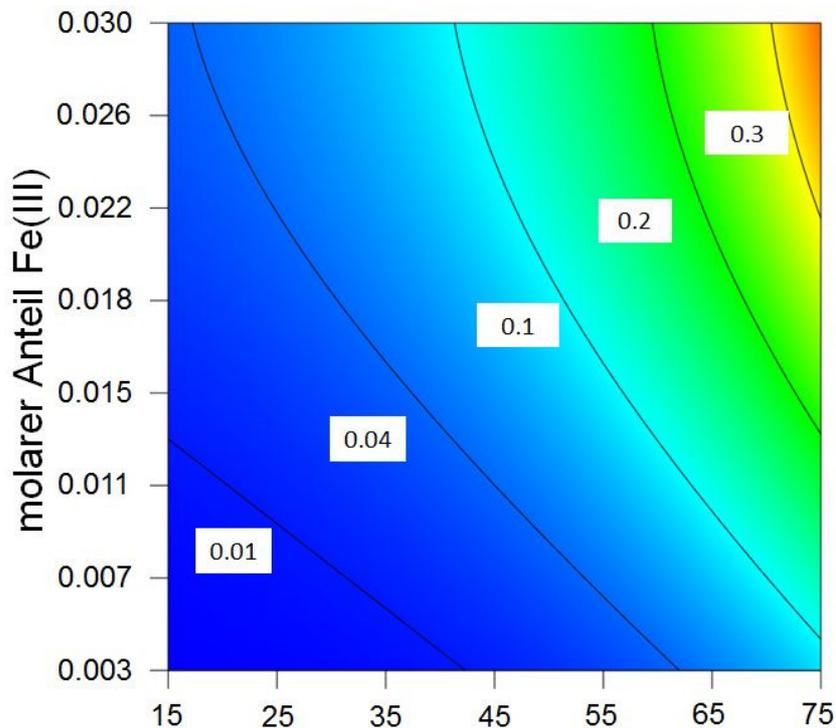


Abb. 45 Konturplot der AsAc-Zerfallskonstanten k [min^{-1}] im Redoxinitiator AsAc/TBHP/Fe-kat in Abhängigkeit des molaren Fe(III)-Anteils bezüglich AsAc/TBHP und von der Temperatur bei äquimolaren Einsatzverhältnissen von AsAc und TBHP.

Bis auf das molare Einsatzverhältnis der Komponenten $\text{AsAc/TBHP/Fe(III)} = 1.0 : 1.0 : 0.003$ unterscheiden sich die Reaktionsbedingungen, für die Modell 1 und Modell 2 geeignete Beschreibungen liefern. Daher erfolgt eine Überprüfung der gegenseitigen Kongruenz beider Modelle bei diesem Einsatzverhältnis. Die Gegenüberstellung der vorhergesagten k -Werte beider Modelle im zusätzlichen Vergleich der durch den entsprechenden ARRHENIUS-Zusammenhang berechneten Werte und mit experimentell ermittelten Zerfallskonstanten ergibt eine hohe Übereinstimmung aller Methoden und bestätigt daher die Modellrobustheit (Abb. 46).

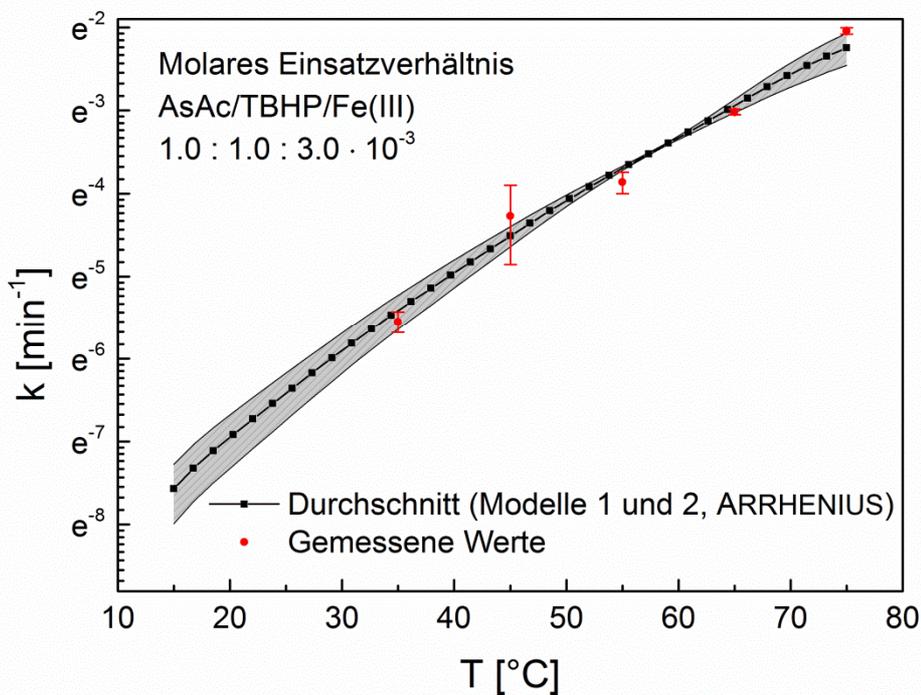


Abb. 46 Vergleich der mit verschiedenen Ansätzen vorhergesagten AsAc-Zerfallskonstanten bei einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten von $\text{AsAc/TBHP/Fe(III)} = 1.0 : 1.0 : 3.0 \cdot 10^{-3}$. Für die Gegenüberstellung wurden die mit Modell 1, Modell 2 sowie dem ARRHENIUS-Zusammenhang (basierend auf dem WEIBULL-Modell (Tab. 15)) vorhergesagten k -Werte gemittelt. Der Fehlerbereich entspricht der Standardabweichung des Mittelwertes. Gemessene Werte basieren auf der Auswertung nach dem WEIBULL-Modell, die Fehlerangabe entspricht der Standardabweichung der Dreifachbestimmungen.

Eine weitere Validierung der in Gl. 5.12 – 5.14 beschriebenen Zusammenhänge erfolgt auf der Grundlage von Parameterplots, in denen die vorhergesagten Geschwindigkeitskonstanten als Funktionen der Modelleingabedaten dargestellt werden (Abb. 47, Abb. 48). Zusätzlich erfolgt eine Gegenüberstellung mit Validierungsmessungen, die nicht in die Modellerstellung mit eingeflossen sind. Daten zu den Validierungsexperimenten sind in Abschn. 10.5 (Tab. 75 und Tab. 76) hinterlegt.

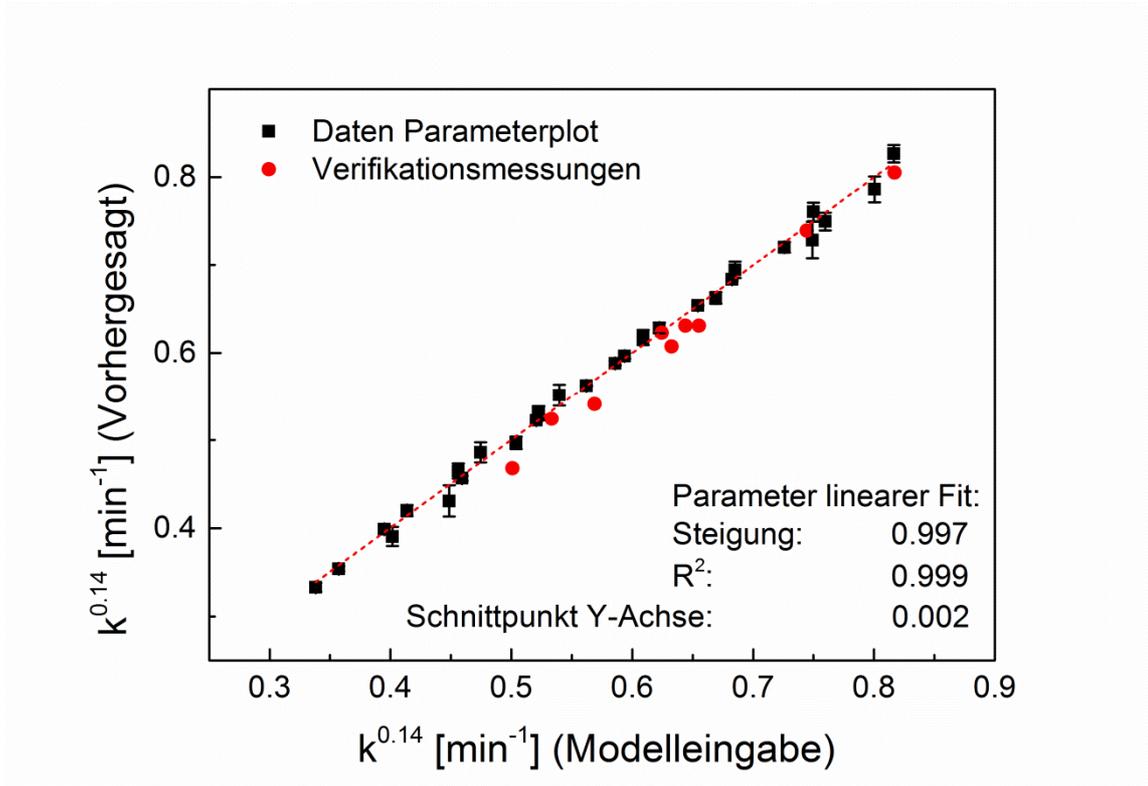


Abb. 47 Vergleich vorhergesagter und experimentell bestimmter Daten (transformiert), Modell 1.

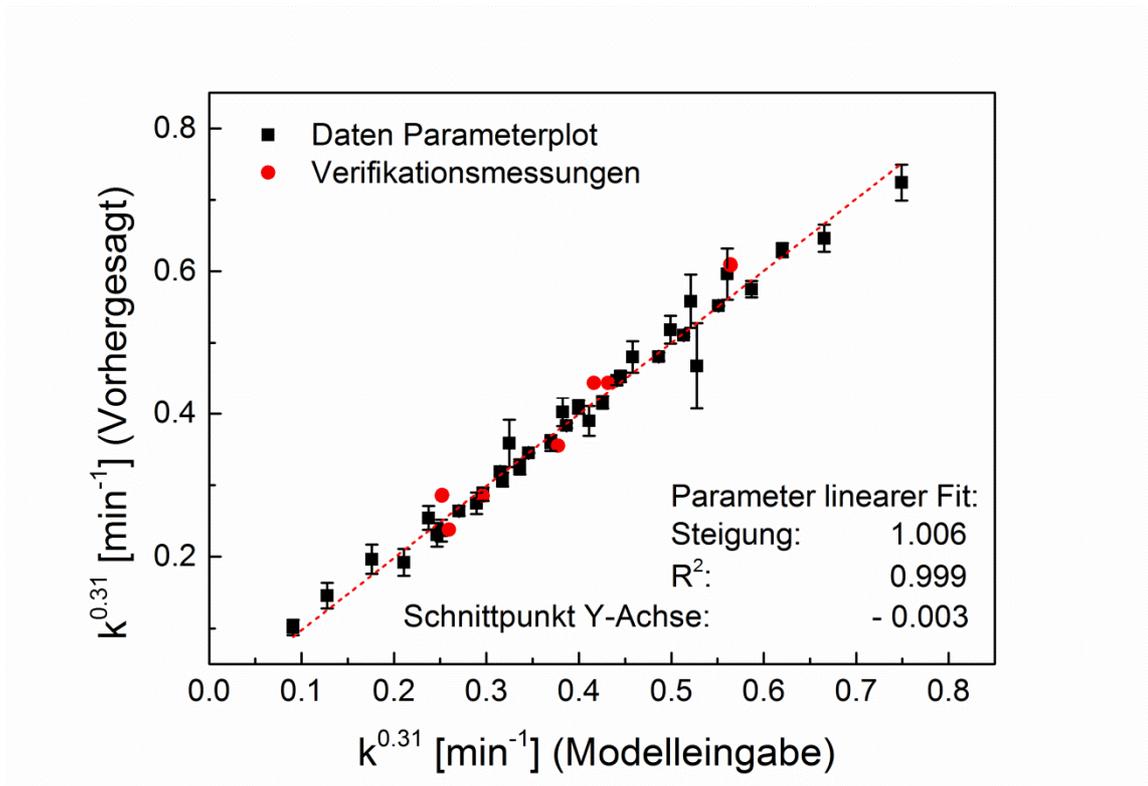


Abb. 48 Vergleich vorhergesagter und experimentell bestimmter Daten (transformiert), Modell 2.

Die Validierung belegt sowohl die gute Übereinstimmung der Modelleingabe- und Ausgabe-
werte, als auch eine hinreichende Deckungsgleichheit mit den Verifikationsdaten und stellt
einen Beleg für die Korrektheit der modellbasierten Vorhersagen von AsAc-Zerfallsraten (Gl.
5.12 – 5.14) dar. Die in diesem Abschnitt dargestellten Modelle gestatten daher die Vorher-
sage der AsAc-Zerfallsdauer in Abhängigkeit der AsAc- und Fe(III)-Anteile sowie der Tem-
peratur in einem erweiterten Spektrum möglicher Reaktionsbedingungen.

5.2.8. Variierung der Peroxidkomponente (NaPS, KPS, APS)

Außer in Gegenwart des Peroxids TBHP, wurde die Abbaukinetik von AsAc auch für die Reaktionen mit anderen peroxidischen Initiatoren quantifiziert. Darstellungen des NaPS-basierten Zerfalls erfolgen dabei auf Grundlage der Arbeit von SEMKEN.^[84] Zunächst erfolgte ein direkter Vergleich der Abbaukonstanten für die drei Peroxide NaPS, KPS sowie APS bei 55 °C in Abwesenheit von Sauerstoff. Es wurde bei einer konstanten Peroxid-Startkonzentration von 0.44 mmol L⁻¹, einem molaren Einsatzverhältnis des Katalysators von $3.0 \cdot 10^{-3}$ und einem äquimolaren Einsatzverhältnis von AsAc bezüglich der Peroxidkomponente gearbeitet. Die direkte Gegenüberstellung mit der Geschwindigkeitskonstante des AsAc-Abbaus in Gegenwart von TBHP unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen zeigt einen Anstieg der Abbaukonstante um den Faktor 6.0 - 7.5 beim Einsatz der anorganischen Peroxide (**Abb. 49**).

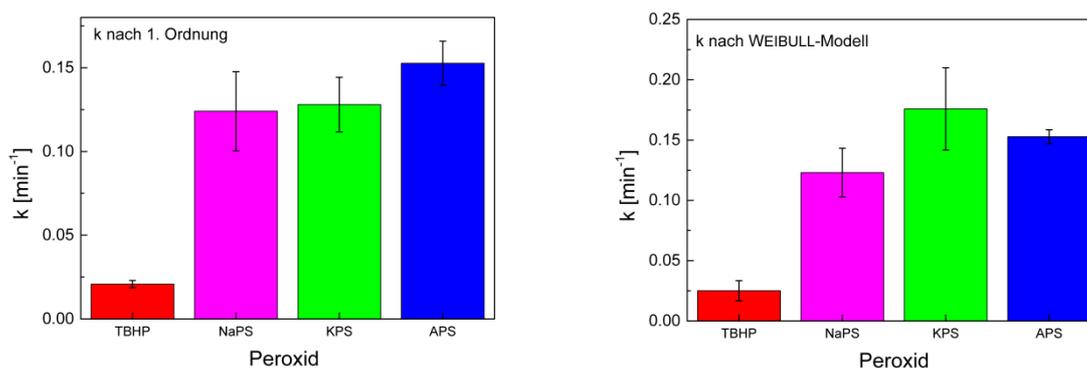


Abb. 49 Nach 1. Ord._(33%) (links) und dem WEIBULL-Modell (rechts) ermittelte AsAc-Abbaukonstanten in Gegenwart verschiedener Peroxide bei 55 °C.

Die Unterschiede der in Gegenwart von verschiedenen Persulfaten ermittelten Geschwindigkeitskonstanten liegen innerhalb der Standardabweichung der Dreifachbestimmungen. Die Art des Gegenions besitzt demnach keinen signifikanten Einfluss auf die AsAc-Abbaugeschwindigkeit. Vertiefende Messungen hinsichtlich der ARRHENIUS-Parameter, der Variierung des AsAc-Anteils sowie des Fe(III)-Anteils wurden mit NaPS als Peroxidkomponente durchgeführt. Die ARRHENIUS-Parameter wurden dabei im Temperaturbereich von 25 - 65 °C, einer konstanten NaPS-Startkonzentration von 0.44 mmol L⁻¹ und einem molaren Einsatzverhältnis des Katalysators von $3.0 \cdot 10^{-3}$ bezüglich NaPS bestimmt. Die Variierung des Fe(III)- sowie AsAc-Gehaltes erfolgte ebenfalls bei einer konstanten NaPS-Startkonzentration von 0.44 mmol L⁻¹ bei einer konstanten Temperatur von 55 °C. Alle Messungen wurden als Dreifachbestimmungen durchgeführt. Die kinetische Auswertung erfolgte nach den zuvor beschriebenen Verfahren (siehe Abschn. 5.2.4). Anpassungen nach dem WEIBULL-Modell

sind zur Beschreibung der Reaktionsverläufe unabhängig von der Reaktionsbedingungen gut geeignet ($R^2 > 0.991$) (Tab. 23). Während die pH-Werte zu Beginn der Reaktionen denen TBHP-basierter Systeme entsprachen (pH 3.8 – 3.9), erfolgte unabhängig von den Reaktionsbedingungen eine Abnahme des pH-Wertes um ca. 0.4 auf 3.39 ± 0.02 nach Beendigung des AsAc-Abbaus.

Tab. 23 Anpassungsgüten der Messreihen mit NaPS als Peroxidkomponente.

Molares Verhältnis AsAc/NaPS/Fe(III)*	T [°C]	R^2 0. Ord.	R^2 1.Ord. _(ges.)	R^2 1.Ord. _(33%)	R^2 WEIBULL
1.0 : 1.0 : 3.0 · 10 ⁻³	25	0.938	0.973	0.996	0.999
1.0 : 1.0 : 3.0 · 10 ⁻³	35	0.952	0.980	0.999	0.999
1.0 : 1.0 : 3.0 · 10 ⁻³	45	0.941	0.998	0.998	0.999
1.0 : 1.0 : 3.0 · 10 ⁻³	55	0.898	0.998	0.999	0.999
1.0 : 1.0 : 3.0 · 10 ⁻³	65	0.887	0.999	0.999	0.999
1.0 : 1.0 : 9.0 · 10 ⁻³	55	0.821	0.996	0.999	0.999
1.0 : 1.0 : 1.2 · 10 ⁻³	55	0.873	0.999	0.999	0.999
1.0 : 1.0 : 1.5 · 10 ⁻³	55	0.896	0.997	0.999	0.999
0.8 : 1.0 : 3.0 · 10 ⁻³	55	0.951	0.936	0.999	0.997
0.5 : 1.0 : 3.0 · 10 ⁻³	55	0.975	0.877	0.998	0.994
0.3 : 1.0 : 3.0 · 10 ⁻³	55	0.987	0.886	0.992	0.995
1.3 : 1.0 : 3.0 · 10 ⁻³	55	0.931	0.881	0.996	0.991

*Bezüglich NaPS

Bei äquimolaren Anteilen der Komponenten AsAc und NaPS folgt die Zerfallsreaktion unabhängig vom Fe(III)-Anteil strikt einer Kinetik erster Ordnung bis zu hohen AsAc-Umsätzen von ca. 90% (R^2 1. Ord._(ges.) 0.998 - 0.999) (Abb. 50).

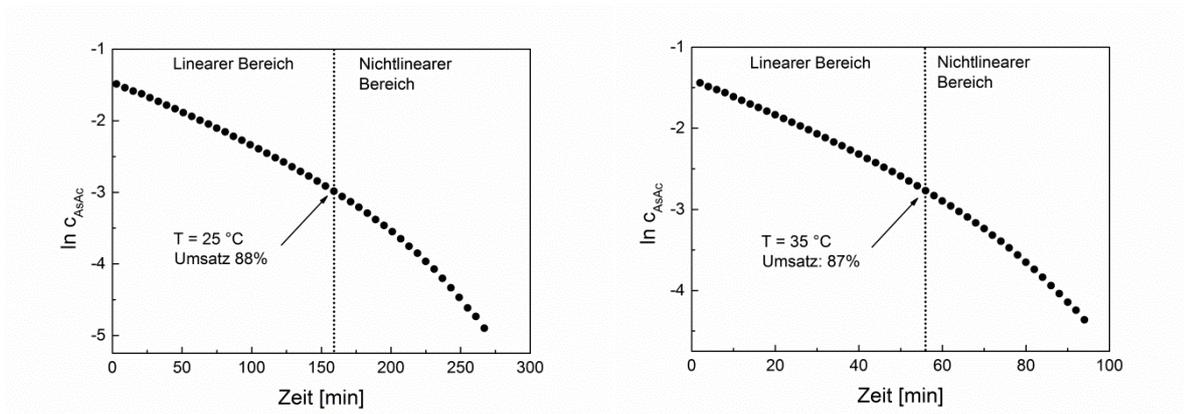


Abb. 50 Verlauf der AsAc-Konzentration gegen die Zeit, bei einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten AsAc/NaPS/Fe(III) von 1.0 : 1.0 : 3.0 · 10⁻³ bezüglich NaPS bei 25 °C (links) und 35 °C (rechts).

Der Einfluss der Variierung des AsAc-Anteils auf die Gesamtkinetik wird bei einer detaillierten Betrachtung der Reaktionsverläufe deutlich (**Abb. 51**).

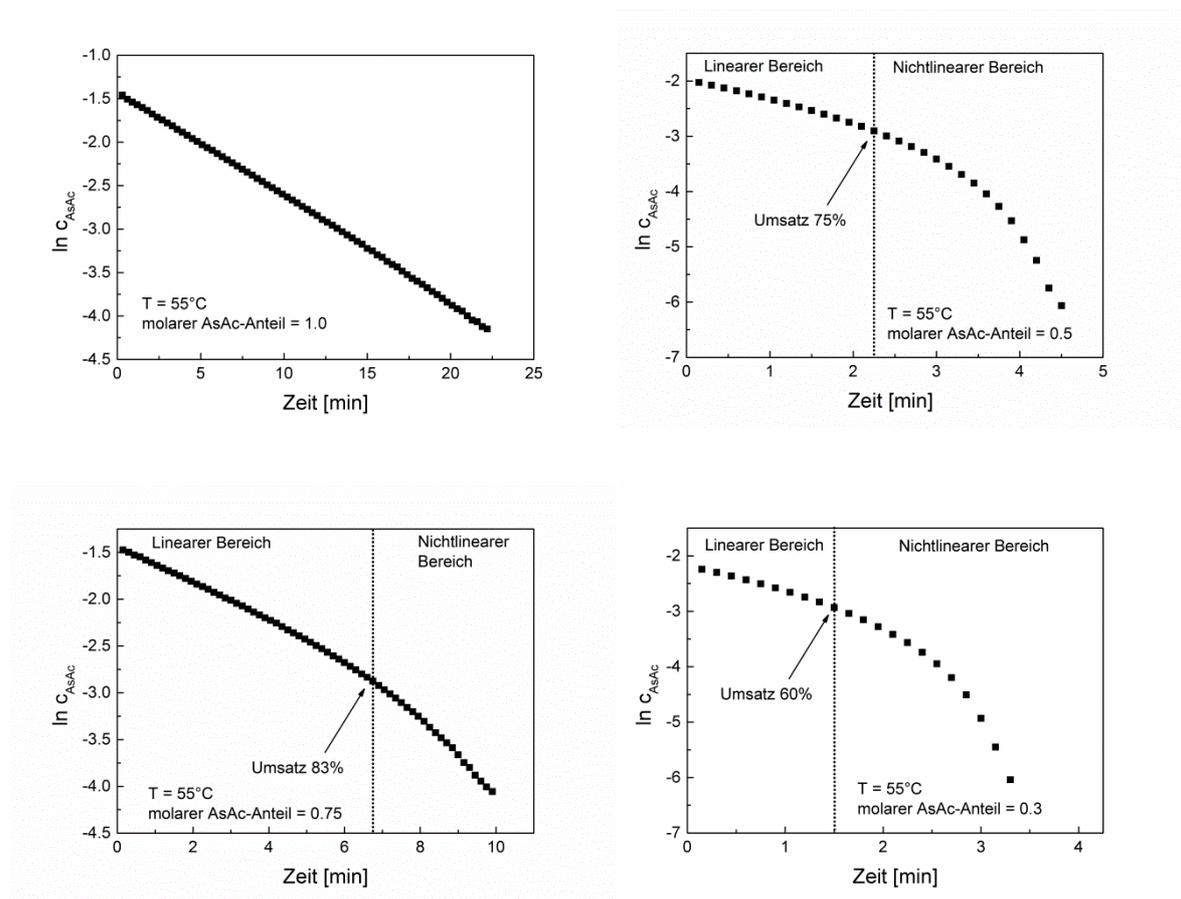


Abb. 51 Verläufe der AsAc-Konzentration gegen die Zeit bei unterschiedlichen AsAc-Anteilen bezüglich NaPS bei 55°C . $t = 0$ min stellt den Zeitpunkt dar, ab dem eine AsAc-Konzentration $\leq 0.22 \text{ mmol L}^{-1}$ erreicht ist.

Bei niedrigeren initialen molaren AsAc-Anteilen kommt es bei geringeren Umsätzen zu Abweichungen von Verläufen nach erster Ordnung: Dieser Trend stimmt mit dem TBHP-basierter Systeme überein. Der Zusammenhang zwischen dem initialen molaren AsAc-Anteil und dem Umsatz, an dem die Reaktion nicht mehr einer Kinetik erster Ordnung folgt, lässt sich nach einem linearen Zusammenhang beschreiben:

$$U_{1,\text{order}} = (44.9 \pm 3.89) + (54.3 \pm 5.65) \cdot n_{\text{AsAc}} \quad (5.15)$$

mit $U_{1,\text{order}}$ = AsAc-Umsatz, bis zu dem die Reaktion eine Kinetik erster Ordnung aufweist, n_{AsAc} = molarer Anteil AsAc bezüglich NaPS.

Entsprechend des gewählten Abschnittes weist die Auswertung nach 1. Ord.^(33%) für den ersten, linearen Teil bei allen AsAc-Anteilen eine hohe Anpassungsgüte auf.

Auftragungen nach ARRHENIUS ergeben für die nach beiden kinetischen Modellen ermittelten Zerfallskonstanten eine hohe Übereinstimmung der Auswertungsmethoden sowie strikt lineare Zusammenhänge (R^2 0.999) (**Abb. 52**). Die Aktivierungsenergie des Zerfalls von AsAc im untersuchten Stoffsystem bei einem molaren Einsatzverhältnis von AsAc/NaPS/Fe(III) von $1.0 : 1.0 : 3.0 \cdot 10^{-3}$ bezüglich NaPS (**Tab. 24**) ist um den Faktor 0.892 (WEIBULL-Modell) bzw. 0.971 (Modell 1. Ordnung) geringer als die des TBHP enthaltende Stoffsystem bei gleichen Einsatzverhältnissen der Komponenten (vgl. Abschnitt 5.2.5).

Tab. 24 ARRHENIUS-Parameter des AsAc-Zerfalls im Redoxinitiator AsAc/NaPS/Fe-kat.

ARRHENIUS-Parameter	1. Ordnung	Fehler	WEIBULL	Fehler
$\ln(A_0)$	24.2	± 0.209	23.7	± 0.157
E_a [kJ mol ⁻¹]	71.9	± 0.558	70.5	± 0.397

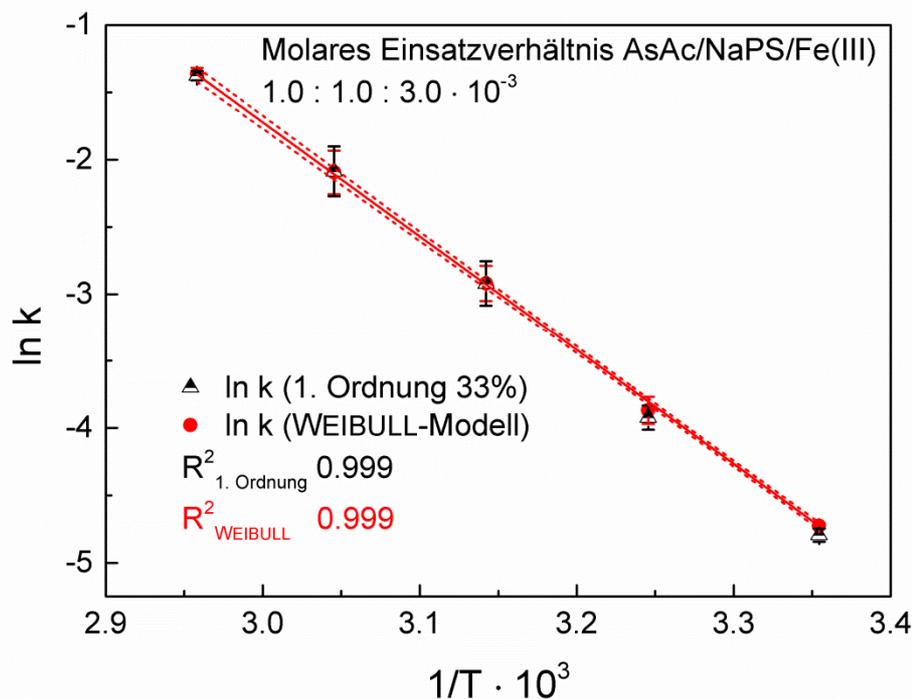


Abb. 52 ARRHENIUS-Plot auf Grundlage der nach dem WEIBULL-Modell ermittelten k -Werte bei einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten AsAc/NaPS/Fe(III) von $1.0 : 1.0 : 3.0 \cdot 10^{-3}$ bezüglich NaPS.

Variierungen des AsAc-, sowie Fe(III)-Gehaltes haben Analog zu den Betrachtungen im Stoffsystem AsAc/TBHP/Fe-kat Erhöhungen der AsAc-Abbaugeschwindigkeiten bei niedrigeren AsAc-Anteilen und höheren Fe(III)-Anteilen zur Folge. Der Zusammenhang zwischen

dem AsAc-Anteil und der Abbaugeschwindigkeit folgt einem exponentiellen Verlauf (**Abb. 53**). Der auf Grundlage des WEIBULL-Modells ermittelte Verlauf ergibt sich zu:

$$k_{\text{WEIBULL}} [\text{min}^{-1}] = (1.17 \pm 1.07 \cdot 10^{-1}) \cdot e^{(n_{\text{AsAc}}/0.788 \pm 0.272)} - 0.208 \pm 0.177 \quad (5.16)$$

Der Zusammenhang basierend auf dem Modell 1. Ordnung_(33%) lautet:

$$k_{1.\text{Ord.}33\%} [\text{min}^{-1}] = (1.45 \pm 1.69) \cdot e^{(n_{\text{AsAc}}/1.83 \pm 3.05)} - (0.734 \pm 1.77) \quad (5.17)$$

mit n_{AsAc} = molarer Anteil AsAc bezüglich NaPS.

Bezüglich der Variierung des Fe(III)-Gehaltes herrscht eine strikt lineare (R^2 0.994 - 0.999) Abhängigkeit der Zerfallskonstanten vom Fe(III)-Anteil (**Abb. 54**).

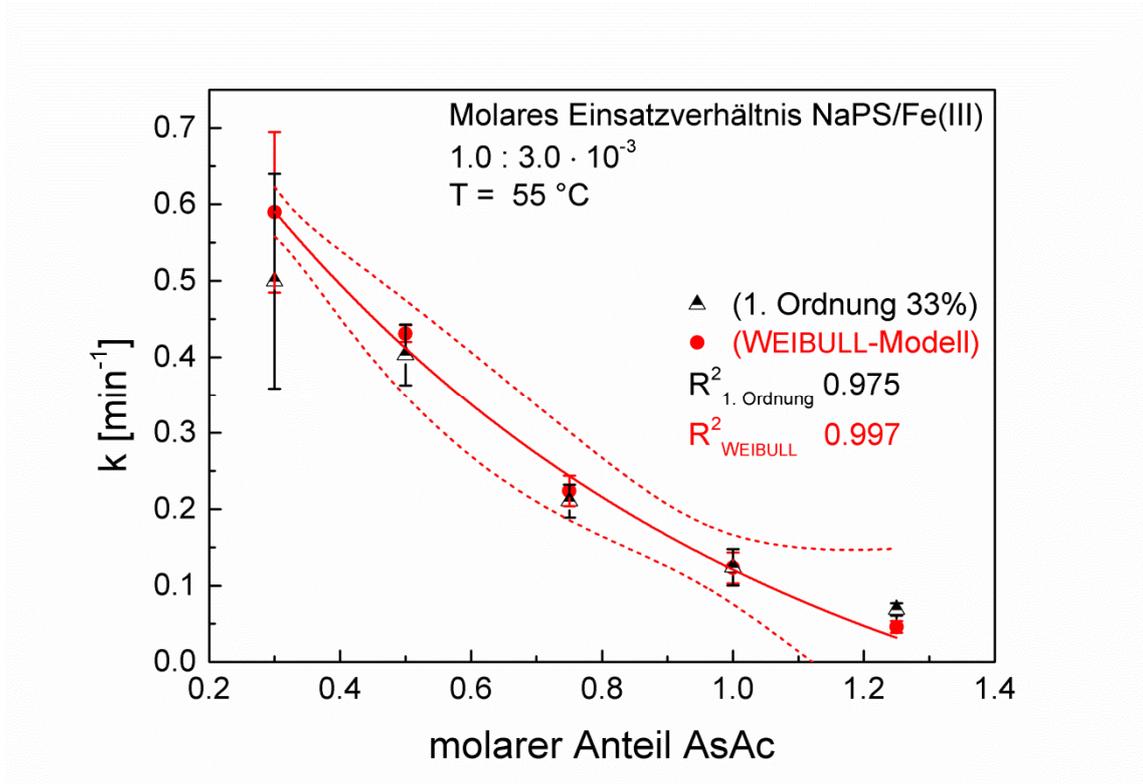


Abb. 53 Abhängigkeit der AsAc-Abbaugeschwindigkeit vom molaren AsAc-Anteil bezüglich NaPS bei 55 °C im Initiatorsystem AsAc/NaPS/Fe-kat. Der Exponentielle Fit ist für die nach dem WEIBULL-Modell ermittelten k -Werte gezeigt, die gestrichelten Linien entsprechen dem 95%-Konfidenzintervall.

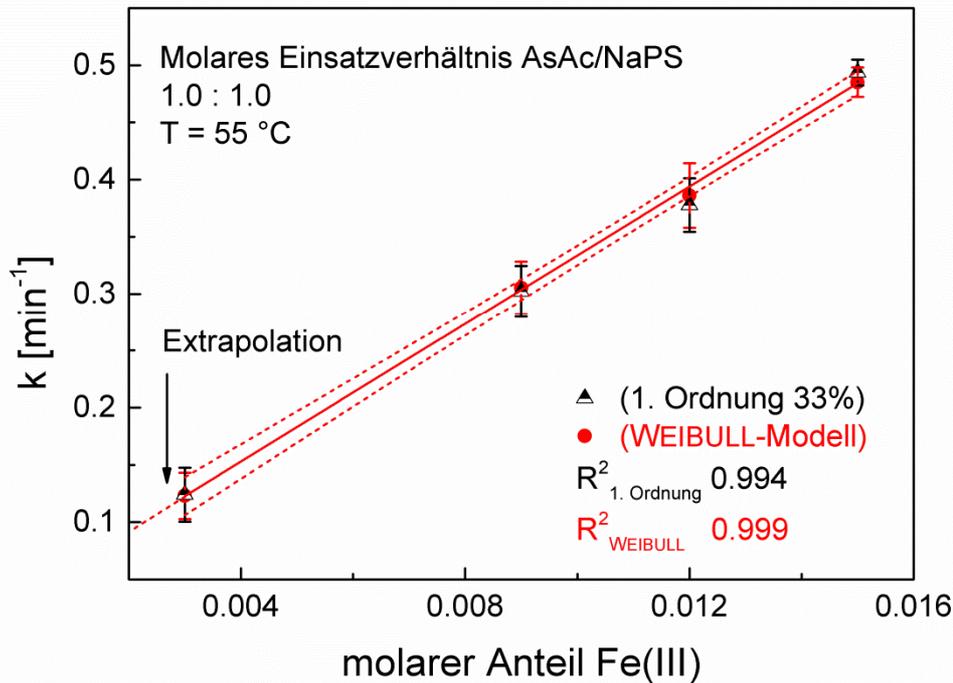


Abb. 54 Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten gegen den molaren Anteil Fe(III) bezüglich AsAc/NaPS bei äquimolaren Einsatzverhältnissen AsAc/NaPS. Die gestrichelten Linien entsprechen dem 95%-Konfidenzintervall.

Für den Zusammenhang zwischen Katalysatoranteil und Reaktionsgeschwindigkeit gilt für die nach dem WEIBULL-Modell ermittelten Konstanten:

$$k_{\text{WEIBULL}} [\text{min}^{-1}] = (0.032 \pm 0.005) + (30.12 \pm 0.408) \cdot n_{\text{Fe(III)}} \quad (5.18)$$

Der Zusammenhang basierend auf dem Modell 1. Ordnung_(33%) lautet:

$$k_{1.\text{Ord.}33\%} [\text{min}^{-1}] = (0.025 \pm 0.017) + (31.00 \pm 1.345) \cdot n_{\text{Fe(III)}} \quad (5.19)$$

mit $n_{\text{Fe(III)}} =$ molarer Anteil Fe(III) bezüglich AsAc/NaPS.

Für den unkatalysierten Zerfall von AsAc in Gegenwart äquimolarer Mengen NaPS ergibt sich auf Grundlage der Extrapolation der Daten ein Zerfallskonstante von $3.2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Demnach findet bei 55 °C ein nennenswerter, nicht katalysierter AsAc Zerfall mit einer Halbwertszeit von 21.7 min durch die direkte Reaktion von NaPS mit AsAc statt. Das NaPS-basierte System sollte daher auch in Abwesenheit von Metallkatalysatoren im angegebenen Temperaturbereich für die Initiierung von Polymerisationsprozessen geeignet sein.

5.2.9. Vergleich TBHP und NaPS basierter Systeme

Auf Grundlage der zuvor (Abschn. 5.2.5 - 5.2.8) dargestellten Zusammenhänge ist eine umfassende Gegenüberstellung der AsAc-Zerfallsgeschwindigkeiten TBHP- (k_{TBHP}) und NaPS-basierter (k_{NaPS}) Redoxinitiatoren möglich. Exemplarisch verglichen werden die Variierung des Fe(III)-Anteils bei 55 °C und äquimolaren Einsatzverhältnissen AsAc und Peroxid, die Variierung des AsAc-Anteils bei einem konstanten molaren Fe(III)-Anteil von $3.0 \cdot 10^{-3}$ bezüglich der Peroxide bei 55 °C, sowie die Variierung der Temperatur von 10 °C - 90 °C bei einem molaren Verhältnis der Komponenten AsAc/Peroxid/Fe(III) von 1.0 : 1.0 : $3.0 \cdot 10^{-3}$. Die AsAc-Zerfallskonstanten sind in NaPS enthaltenden Redoxinitiatoren in Abhängigkeit der Bedingungen allgemein um den Faktor vier bis acht höher, als die TBHP-basierter Systeme (Abb. 55).

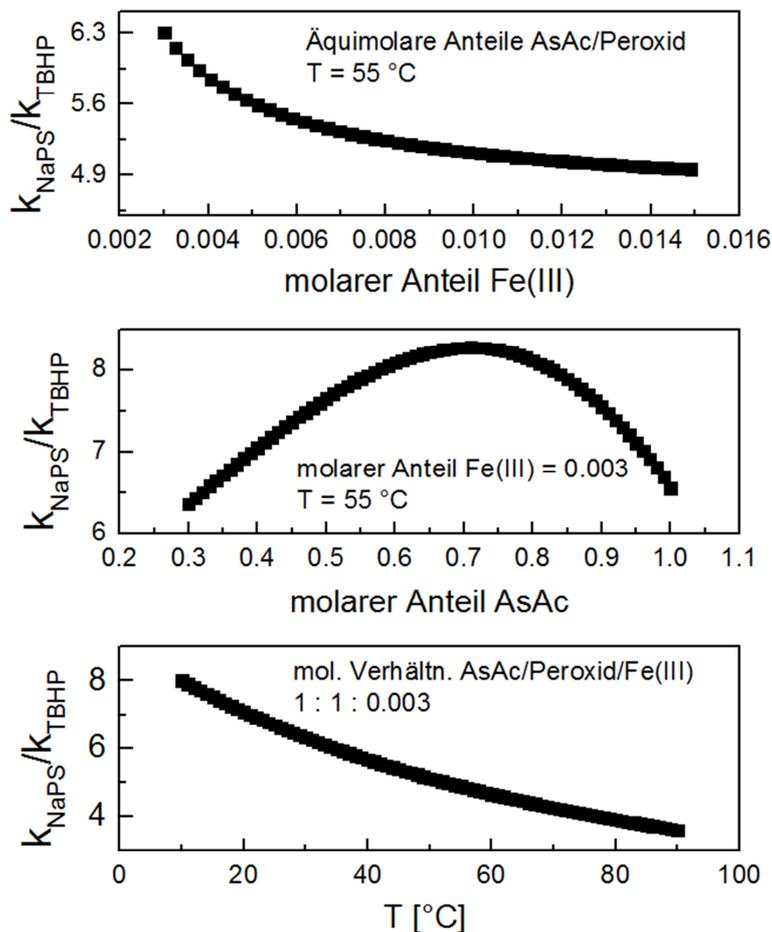


Abb. 55 Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten TBHP- und NaPS-basierter Redoxinitiatoren bei Variierungen unterschiedlicher Faktoren. Alle molaren Anteile beziehen sich auf die Peroxidkomponente.

Für die Berechnungen der Zerfallskonstanten bei Variierung der Fe(III)- und AsAc-Anteile wurden die Gleichungen Gl. 5.7, Gl. 5.16, Gl. 5.18 und die Daten aus **Tab. 18** herangezogen. Die Temperaturabhängigkeiten wurde basierend auf den jeweiligen ARRHENIUS-Zusammenhängen (**Tab. 15**, **Tab. 24**) ermittelt. Die in **Abb. 55** dargestellten Verläufe werden im Folgenden detaillierter diskutiert. Bei einer Erhöhung des molaren Anteils Fe(III) von $3.0 \cdot 10^{-3}$ auf $1.5 \cdot 10^{-2}$ erniedrigt sich das Verhältnis der Zerfallskonstanten von Faktor 6.3 auf 4.9. Hierbei ergibt sich ein exponentieller Trend hin zu niedrigeren Fe(III)-Anteilen. Die Erklärung hierfür liegt vermutlich im Verhältnis aus katalysiertem und unkatalysiertem AsAc-Zerfall, da ermittelt wurde, dass im NaPS-basierten System bei niedrigen Fe(III)-Anteilen die unkatalysierte Reaktion zwischen AsAc und NaPS einen entscheidenden Anteil hat (**Abb. 54**), während für TBHP-basierte Systeme eine vernachlässigbar geringe AsAc-Zerfallsrate in Abwesenheit von Fe(III) vorliegt (**Abb. 43**). Die hohe Zerfallsrate aufgrund der unkatalysierten Reaktion im NaPS-basierten System ist in Hinblick auf Polymerisationsprozesse von Relevanz: Bereits bei einem geringen molaren Fe(III)-Anteil bezüglich AsAc von $3.0 \cdot 10^{-3}$ wird bei 55 °C eine Halbwertszeit von ca. 5.9 min erreicht. Ausgehend von einer dementsprechend erhöhten Radikalerzeugungsrate ist beim Einsatz NaPS-basierter Systeme in Emulsionspolymerisationsprozessen im Vergleich zu TBHP-basierten Systemen, insbesondere bei Monomeren mit erhöhter Wasserlöslichkeit unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen mit stark erhöhten Polymerisationsraten zu rechnen.

Die Variierung des AsAc-Anteils bei konstantem Fe(III)-Anteil ergibt keinen einheitlichen Trend: Bei AsAc-Anteilen von 0.3 und 1.0 bezüglich des Peroxids weisen NaPS-basierte Systeme um den Faktor 6.4 - 6.5 schnellere AsAc-Zerfallsraten auf. Dazwischen wird ein Maximum mit einem Verhältnis von k_{NaPS} zu k_{TBHP} von ca. acht, bei einem molaren AsAc-Anteil von 0.7, durchlaufen. Eindeutige Interpretationen dieses Verlaufes fallen aufgrund der komplexen Reaktivitäten von AsAc schwer: Mögliche Ursachen können in der unterschiedlich ausgeprägten Abfangfähigkeit von AsAc gegenüber verschiedenen Radikalspezies, der Abhängigkeit der Stabilität von AsAc-Fe(III)-Komplexen gegenüber weiteren Reaktanden, dem pH-Wert und weiteren mechanistischen Gründen (siehe Abschn. 5.2.10) liegen.

Bezüglich der Temperatur liegt einer Verminderung des Verhältnisses von k_{NaPS} zu k_{TBHP} um den Faktor acht bei 10 °C auf ca. vier bei 90 °C vor. Demnach ist der AsAc-Zerfall im TBHP-basierten System stärker von der Temperatur abhängig. Im Rahmen des für Emulsionspolymerisationsprozesse relevanten Temperaturbereiches ist der AsAc-Zerfall in NaPS-basierte Systemen im Vergleich jedoch durchgängig schneller.

5.2.10. Betrachtungen des Persulfat initiierten Ascorbinsäureabbaus

Für den deutlich schnelleren Zerfall von AsAc in Gegenwart von NaPS anstelle von TBHP müssen mechanistische Gründe vorliegen, welche in diesem Abschnitt diskutiert werden. Entsprechend der Gegenüberstellungen in Abschn. 5.2.9 erfolgen Betrachtungen des eventuell auftretenden zusätzlichen thermischen Zerfalls des Persulfats und des Einflusses des Fe-katalysierten Abbaus der verschiedenen Peroxide.

Trotz der Relevanz von NaPS, KPS und APS als thermische Initiatoren, sind in der Literatur nur wenige Daten zum rein thermischen Zerfall der Persulfate in wässrigen Medien hinterlegt. Nach neueren Untersuchungen von BORISOV *et. al.* (2015) zum thermischen Zerfall von APS in Wasser in Abhängigkeit der Initialkonzentration und Temperatur, beträgt die Abbaukonstante ca. $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$.^[85] Eine Einschätzung des rein thermischen Zerfalls von NaPS unter zu den in dieser Arbeit vergleichbaren Reaktionsbedingungen erfolgt auf der Grundlage einer umfassenderen Veröffentlichung von SANTOS *et. al.* (1996).^[86] Die Geschwindigkeitskonstanten des thermischen NaPS-Zerfalls in tridestilliertem Wasser bei einer Temperatur von $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (**Tab. 25**) liegen in guter Übereinstimmung mit den Daten von BORISOV *et. al.*. Die Zerfallsraten sind unabhängig vom pH-Wert, während die Reaktion bei der Anwesenheit äquimolarer Mengen Hydrochinons deutlich beschleunigt wird. Die Betrachtung des Verhältnisses des nach den ARRHENIUS Parametern (**Tab. 24**) berechneten redoxinitiierten AsAc-Zerfalls in Gegenwart von NaPS (k_{redox}) zu den Konstanten des thermischen Zerfall von NaPS ($k_{\text{therm.}}$) zeigt, dass der rein thermische Zerfall des Persulfats im Vergleich zum redoxinitiierten Zerfall von AsAc eine vernachlässigbar geringe Rolle spielt.

Tab. 25 Geschwindigkeit der thermischen NaPS-Zerfalls nach SANTOS *et. al.* bei einer initialen NaPS-Konzentration von 2.77 mmol L^{-1} und einer Temperatur von $70 \text{ }^\circ\text{C}$ in Abwesenheit von Sauerstoff.^[86]

pH	Additive	k [min^{-1}]	$k_{\text{redox}}/k_{\text{therm.}}$	$t_{1/2}$ [min]
3*	-	$2.9 \cdot 10^{-3}$	360	239
5*	-	$3.2 \cdot 10^{-3}$	327	217
7*	-	$3.0 \cdot 10^{-3}$	348	231
6 - 2	-	$2.6 \cdot 10^{-3}$	402	268
6 - 2	Hydrochinon	$2.0 \cdot 10^{-2}$	52	36

*fixierter pH Wert, **pH-Wert-Änderung im Verlauf der Reaktion von sechs auf zwei

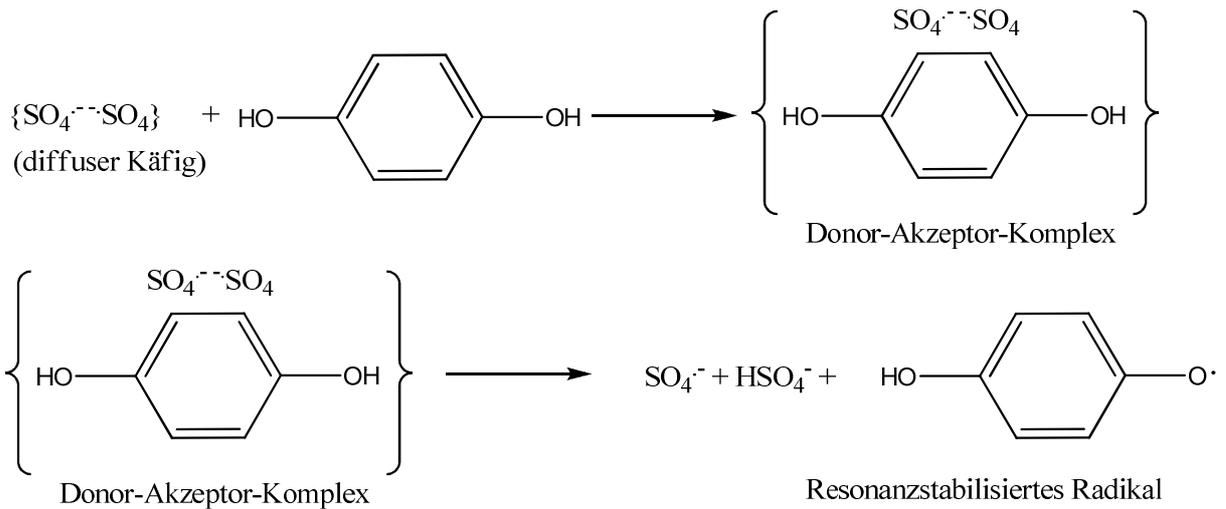


Abb. 58 Reaktion von Hydrochinon mit Sulfationenradikalen.

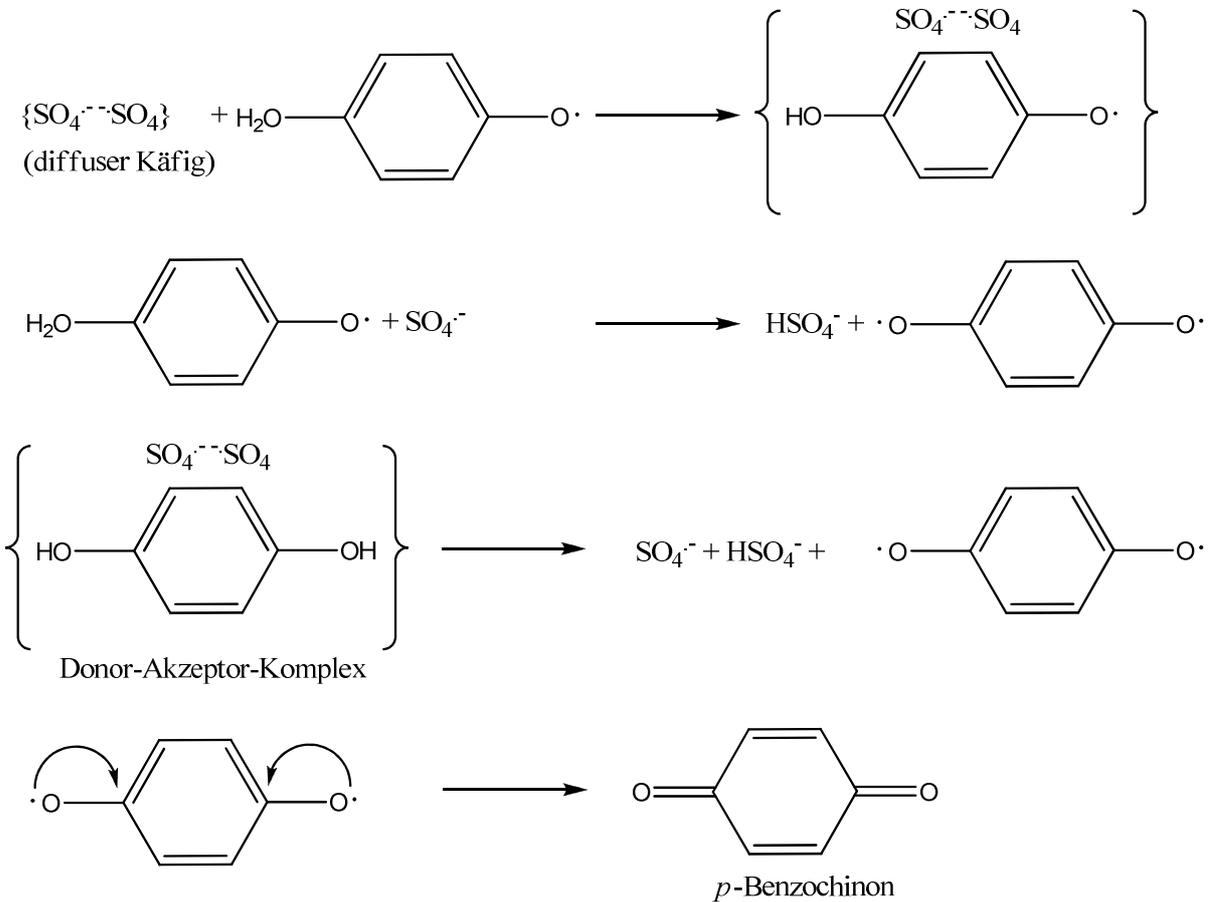


Abb. 59 Folgereaktionen des Hydrochinonradikals mit Sulfationenradikalen.

Aufgrund der relativ hohen Stabilität des resonanzstabilisierten Ascorbylradikals und des ausgedehnten π -Elektronensystems der AsAc-Lactongruppe (siehe **Abb. 4**), wäre AsAc prinzipiell in der Lage, in einem analogen Mechanismus unter Ausbildung eines AsAc-Sulfationenradikal-Komplexes und der anschließenden Folgereaktion des Ascorbylradikals

unter Ausbildung von Dehydroascorbinsäure ebenfalls eine Beschleunigung des thermischen Persulfat-Zerfalls zu bewirken.

Die direkte Bildung eines Komplexes zwischen AsAc und Persulfat sowie die anschließende Bildung des Ascorbylradikals und weiterer radikalischen Spezies wurde von NAGARAJA *et. al.* (2011) postuliert (**Abb. 60**).^[89] Vergleiche mit den Geschwindigkeitskonstanten des mittels Hydrochinons beschleunigten Abbaus sind auf der genannten Datengrundlage jedoch nicht möglich. Zusammenfassend ist eine deutliche Beschleunigung des AsAc-Zerfalls in Redoxinitiatoren aufgrund der Ausbildung von AsAc-S₂O₈-Komplexen auf Grundlage der Literaturdaten als wahrscheinlich einzustufen.

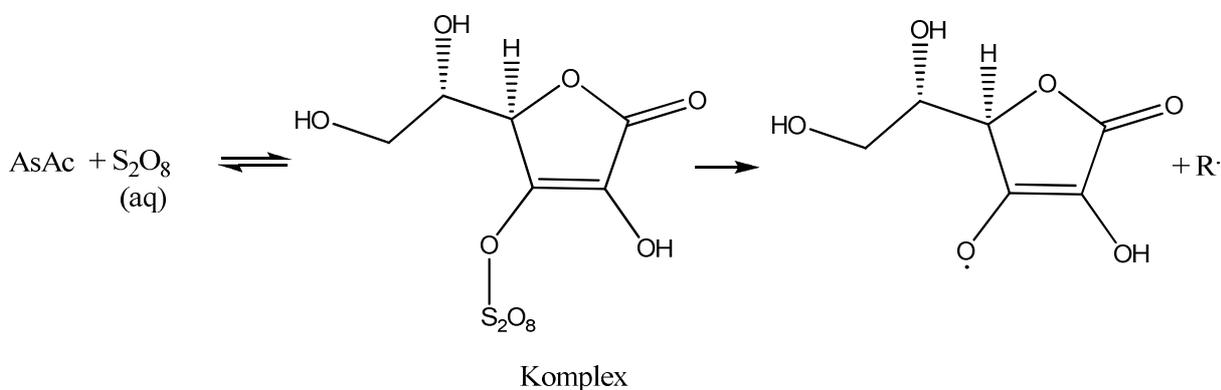


Abb. 60 Bildung eines AsAc-Persulfat-Komplexes und die anschließende Umsetzung zu radikalischen Spezies R (von den Autoren nicht näher definiert).^[89]

Einschätzungen zum Eisenionen-katalysierten Persulfatabbau können auf der Grundlage der Untersuchungen von LIANG *et. al.* (2003) zur Reaktivität von NaPS in An- und Abwesenheit des Thiosulfatanions sowie unter Variierung des Eisenkatalysatoranteils getroffen werden.^[90] Der vorgestellte Redoxzyklus basiert auf älteren Arbeiten von KING und STEINBACH (1930), sowie MORGAN (1946) und KOLTHOFF *et. al.* (1951).^{[91]–[93]} Pro Persulfation werden zwei Fe²⁺-Ionen umgesetzt (**Abb. 61** (1)). Zunächst reagiert ein Fe²⁺-Ion mit S₂O₈²⁻ im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (**Abb. 61** (2)) unter der Bildung von Sulfat und dem Sulfationenradikal. Anschließend reagiert das freie Sulfationenradikal sehr schnell mit einem weiteren Äquivalent Fe²⁺ (**Abb. 61** (3)). Demnach führen größere Einsatzverhältnisse von Fe²⁺ im Bezug auf Persulfate zu einem vermehrten Radikalabfang nach Reaktion (3).

Da im Kontext von Redoxinitiatoren in Gegenwart von Reduktionsmitteln und lediglich katalytischen Mengen von Eisenionen gearbeitet wird, sollte dieser Effekt jedoch als vernachlässigbar gering einzustufen sein.



Abb. 61 Reaktionsschema der Reaktion von $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ mit Fe^{2+} .^[93]

Pro Persulfatmolekül werden zwei Moleküle des Reduktionsmittels umgesetzt. Für den eisenkatalysierten Zerfall des Persulfat-Thiosulfat Redoxpaares wurde ein Mechanismus (**Abb. 62**) vorgeschlagen, bei dem auf die schnelle Reduktion von Fe^{3+} (1) die Bildung eines komplexen Anions folgt (2), welches den Abbau des Persulfats zusätzlich aktiviert (3).^[90]

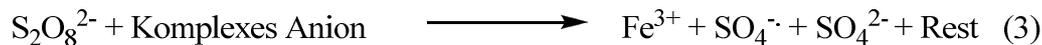
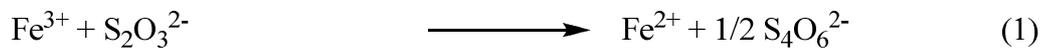


Abb. 62 Bildung eines komplexen Anions bei der Reaktion von Fe^{3+} mit Natriumthiosulfat.

Obwohl es für das Auftreten der gezeigten Mechanismen im Redoxinitiatorsystem AsAc/NaPS/Fe-kat keinen Beleg gibt, bieten die dargestellten Reaktionen des Persulfations unter der direkten Komplexbildung mit AsAc, als auch von komplexen Anionen eine mögliche Erklärung für den grundsätzlich schnelleren AsAc-Abbau in NaPS-enthaltenden Redoxinitiatoren im Vergleich zu TBHP-basierten Systemen: So könnte bei geringen Fe-(III)-Anteilen bereits ein dominanter Anteil des AsAc-Abbaus durch eine direkte AsAc-Persulfat-Komplexbildung stattfinden und eine weitere Beschleunigung des Abbaus bei einer Erhöhung des Eisenanteils aus zu **Abb. 62** ähnlichen Verläufen resultieren.

Ein signifikanter Einfluss des rein thermischen Zerfalls von NaPS auf die Kinetik des AsAc-Zerfalls im betrachteten Temperaturbereich ist auf Grundlage der Literaturdaten als unwahrscheinlich einzustufen. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen (Abschn. 5.2.8 - 5.2.9), da Variationen der Temperatur keine Änderungen der Reaktionskinetik des AsAc-Zerfalls nach sich ziehen und die AsAc-Zerfallsgeschwindigkeiten NaPS und TBHP-basierter Systeme sich zu höheren Temperaturen eher angleichen (**Abb. 55**).

5.2.11. Nachweis des Abbauproduktes 3-Hydroxy-2-Pyron

Nach Beendigung des AsAc-Zerfalls erfolgt in UV-VIS-Spektren sowohl TBHP- als auch NaPS enthaltender Redoxinitiatorsysteme die Ausbildung neuer Signale mit Maxima bei $\lambda = 229.1$ nm und 294.8 nm (**Abb. 63**). Auf Grundlage von Vergleichen mit Literaturdaten^[24] (4.4.1), als auch der Gegenüberstellung von Produktspektren mit Reinspektren von 3-Hydroxy-2-Pyron (3H2PO) in Wasser, können diese 3H2PO zugeordnet werden. Die Produktbildung verläuft im dargestellten Beispiel ca. um den Faktor dreizehn langsamer als der AsAc-Zerfall.

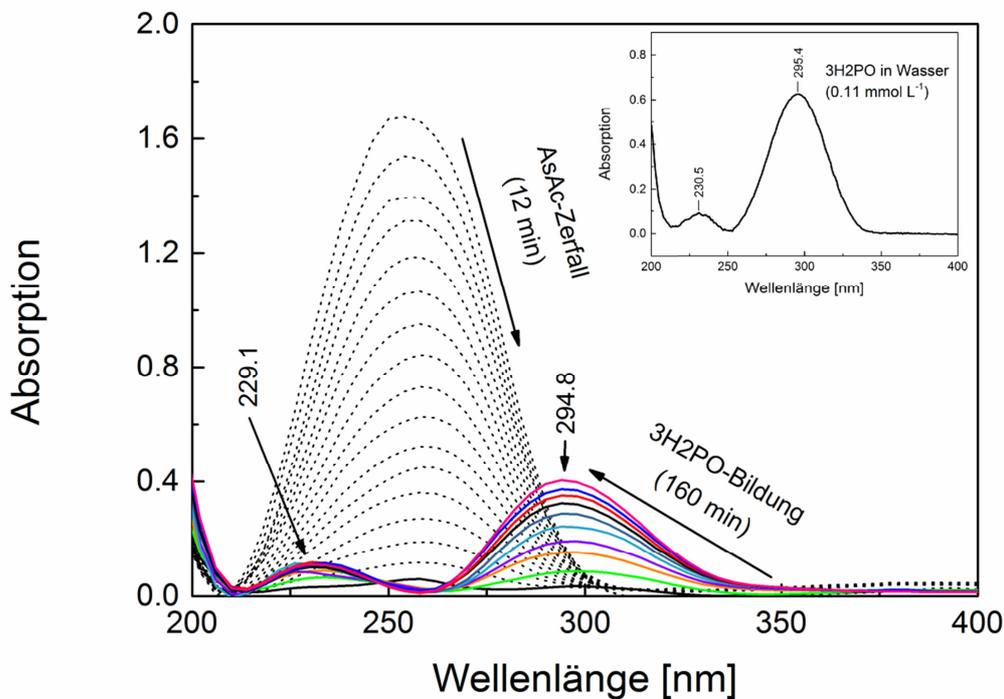


Abb. 63 Basislinienkorrigierte Spektren des AsAc-Zerfalls, sowie der Bildung von 3H2PO im System AsAc/TBHP/Fe(III) mit molaren Einsatzverhältnissen von $1.0 : 1.0 : 3.0 \cdot 10^{-3}$ bezüglich TBHP bei 75°C.

Auf Grundlage einer Kalibrierung von reinem 3H2PO in Wasser (Abschn. 10.5, **Abb. 117**) ist die Konzentration des Produktes quantifizierbar. Die Auswertung erfolgte univariat nach der Höhe des Absorptionsmaximums bei $\lambda = 294.8$ nm auf Grundlage basislinienkorrigierter Spektrensätze. In einem Screening wurden im TBHP-basierten Initiatorsystem bei einer konstanten initialen AsAc-Konzentration von 0.44 mmol L^{-1} und bei 75 °C die molaren Anteile des Katalysators sowie des Peroxids variiert und die Einflüsse auf die 3H2PO-Bildungskinetik und die Ausbeute quantifiziert. Außerdem wurden bei äquimolaren Anteilen von AsAc und Peroxidkomponente sowohl die 3H2PO-Bildungsgeschwindigkeiten in Ge-

genwart von TBHP, als auch NaPS bestimmt. Da die Beschreibung der Gesamtverläufe (**Abb. 64**) weder nach klassischen kinetischen Modellen noch einem WEIBULL-Ansatz möglich war, erfolgten vergleichende kinetische Auswertungen mittels Anpassungen linearer Abschnitte zu Beginn der Produktbildung nach nullter Ordnung bis zu einer 3H2PO-Konzentration von 0.04 mmol L^{-1} , sowie nach erster Ordnung bis zu einer Konzentration von $0.024 \text{ mmol L}^{-1}$.

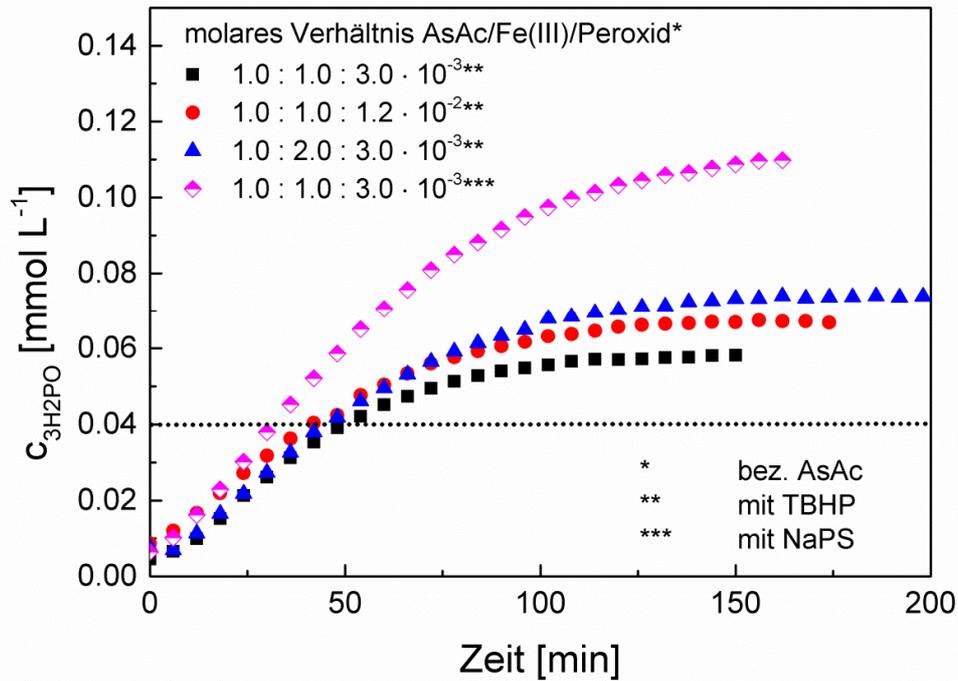


Abb. 64 Zeitliche Verläufe der Bildung von 3H2PO nach vollständigem AsAc-Zerfall bei verschiedenen Reaktionsbedingungen bei einer Reaktionstemperatur von $75 \text{ }^\circ\text{C}$.

Demnach hat eine Variierung des Fe(III)-Gehaltes im TBHP-basierten System einen geringen Einfluss auf die 3H2PO-Bildungsgeschwindigkeit und auf die Ausbeute (**Tab. 26**).

Tab. 26 Kinetische Parameter, sowie Ausbeuten der 3H2PO-Bildung

molare Anteile AsAc/Peroxid/Fe(III) *	k_0 , Ordnung [$\text{mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$]	R^2 0. Ord.	k_1 , Ordnung [min^{-1}]	R^2 1. Ord.	Ausbeute bez. AsAc
$1.0 : 1.0 : 3.0 \cdot 10^{-3}$ **	$7.9 \cdot 10^{-4}$	0.995	$6.5 \cdot 10^{-2}$	0.998	13.2%
$1.0 : 1.0 : 1.2 \cdot 10^{-2}$ **	$7.7 \cdot 10^{-4}$	0.993	$7.5 \cdot 10^{-2}$	0.997	15.2%
$1.0 : 2.0 : 3.0 \cdot 10^{-3}$ **	$8.5 \cdot 10^{-4}$	0.999	$6.9 \cdot 10^{-2}$	0.969	16.8%
$1.0 : 1.0 : 0.0$ **	$8.0 \cdot 10^{-4}$	0.996	$1.2 \cdot 10^{-2}$	0.993	25.0%
$1.0 : 1.0 : 3.0 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.995	$1.1 \cdot 10^{-1}$	0.955	25.0%

*bezüglich AsAc // **mit TBHP // ***mit NaPS

Insgesamt zeigt die Bildung von 3H₂PO, dass der AsAc-Abbau mindestens teilweise einem oxidativen Zerfallsweg folgt. Unter der Annahme, dass der AsAc-Zerfall den in **Abb. 7** dargestellten Abläufen folgt, beinhaltet der letzte Reaktionsschritt die Umwandlung von 5-Hydroxy-pent-3-en-säure unter der Abspaltung von Wasser sowie Isomerisierungsschritten (**Abb. 65**).

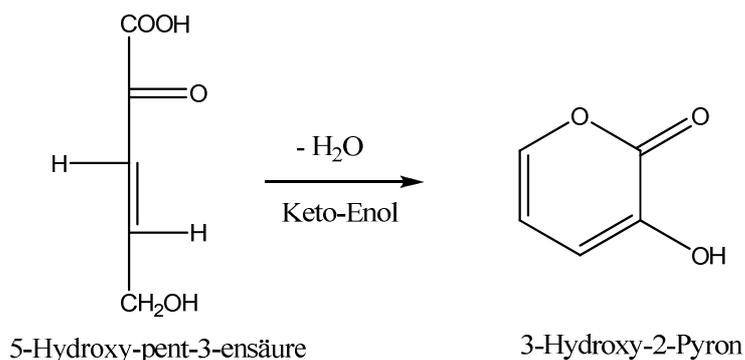


Abb. 65 Letzter Schritt im aeroben AsAc-Zerfallsprozess unter der Ausbildung von 3H₂PO.^[9]

Die weitestgehende Unabhängigkeit dieses Reaktionsschrittes vom TBHP- sowie Fe(III)-Anteil bietet eine Erklärung für die geringen Einflüsse der Komponentenanteile auf die 3H₂PO-Bildungskinetik. Bezüglich der 3H₂PO-Ausbeute wären weiterführend insbesondere Untersuchungen in Abhängigkeit des pH-Wertes von Interesse, da die Abhängigkeit des 3H₂PO-Ausbeute im pH-Bereich zwischen zwei und vier als besonders hoch ermittelt wurde (siehe Abschn. 4.2.4, **Abb. 11**).^[24] Dementsprechend wäre mit einer deutlichen Erhöhung der 3H₂PO-Ausbeute bei einer Herabsenkung des initialen pH-Wertes auf zwei zu rechnen. Auch im NaPS-basierten System erfolgt die Bildung von 3H₂PO bei einer Ausbeute von 25% und einer ca. 12% erhöhten 3H₂PO-Ausbeute im direkten Vergleich mit dem TBHP-initiierten Prozess. Dieser Effekt kann unter anderem der pH-Abhängigkeit der 3H₂PO-Bildung zugeschrieben werden, da im Gegensatz zu TBHP-initiierten Zerfällen (pH 3.8 – 3.9) eine Herabsenkung des pH-Wertes um ca. 0.4 von 3.8 auf 3.4 bei NaPS-initiierten Reaktionen ermittelt wurde: Die entsprechende Erhöhung der Ausbeute steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von YUAN und CHEN zur pH-Abhängigkeit der 3H₂PO-Bildung (Abschn. 4.2.4, **Abb. 11**).^[24] Zusätzliche Untersuchungen hinsichtlich der 3H₂PO-Bildungskinetik und Ausbeute unter Variierung der Komponentenverhältnisse und des pH-Wertes können Aufschluss darüber geben, aufgrund welcher Reaktionsverläufe die 3H₂PO-Bildung erfolgt und so zur mechanistischen Aufklärung der Prozesse in TBHP-, sowie NaPS basierten Redoxinitiatoren beitragen.

5.2.12. Fazit UV-VIS-spektroskopischer Untersuchungen

Umfangreiche UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen zur AsAc-Zerfallskinetik wurden im Temperaturbereich von 25 °C - 75 °C in wässrigen Lösungen der Redoxinitiatoren AsAc/TBHP/Fe-kat und AsAc/NaPS/Fe-kat im Bereich niedriger Konzentrationen der Komponenten ($\leq 0.44 \text{ mmol L}^{-1}$) durchgeführt. Der Fokus wurde auf die Einstellung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Variierungen der molaren AsAc- und Fe(III)-Anteile im Verhältnis zum Peroxid gelegt. Die kinetische Auswertung erfolgte vergleichend auf der Grundlage von vier verschiedenen kinetischen Modellen.

Es wurde gezeigt, dass ein WEIBULL-Ansatz für die Modellierung der Zerfallsreaktionen und die Bestimmung vergleichbarer Zerfallskonstanten trotz Variationen der Abbaukinetik bei allen eingestellten Reaktionsbedingungen bis zu hohen AsAc-Umsätzen $\geq 94\%$ geeignet ist (R^2 0.992-0.998). Weiterblickend stellt der WEIBULL-Ansatz auch ein vielversprechendes Konzept für die vergleichende kinetische Beschreibung komplexer Reaktionen über den Kontext von Redoxinitiatoren hinaus dar.

Bei äquimolaren Einsatzverhältnissen von AsAc- und Peroxiden folgen die Reaktionen bis zu hohen Umsätzen von ca. 75% unabhängig von der Temperatur und dem Fe(III)-Anteil strikt einer Kinetik erster Ordnung, bevor es zu Abweichungen kommt. Änderungen der molaren AsAc-Anteile bei konstanter Fe(III)-Konzentration resultierten in jeweils exponentielle Steigerungen der AsAc-Abbaugeschwindigkeiten hin zu niedrigeren AsAc-Konzentrationen, wie auch zu Abweichungen von einer Kinetik erster Ordnung bei niedrigeren Umsätzen.

Variierungen des Fe(III)-Anteils resultierten in linearen Steigerungen der Zerfallsraten zu höheren Fe(III)-Anteilen. In Abhängigkeit der Komposition des Initiatorsystems wurden im TBHP-basierten System Aktivierungsenergien im Bereich von 36.81 - 79.00 kJ mol⁻¹ ermittelt und gezeigt, dass die Höhe der Aktivierungsenergie vom Fe(III)-Anteil bezogen auf AsAc abhängt. Darüber hinaus wurde eine formale Reaktionsordnung von eins für Fe(III) ermittelt. Die Ergebnisse indizieren, dass eine vollkatalysierte Reaktion erst oberhalb eines molaren Fe-Anteils von $9.0 \cdot 10^{-3}$ bezüglich AsAc vorliegt und die Höhe der Aktivierungsenergie direkt von der Menge aktiver Eisenzentren im Bezug zu AsAc abhängt.

Bei äquimolaren Einsatzverhältnissen der Komponenten AsAc und Peroxid wurde für den NaPS enthaltenden Redoxinitiator eine Aktivierungsenergie von 70.05 kJ mol⁻¹ ermittelt. Darüber hinaus ist der AsAc-Zerfall in NaPS enthaltenden Redoxinitiatoren im betrachteten Bereich um den Faktor fünf bis acht höher, als in TBHP basierten Systemen. Dieses Verhalten

kann auf direkte Reaktionen von AsAc mit NaPS zurückgeführt werden. Der Einfluss des rein thermischen Zerfalls von NaPS auf die Abbaugeschwindigkeit von AsAc ist hingegen zu vernachlässigen.

Insgesamt sind für beide Redoxinitiatoren Reaktionszeiten vom Bereich weniger Minuten bis zu mehreren Stunden im betrachteten Temperaturraum durch Variationen der Komponentenanteile einstellbar. Die Bildung von 3-Hydroxy-2-Pyron mit Ausbeuten von 13% - 25% legt nahe, dass der AsAc-Abbau mechanistisch einem oxidativen Zerfallsweg folgt.

Basierend auf den mittels UV-VIS-Spektroskopie bestimmten Zusammenhängen wurden valide statistische Modelle erstellt (R^2 0.994 - 0.998), welche die Vorhersage von AsAc-Zerfallskonstanten für das Initiatorsystem AsAc/TBHP/Fe-kat in Abhängigkeit der Reaktionsparameter Temperatur, AsAc- und Fe(III)-Anteil erlauben.

Die Daten zum AsAc-Zerfall bilden eine essentielle Grundlage für die gezielte Steuerung der Reaktionsgeschwindigkeit der Initiatorsysteme und sind daher von erheblicher Bedeutung für die korrekte Einstellung der Komponentenanteile, mit einer hohen Bandbreite einstellbarer Reaktionszeiten bei verschiedenen Temperaturen.

5.3. RAMAN-Spektroskopische Untersuchungen

5.3.1. Zielsetzungen RAMAN-spektroskopischer Untersuchungen

Die mittels UV-VIS-Spektroskopie ermittelten kinetischen Daten zum AsAc-Zerfall lassen nur indirekte Rückschlüsse auf die Zerfallsgeschwindigkeiten der Peroxidkomponenten zu. Unter der Annahme eines konzertierten Mechanismus, an dem beide Komponenten beteiligt sind, ist beispielsweise von einer gleichschnellen Zerfallsrate auszugehen. Um aus AsAc-Zerfallsgeschwindigkeiten auf Radikalgenerierungsraten schließen zu können und weitere mechanistische Einblicke in den Reaktionsverlauf zu erhalten, ist der Einsatz ergänzender spektroskopischer Methoden notwendig. RAMAN-Spektroskopie hat ein hohes Potential, eine simultane Betrachtung der Reaktionen sowohl von AsAc als auch von Peroxiden in Redoxinitiatoren zu ermöglichen, da Lactongruppen und O-O-Bindungen spezifische Banden in RAMAN-Spektren aufweisen (vergl. Abschn. 4.4.2). Daher sollte die Eignung der RAMAN-Spektroskopie zur Reaktionsverfolgung geprüft und ermittelt werden, bis zu welchen Umsätzen und in welchen Verhältnissen zueinander die Komponenten reagieren.

5.3.2. Experimenteller Ablauf RAMAN-spektroskopischer Untersuchungen

Untersucht wurden die Redoxinitiatoren AsAc/TBHP/Fe-kat und AsAc/NaPS/Fe-kat. Für Zerfallsbestimmungen des Systems AsAc/TBHP/Fe-kat wurde TBHP als wässrige Lösung zunächst (TBHP-Massenanteil bez. Wasser = 70%) zusammen mit 270.0 g bidestilliertem Wasser in einen 500 mL Dreihalskolben gegeben und mittels Magnetrührstäbchen (3 cm Länge, 0.6 cm Durchmesser) bei 250 rpm gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 19.91 g L-Ascorbinsäure ($c = 0.4 \text{ mol L}^{-1}$). Die Reaktionslösung wurde für weitere 40 Minuten bei 250 rpm und 22 °C gerührt. Der Ausschluss von Sauerstoff wurde gewährleistet, indem die Reaktionslösung während dieser Zeit mit Argon 5.0 inertisiert wurde. Nach einem Abdunkeln des Reaktionsgefäßes wurden die Messungen gestartet. Die Einstrahldauer des Lasers betrug acht Sekunden bei einer Laserstärke von 450 mW. Es wurden jeweils Dreifachbestimmungen bei einem Messintervall von 30 Sekunden durchgeführt. Die Zugabe von Fe(III) (Ammoniumeisen(III)-sulfat-Dodecahydrat) erfolgte gelöst in einer geringeren Menge bidestilliertem Wasser (Fe(III)-Lösung), zehn Minuten nach Beginn der Messungen. pH-Werte der Reaktionslösungen wurden vor der Zugabe von Fe(III) und nach Beendigung des AsAc-Zerfalls gemessen (Abschn. 10.5, **Tab. 77**). Untersuchungen des Systems AsAc/NaPS/Fe-kat erfolg-

ten analog zur eben beschriebenen Vorgehensweise in einer geringeren Menge bidestilliertem Wasser. Die Rezepturen sind in (Tab. 27) und (Tab. 28) zusammengefasst.

Tab. 27 Rezepturen zu RAMAN-spektroskopischen Untersuchungen des Redoxinitiatorsystems AsAc/Fe(III)/TBHP.

H ₂ O [g]	AsAc [g]	TBHP 70% [g]	Fe(III) [mg]	Fe(III) Lösung [g]	Molares Verhältnis* AsAc/TBHP/Fe(III)
270.0	19.91	7.40	10.35	6.50	1.0 : 2.0 : 1.9 · 10 ⁻⁴
270.0	19.91	14.81	10.35	6.50	1.0 : 1.0 : 1.9 · 10 ⁻⁴
270.0	19.91	29.60	10.35	6.50	1.0 : 0.5 : 1.9 · 10 ⁻⁴

*Einsatzverhältnisse bezüglich AsAc

Tab. 28 Rezeptur zu RAMAN-spektroskopischen Untersuchungen des Redoxinitiatorsystems AsAc/Fe(III)/NaPS.

H ₂ O [g]	AsAc [g]	NaPS [g]	Fe(III) [mg]	Fe(III) Lösung [g]	Molares Verhältnis* AsAc/TBHP/Fe(III)
97.0	6.67	9.00	69.00	5.0	1.0 : 1.0 : 1.9 · 10 ⁻⁴

*Einsatzverhältnisse bezüglich AsAc

Vor der Zugabe des Eisenkatalysators wurden keine Reaktion zwischen AsAc und TBHP ermittelt. Nach der Zugabe von Fe(III) fand in TBHP-basierten Systemen eine Färbung der zuvor farblos-klaaren Reaktionslösungen statt. Diese verlief während der Reaktion über schwach- nach intensiv-Dunkelvioletts zu Gelb nach Beendigung der Reaktion. Der Farbverlauf indiziert die Bildung und anschließende Umsetzung eines reaktiven Fe-Komplexes. Des Weiteren ließen Bläschenbildungen in den Reaktionslösungen während der Reaktionen auf Gasentwicklungen schließen. Mittels Headspace-GC wurde die Bildung von CO₂ nachgewiesen (Abschn. 10.5, Abb. 119). Im Verlauf von AsAc-Zerfallsprozessen wird pro AsAc-Molekül ein CO₂-Molekül freigesetzt (siehe Abschn. 4.2.1, Abb. 7). Da die Bildung von CO₂ jedoch nicht für den aeroben oder anaeroben AsAc-Zerfallsweg spezifisch ist, lässt sich auf dieser Grundlage keine entsprechende Zuordnung zu einem der AsAc-Abbauwege treffen.

Bei der Reaktion des NaPS-basierten Systems wurde sowohl keine temporäre Violettfärbung als auch keine Gastentwicklung in der Reaktionslösung beobachtet. Während des Reaktionsverlaufes verlief die Farbänderung über farblos nach Gelb (analog der finalen Färbung TBHP-basierter Systeme). Diese experimentellen Beobachtungen indizieren, dass in TBHP- und NaPS-basierten Systeme verschiedene Reaktionsmechanismen dominieren, bei denen AsAc nach der Reaktion mit dem Peroxid unterschiedlichen Zerfallswegen unterliegt.

5.3.3. Zuordnung von Signalen des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe-kat

Für die Auswertung von RAMAN-spektroskopischen Zerfallsexperimenten werden zunächst die Signale der Spektren zu Beginn und nach Abschluss der Reaktion Edukten und Produkten zugeordnet. Darüber hinaus erfolgte für jedes Signal eine Überprüfung, ob eine Zerfalls- oder Bildungskinetik ermittelt werden kann. Zunächst wurden Spektren der Einzelkomponenten erstellt (Abschn. 10.5, **Abb. 120**, **Abb. 121**). Die Zuordnung der Signale von AsAc erfolgte auf der Grundlage der aktuellen Arbeit von BERG *et. al.* (2015), welche neben Gegenüberstellung mit älteren Daten (KLAEBOE *et. al.*, 1977, ^[94]) auch eine Zuweisung der Signale zu spezifischen Schwingungen enthält.^[53] Zur Evaluierung der Spektren der Komponente TBHP wurden ältere Vergleichsdaten nach ZYAT'KOV *et. al.* (1988), sowie BATUEV *et. al.* (1955), ergänzt um allgemeine Zuweisungen charakteristischer Gruppenfrequenzen nach SOCRATES (2004) herangezogen.^{[54], [81], [82]} Ein unmittelbar nach der Zugabe von Fe(III) erstelltes Spektrum des gesamten Initiatorsystems bei äquimolaren Anteilen der Komponenten AsAc und TBHP ($c = 0.4 \text{ mol L}^{-1}$) ist in (**Abb. 66**) dargestellt.

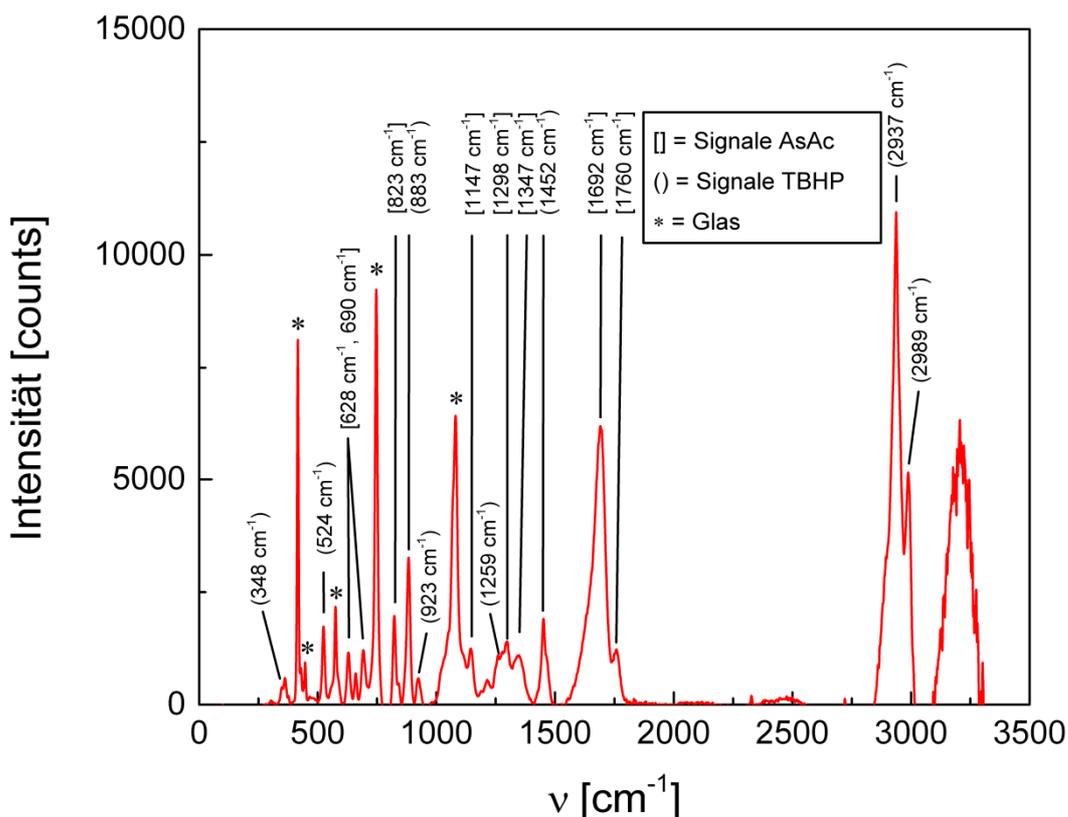


Abb. 66 Basislinienkorrigiertes RAMAN-Spektrum des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe-kat mit einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten von $1.0 : 1.0 : 1.9 \cdot 10^{-4}$ bezüglich AsAc. Das Spektrum wurde direkt nach der Zugabe von Fe(III) erstellt.

Die für AsAc und TBHP charakteristischen Signale überlappen teilweise. In Mischspektren sind jeweils acht individuelle Signale der Komponenten identifizierbar (**Abb. 66, Tab. 29**).

Tab. 29 Zuordnung der Signale zu den Komponenten des Redoxinitiatorsystems AsAc/TBHP /Fe-kat anhand von Literaturdaten mit den Signalintensitäten vw = very weak, w = weak, m = Medium, s = shoulder.

ν [cm ⁻¹]	Inten- sität	Literatur	Komponente	Zuordnung*	Kinetische Auswertung
348	vw	348 ^[95]	TBHP	δ C-C-C,	nein
524	w	525 ^[95]	TBHP	δ O-C-C, δ C-C-C	ja
628	w	629 ^[53]	AsAc	ζ C-C, o O-H	ja
690	w	694 ^[53]	AsAc	ζ C-C, o O-H	ja
823	w	825 ^[53]	AsAc	δ C-C-ring	ja
883	m	700-900 ^{[96] [58]}	TBHP	ν O-O	ja
923	vw	923 ^[95]	TBHP	δ C-C-H	ja
1147	m	1149 ^[53]	AsAc	ν C-O-C, ring δ	ja
1259	w,sh	1257 ^[95]	TBHP	δ C-C-H	nein
1298	w	1292 ^[53]	AsAc	ring δ CH ₂ , σ C-O-H	nein
1347	w	1353 ^[53]	AsAc	κ CH ₂	nein
1452	w	1451 ^[95]	TBHP	σ C-C-H	ja
1692	m	1693 ^[53]	AsAc	ν C=O, ν C=C	ja
1760	w, sh	1762 ^[53]	AsAc	ν O-C=O	ja
2937	s	2930 ^{[96] [58]}	TBHP	symm. ν CH ₃	nein
2989	m	2955-2992 ^[96]	TBHP	asymm. ν CH ₃	nein

* δ = Deformationsschwingung, ν = Streckschwingung, κ = Knickschwingung, σ = Schaukelschwingung, o = Out of plane- Schwingung, ζ = Ringschwingung

Jedes der in **Tab. 29** aufgeführten Signale wurde dahin gehend überprüft, ob Anhand von Änderungen der Signalintensitäten während der Reaktionsdauer kinetische Auswertungen möglich sind, oder ob z.B. aufgrund von Überlappungen mit Produktsignalen keine eindeutigen Verläufe feststellbar sind. Bis auf das Signal der δ C-C-C-Schwingung bei 348 cm⁻¹ zeigen alle Signale während des Prozesses eine Verringerung der Intensität. Keine kinetische Auswertung erfolgte für die Signale von 1259 cm⁻¹ - 1347 cm⁻¹, sowie 2937 cm⁻¹ und 2889 cm⁻¹, da diese sich aus Anteilen beider Edukte und Reaktionsprodukten zusammensetzen.

Spektren nach Beendigung der Reaktion zeigen im Bereich von $\nu = 0 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ eine Reihe von Signalen schwacher Intensität (< 1300 counts) und eine Gruppierung intensiver Signale (5800 – 7200 counts) im Wellenzahlenbereich von $2800 - 3070 \text{ cm}^{-1}$ (**Abb. 67**).

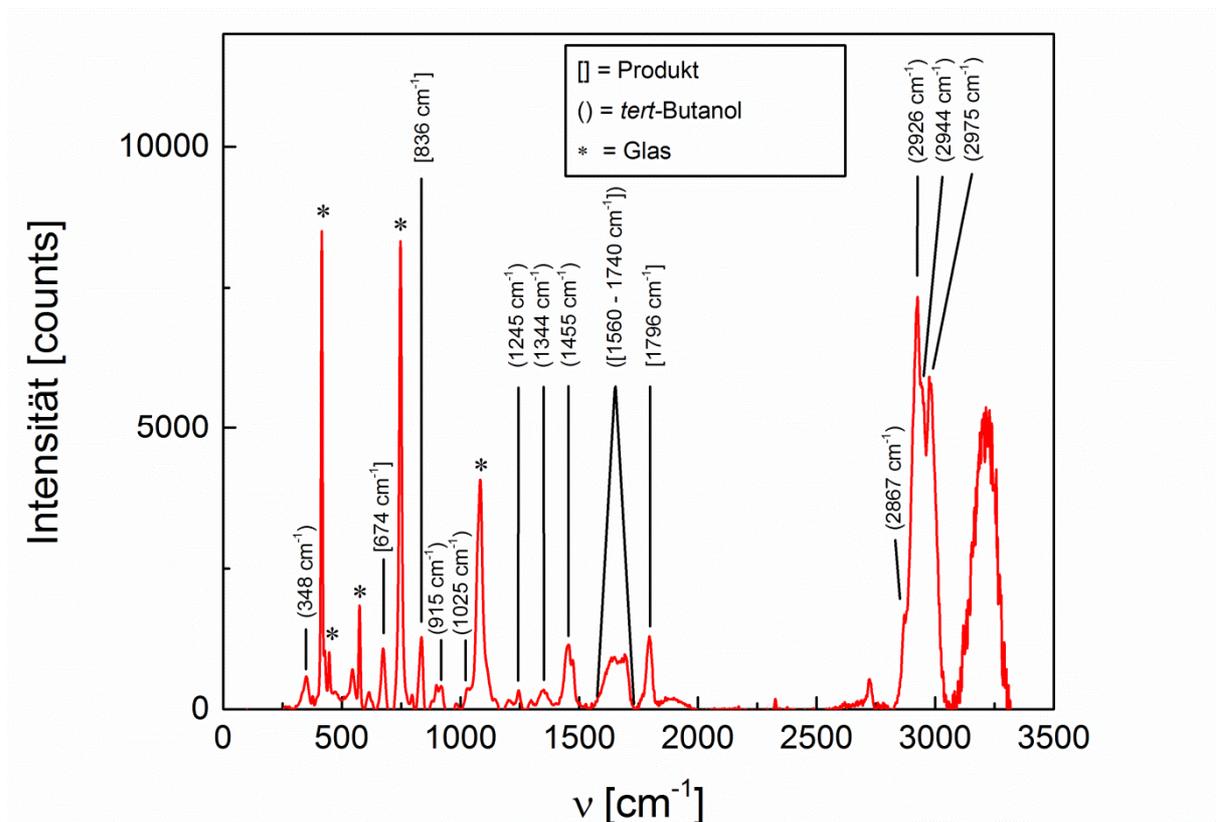


Abb. 67 Basislinienkorrigiertes RAMAN-Spektrum des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe-kat mit einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten von $1.0 : 1.0 : 1.9 \cdot 10^{-4}$ bezüglich AsAc nach Beendigung der Reaktion.

Ein Vergleich mit Literaturdaten zu möglichen Abbauprodukten von AsAc und TBHP ergibt nach SANGA *et. al* eine Übereinstimmung zahlreicher Signale mit dem Spektrum von *tert*-Butanol.^[97] Die NMR-spektroskopische Untersuchung eines nach der Beendigung der Reaktion bei 70 °C erhaltenen Destillats der Reaktionslösung unterlegt diesen Befund (Abschn. 10.5, **Abb. 122**, **Abb. 123**). Das Signal der *t*-Bu-C-C-C-Schwingung bei $\nu = 348 \text{ cm}^{-1}$ zeigt keine Änderung der Signalintensität im Reaktionsverlauf. Es wird daher ebenfalls dem Produkt *tert*-Butanol zugeordnet. Die Bestimmung einer Produktbildungskinetik von *tert*-Butanol ist aufgrund von Überlappungen der *tert*-Butanol-Signale mit Eduktsignalen nicht möglich. Nach Beendigung der Reaktion liegt im Bereich von $\nu = 1560 - 1740 \text{ cm}^{-1}$ ein breites Signal vor. Dieses setzt sich unter anderem aus der *tert*-Butanol O-H-Knickschwingung ($\nu = 1643 \text{ cm}^{-1}$) und Anteilen weiterer Bindungen eines anderen, vermutlich aus dem AsAc-Abbau resultierendem Reaktionsproduktes zusammen. Anhand des Wellenzahlenbereiches können die

Signale vinylischen C=C-Schwingungen, oder Carbonylschwingungen zugeordnet werden (vergl. Abschn. 4.4.2).

Des Weiteren kann die Ausbildung neuer Signale bei $\nu = 674 \text{ cm}^{-1}$, 836 cm^{-1} und 1796 cm^{-1} kinetisch verfolgt werden.

Tab. 30 Zuordnung der Produktsignale anhand von Literaturdaten mit den Signalintensitäten vw = very weak, w = weak, m = Medium, s = shoulder.

ν [cm^{-1}]	Inten- sität	Literatur	Komponente	Zuordnung*	Kinetische Auswertung
348	vw	-	<i>tert</i> -Butanol	δ C-C-C	nein
674	w	-	Produkt	-	ja
836	w	-	Produkt	-	ja
915	vw	915 ^[97]	<i>tert</i> -Butanol	σ CH ₃	nein
1025	vw	1024 ^[97]	<i>tert</i> -Butanol	σ CH ₃	nein
1245	vw	1240 ^[97]	<i>tert</i> -Butanol	ν CC ₄	nein
1344	vw	1343 ^[98]	<i>tert</i> -Butanol	-	nein
1455	w	1455 ^[97]	<i>tert</i> -Butanol	asymm. δ CH ₃	nein
1643	w	1645 ^[97]	<i>tert</i> -Butanol	κ O-H	nein
1796	w	-	Produkt	ν O-C=O	ja
2867	m, sh	2866 ^[97]	<i>tert</i> -Butanol	symm. ν CH ₃	nein
2926	s	2920 ^[97]	<i>tert</i> -Butanol	symm. ν CH ₃	nein
2944	m	2944 ^[97]	<i>tert</i> -Butanol	asymm. ν CH ₃	nein
2975	m	2978 ^[97]	<i>tert</i> -Butanol	asymm. ν CH ₃	nein

* δ = Deformationsschwingung, ν = Streckschwingung, κ = Knickschwingung, σ = Schaukelschwingung

Da die Intensitäten nach Beendigung der Reaktion in direktem Zusammenhang zur umgesetzten AsAc-Menge stehen, sind diese einem AsAc-Abbauprodukt zuzuweisen.

Anhand der Wellenzahlbereiche und der Ergebnisse UV-VIS-spektroskopischer Untersuchungen zur Produktbildung, liegt die Zuordnung der Signale zur Komponente 3-Hydrox-2-Pyron (3H2PO) nahe (vergl. Abschn. 4.4.2): Insbesondere das Signal bei $\nu = 1796 \text{ cm}^{-1}$ ist charakteristisch für lactonische C=O-Schwingungen. Die 3H2PO-Vinylschwingungen liegen konjugiert zur Carbonylgruppe vor. Die entsprechenden Signale sind daher im Wellenzahlbereich bei $1640 - 1655 \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten.

Gegen eine Zuweisung zum Reaktionsprodukt $3\text{H}_2\text{PO}$ spricht, dass in einem Vergleichsspektrum von reinem $3\text{H}_2\text{PO}$ in Wasser ($c = 0.15 \text{ mol L}^{-1}$) keine Signale detektiert wurden. Außerdem wurde bei UV-VIS-spektroskopischen Untersuchungen die $3\text{H}_2\text{PO}$ -Bildung erst nach einem vollständigen Umsatz von AsAc festgestellt (Abschn. 5.2.9), während die mittels RAMAN-Spektroskopie detektierte Produktbildung zeitgleich mit dem AsAc-Zerfall stattfindet (Abschn. 5.3.4). Demnach könnte es sich bei dem gebildeten Produkt um ein im Zerfallsprozess von AsAc auftretendes Zwischenprodukt handeln. Da eine endgültige Zuweisung auf Grundlage der vorliegenden Daten nicht möglich ist, wird die gebildete Spezies im Folgenden vereinfacht als „Produkt“ bezeichnet.

5.3.4. Evaluierung von RAMAN-Zerfallsspektren des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe-kat

Der Einfluss des Verhältnisses AsAc/TBHP auf die Abbaukinetik wurde bei drei verschiedenen Einsatzverhältnissen TBHP und bei einem konstantem Fe(III)-Anteil in Abwesenheit interner Standards oder Puffer untersucht. Verdünnungsreihen der Einzelkomponenten AsAc und TBHP in Wasser zeigten bei Raumtemperatur lineare Zusammenhänge zwischen der Konzentration und den Signalintensitäten (**Abb. 68**). Direkte Übertragungen der Korrelationen sind für Mischungen der Komponenten während der Reaktionen aufgrund der Verfärbungen der Reaktionslösungen während der Prozesse nicht möglich. Vereinfachend wird jedoch für die Verhältnisse zwischen Signalintensität und Konzentration der Reaktanden auch während der Reaktionen von linearen Zusammenhängen ausgegangen.

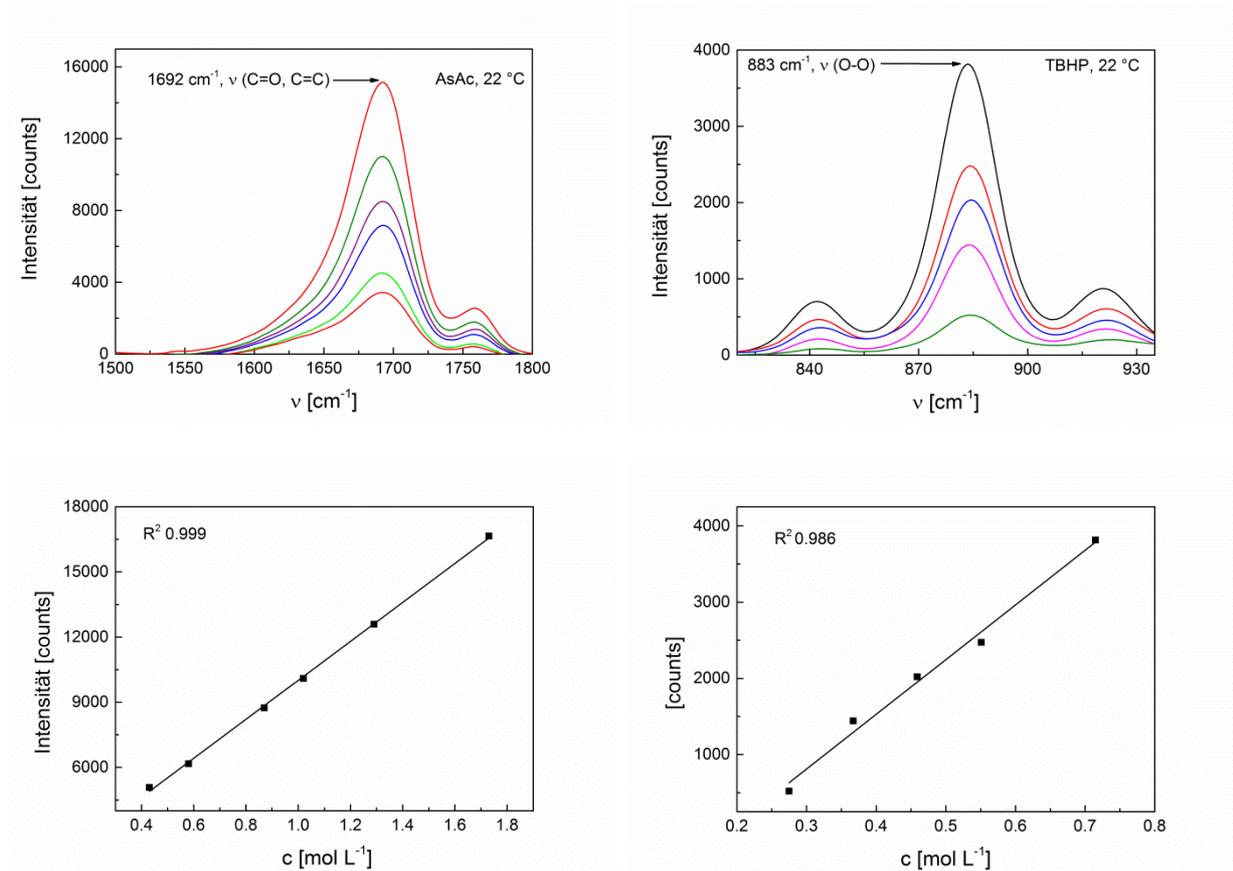


Abb. 68 Ausschnitte basislinienkorrigierter Einzelkomponentenspektren sowie zugehörige lineare Korrelationen zwischen der Signalthöhe charakteristischer Signale und der Konzentration von AsAc (links) und TBHP (rechts) in Wasser.

Die Bestimmung der Konzentrationsverläufe erfolgt für die in **Tab. 29** und **Tab. 30** aufgeführten Signale nach den Intensitäten der Maxima. Zu Vergleichbarkeitszwecken werden Änderungen bezogen auf die normierten Intensitäten (Δ_i) der individuellen Maxima zu Beginn,

bzw. am Ende der Reaktion der jeweiligen Signale dargestellt (**Abb. 69**). Der Wertebereich von Δi bewegt sich demnach unabhängig vom Gesamtumsatz zwischen null und eins. Der Umsatz der Komponenten wurde anhand der Signalintensitäten bei Beendigung der Messung im Verhältnis zu den Intensitäten zu Beginn der Messung anhand charakteristischer Signale ermittelt.

Für TBHP erfolgte die Umsatzbestimmung aufgrund der Intensität der ν (O-O)-Schwingung bei 883 cm^{-1} . Bei molaren Einsatzverhältnissen der Komponenten AsAc und TBHP von $1.0 : 1.0$ und $1.0 : 0.5$ beträgt der TBHP-Umsatz 100%, bei doppeltem TBHP Anteil bezüglich AsAc sind bei Beendigung der Messung 63 % der Peroxidkomponente umgesetzt (**Abb. 70**, links).

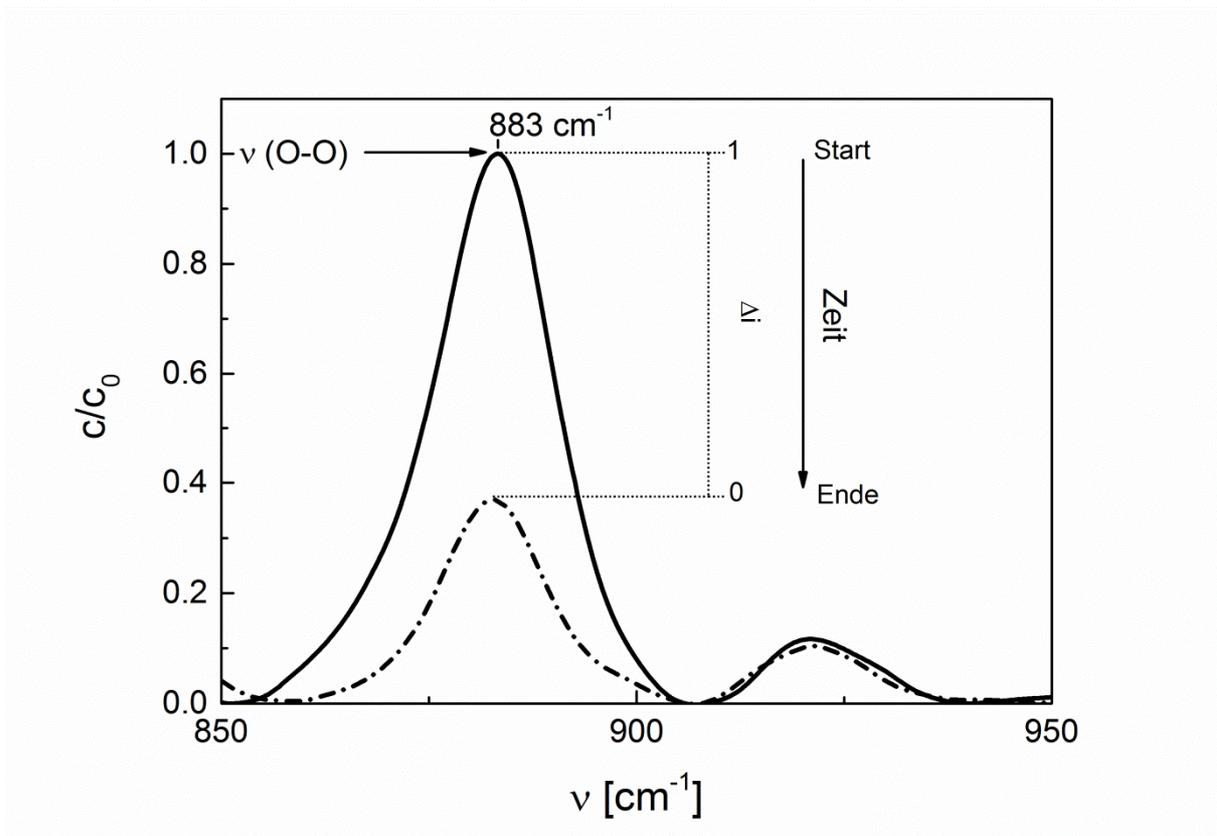


Abb. 69 Normierungen von RAMAN-Signalen am Beispiel der TBHP ν (O-O)-Schwingung.

Die Bestimmung des AsAc-Umsatzes konnte aufgrund der Überlagerungen mit dem breiten Produktsignal im Wellenlängenbereich von $\nu = 1560 - 1740 \text{ cm}^{-1}$ nur für Umsätze $< 81\%$ anhand des Signals bei $\nu = 1692 \text{ cm}^{-1}$ erfolgen (**Abb. 70**, rechts).

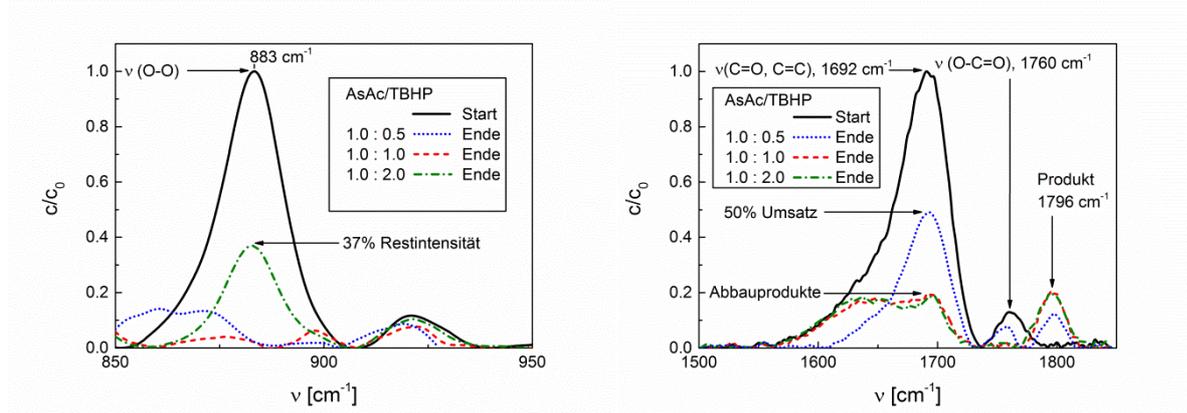


Abb. 70 Intensitäten charakteristischer Signale von TBHP (links) und AsAc (rechts) zu Beginn und nach Beendigung von Messungen bei verschiedenen Einsatzverhältnissen der Komponenten.

Für die Bestimmung von hohen AsAc-Gesamtumsätzen wurden daher ergänzend Signale herangezogen, bei denen es nicht zu Überlappungen mit Produktsignalen kommt ($\nu = 628 \text{ cm}^{-1}$, 690 cm^{-1} , 1298 cm^{-1} , 1760 cm^{-1}). Demnach wird AsAc bei gleichen, oder höheren Einsatzverhältnissen von TBHP komplett verbraucht. Bei einem doppelten Einsatzverhältnis von AsAc zu TBHP beträgt der Umsatz nach Beendigung der Reaktion 50% (**Tab. 31**). Für einen Zeitraum von 30 Minuten nach komplettem TBHP-Umsatz wurden keine weiteren Änderungen der AsAc-Signalintensitäten detektiert.

Tab. 31 Umsätze von AsAc und TBHP bei verschiedenen Einsatzverhältnissen der Komponenten und einem konstanten molaren Fe(III)-Einsatzverhältnis von $2.0 \cdot 10^{-4}$ bezüglich AsAc.

Einsatzverhältnis AsAc/TBHP	Umsatz AsAc	Umsatz TBHP
1.0 : 2.0	100%	63%
1.0 : 1.0	100%	100%
1.0 : 0.5	50%	100%

Die Ergebnisse bezüglich des AsAc-Umsatzes indizieren eine 1 : 1 Reaktion zwischen AsAc und TBHP, bieten jedoch keine Erklärung für einen TBHP-Umsatz $> 50\%$ bei einem molaren Einsatzverhältnis von AsAc/TBHP 1.0 : 2.0. Weitergehende Einblicke sind aufgrund der Konzentrationsverläufe der Komponenten und deren detaillierter kinetischen Betrachtungen möglich.

Die kinetische Auswertung erfolgt analog zu Abschn. 5.2 nach dem WEIBULL-Modell im Vergleich zu Anpassungen nach dem Modell erster Ordnung. Anpassungen nach dem WEIBULL-Modell sind exemplarisch für die dominantesten Signale der einzelnen Komponenten

ten AsAc, TBHP, sowie dem Reaktionsprodukt für die Reaktion mit äquimolaren Einsatzverhältnissen der Edukte AsAc und TBHP in **Abb. 71** dargestellt. Für die Beschreibung von Wachstumsprozessen wird die WEIBULL-Fitfunktion umgestellt zu

$$c_a = c_0 - e^{-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^\beta} \quad (5.20)$$

mit c_a = AsAc-Konzentration zum Zeitpunkt t , c_0 = AsAc-Initialkonzentration, α = Skalierungsfaktor, β = Formkonstante, t = Zeit.

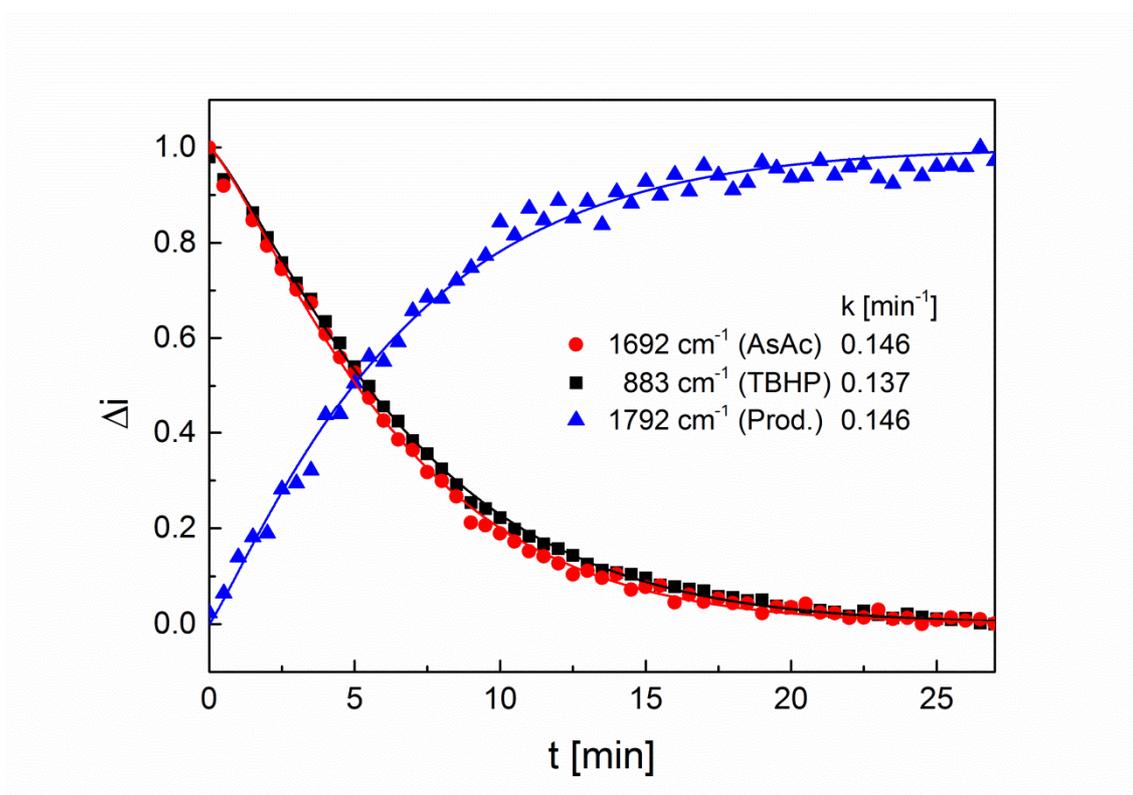


Abb. 71 Verläufe der dominantesten RAMAN-Signale des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe-kat mit einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten von 1.0 : 1.0 : $1.9 \cdot 10^{-4}$ bezüglich AsAc sowie Anpassungen an die Messdaten mittels WEIBULL-Funktionen für Zerfall- und Bildungsprozesse.

Die Anpassungsgüte weist dabei in Abhängigkeit vom betrachteten Signal hohe Schwankungen auf (R^2 0.938 - 0.999). In diesem Fall sind die Änderungen der Qualität den Messdaten geschuldet. Insbesondere für Anpassungen an weniger intensive Signale werden aufgrund des Signal zu Rausch Verhältnisses niedrigere Korrelationskoeffizienten erhalten. Eine Maximierung der R^2 -Werte für die Beschreibung der AsAc- und TBHP-Zerfallskinetiken als auch der Produktbildung, erfolgt mittels Anpassung der in **Tab. 29** und **Tab. 30** gelisteten Einzelsignale mit individuellen WEIBULL-Funktionen und der anschließenden Mittelung der jeweiligen Verläufe. Abermalige Anpassungen der so erhaltenen Verläufe unter Einbeziehung der Stan-

dardabweichung des Mittelwertes (instrumentale Fehlergewichtung) erfolgen mit hoher Güte (R^2 0.999) (**Abb. 72**). Die mittels Auswertung der Einzelsignale und aus der Mittelung des Verlaufes mehrerer Signale ermittelten Geschwindigkeitskonstanten stehen in guter Übereinstimmung (**Tab. 32**) Die höchste Abweichung zwischen der Methode der gemittelten Signale und der Auswertung eines Einzelsignals liegt für das TBHP-Signal bei $\nu = 883 \text{ cm}^{-1}$ vor und beträgt $\pm 0.017 \text{ min}^{-1}$. Die Auswertung mittels WEIBULL-Modell ergibt demnach bei äquimolaren Einsatzverhältnissen der Komponenten AsAc und TBHP identische Geschwindigkeitskonstanten sowohl bezüglich des Abbaus der Einzelkomponenten als auch der Produktbildung bei einer Abweichung von $\pm 6.0 \cdot 10^{-3}$ der Geschwindigkeitskonstanten des AsAc- und TBHP-Abbaus.

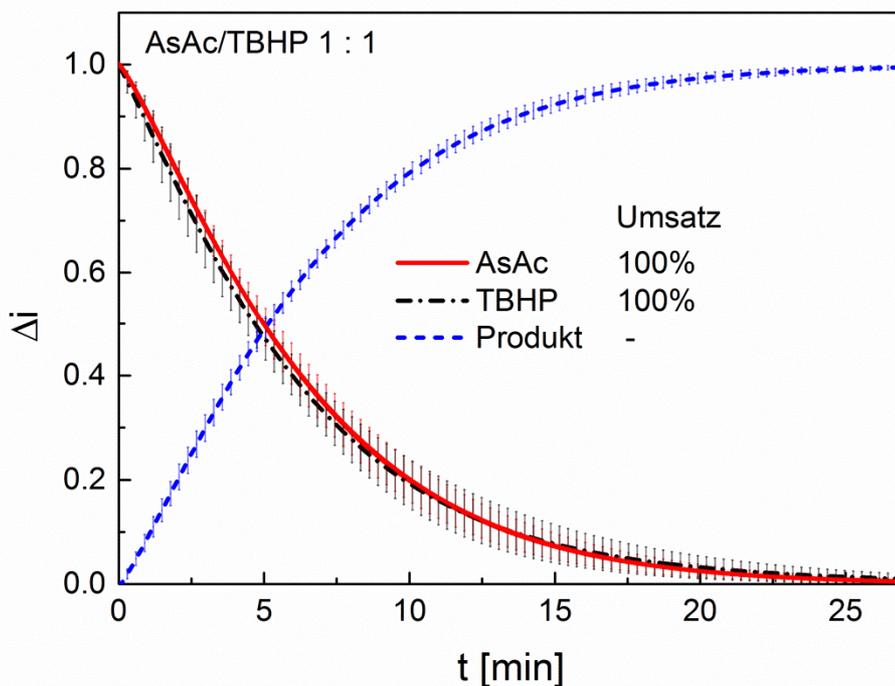


Abb. 72 Verlauf der gemittelten WEIBULL-Fit Funktionen des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe-kat mit einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten von $1.0 : 1.0 : 1.9 \cdot 10^{-4}$ bezüglich AsAc.

Tab. 32 Übersicht über nach dem WEIBULL-Modell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten dreier individueller sowie der gemittelten Geschwindigkeitskonstanten des AsAc- sowie TBHP Zerfalls sowie der Produktbildung des Initiatorsystems AsAc/TBHP/Fe-kat mit einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten von $1.0 : 1.0 : 1.9 \cdot 10^{-4}$ bezüglich AsAc.

ν 883 cm^{-1} k TBHP [min^{-1}]	ν 1692 cm^{-1} k AsAc [min^{-1}]	ν 1792 cm^{-1} k Produkt [min^{-1}]	Mittelung k TBHP [min^{-1}]	Mittelung k AsAc [min^{-1}]	Mittelung k Produkt [min^{-1}]
0.137 $\pm 5.3 \cdot 10^{-4}$	0.146 $\pm 9.5 \cdot 10^{-4}$	0.146 $\pm 2.0 \cdot 10^{-3}$	0.154 $\pm 5.3 \cdot 10^{-5}$	0.148 $\pm 4.1 \cdot 10^{-5}$	0.144 $\pm 2.0 \cdot 10^{-6}$

Für die Betrachtung nach dem Modell erster Ordnung wurden die Prozesse ggf. in Abschnitte unterteilt und lineare Bereiche der logarithmischen Auftragungen von Δi gegen die Zeit ausgewertet. Bei äquimolaren Einsatzverhältnissen von AsAc und TBHP wurde sowohl für die Eduktzerfälle, als auch die Produktbildung eine Kinetik erster Ordnung über den gesamten Reaktionsverlauf ermittelt (**Abb. 73**). Die Geschwindigkeitskonstanten des AsAc- und TBHP Abbaus stimmen innerhalb der Standardabweichung der gewählten Methode überein (**Tab. 33**).

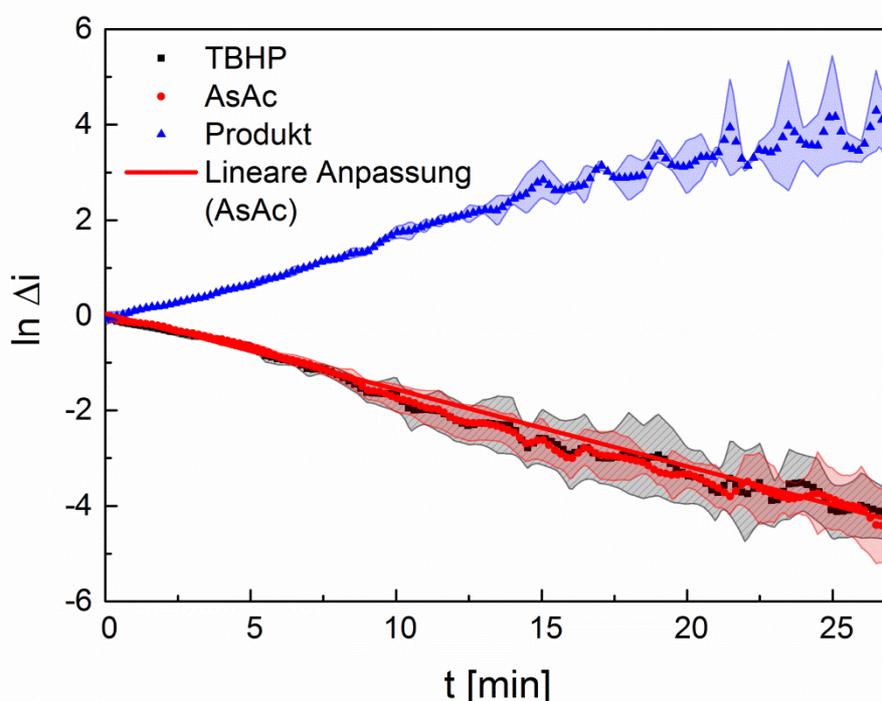


Abb. 73 Verlauf der logarithmierten, gemittelten Werte der Einzelkomponenten AsAc/TBHP/Fe-kat mit einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten von $1.0 : 1.0 : 1.9 \cdot 10^{-4}$ bezüglich AsAc.

Tab. 33 Übersicht über die nach erster Ordnung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe-kat mit einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten von $1.0 : 1.0 : 1.9 \cdot 10^{-4}$ bezüglich AsAc.

k TBHP [min⁻¹]	R² TBHP	k AsAc [min⁻¹]	R² AsAc	k Produkt [min⁻¹]	R² Produkt
0.161 $\pm 1.3 \cdot 10^{-3}$	0.983	0.162 $\pm 1.4 \cdot 10^{-3}$	0.979	0.168 $\pm 1.2 \cdot 10^{-3}$	0.986

Das Vorliegen einer Kinetik erster Ordnung wurde ebenfalls für die UV-VIS-spektroskopisch ermittelten Verläufe zum AsAc-Zerfall bei äquimolaren Einsatzverhältnissen der Komponenten AsAc und TBHP bis zu hohen Umsätzen von ca. 73% ermittelt (Abschn. 5.2.5 - 5.2.6).

Dass Abweichungen von einer Kinetik erster Ordnung bei RAMAN-spektroskopischen Untersuchungen auch bei hohen AsAc-Umsätzen nicht vorliegen, kann u.a. mit Konzentrationseffekten begründet werden: Da bei RAMAN-spektroskopischen Messungen im Vergleich zu den Bedingungen in (Abschn. 5.2) ca. um den Faktor 1000 höhere AsAc- und TBHP Initialkonzentrationen eingesetzt wurden, sind Einflüsse von Nebenreaktionen auf die Kinetik der AsAc-Abbaureaktion z.B. aufgrund von Lösungsmittelleffekten als deutlich geringer einzuschätzen. Insgesamt liegen die nach dem Modell erster Ordnung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten mit Abweichungen von $\Delta k_{\max.} = 0.02 \text{ min}^{-1}$ in guter Übereinstimmung mit den nach dem WEIBULL-Modell berechneten Konstanten. Daher bestätigt die Auswertung nach erster Ordnung die Korrektheit des WEIBULL-Ansatzes für die Auswertung von TBHP-Zerfallsdaten und der Produktbildung.

Eine Änderung des molaren AsAc/TBHP Einsatzverhältnisses auf 1.0 : 0.5 resultiert in einer Erniedrigung der Gesamtabbaurrate (**Tab. 34**). Dieser Trend entspricht den Ergebnissen aus den UV-VIS-spektroskopischen Untersuchungen zum AsAc-Zerfall. Während TBHP komplett umgesetzt wird, stagniert der AsAc-Umsatz bei 50%. Die Zerfallskinetiken und die Produktbildungskinetik entsprechen bis zu einem Zeitpunkt von 13.8 Minuten einer Kinetik erster Ordnung, bevor es zu Abweichungen kommt (**Abb. 74**, rechts).

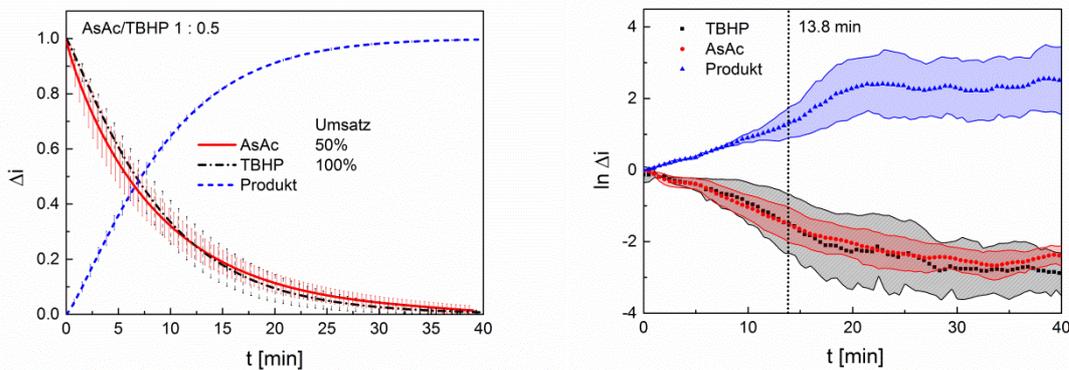


Abb. 74 Verlauf der gemittelten WEIBULL-Fit Funktionen (links) sowie Auftragungen nach erster Ordnung (rechts) des Initiatorsystems AsAc/TBHP/Fe-kat mit einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten von 1.0 : 0.5 : $1.9 \cdot 10^{-4}$ bezüglich AsAc. Alle Werte sind auf die individuellen Minima sowie Maxima der Signale zu Beginn, bzw. am Ende der Reaktion normiert.

Zu diesem Zeitpunkt sind ca. 40% AsAc, sowie ca. 80% TBHP umgesetzt. Vergleichende Auswertungen nach dem Modell erster Ordnung erfolgen mittels linearer Anpassung an die Messdaten bis zu einer Reaktionsdauer von 13.8 Minuten (**Tab. 35**). Leichte Unterschiede der ermittelten Zerfallskonstanten bei der Auswertung nach erster Ordnung sind den z.T. niedri-

gen Korrelationskoeffizienten geschuldet. Zusammenfassend bestätigen die Verläufe, dass AsAc und TBHP bis zu einem kompletten Abbau von TBHP gleichschnell reagieren.

Tab. 34 Übersicht über die nach dem WEIBULL-Modell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten des AsAc- und TBHP-Zerfalls sowie der Produktbildung des Initiatorsystems AsAc/TBHP/Fe-kat mit einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten von $1.0 : 0.5 : 1.9 \cdot 10^{-4}$ bezüglich AsAc.

k TBHP [min ⁻¹]	k AsAc [min ⁻¹]	k Produkt [min ⁻¹]
0.108 $\pm 2.9 \cdot 10^{-5}$	0.115 $\pm 2.3 \cdot 10^{-5}$	0.103 $\pm 7.2 \cdot 10^{-5}$

Tab. 35 Übersicht über die nach erster Ordnung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe-kat mit einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten von $1.0 : 0.5 : 1.9 \cdot 10^{-4}$ bezüglich AsAc.

k TBHP [min ⁻¹]	R ² TBHP	k AsAc [min ⁻¹]	R ² AsAc	k Produkt [min ⁻¹]	R ² Produkt
0.081 $\pm 1.5 \cdot 10^{-3}$	0.956	0.099 $\pm 1.2 \cdot 10^{-3}$	0.978	0.080 $\pm 2.0 \cdot 10^{-4}$	0.999

Wird bezüglich AsAc doppelt so viel TBHP eingesetzt, beträgt der AsAc-Umsatz 100%, während 63% des Peroxids bei Beendigung der Messung abgebaut sind. Betrachtungen der Intensitätsverläufe der Einzelkomponenten bieten eine Erklärung für den Zerfall der Peroxidkomponente über einen Umsatz von 50% hinaus. Nach 20 Minuten Reaktionsdauer ist ein Zerfall des zunächst gebildeten Produktes zu beobachten (**Abb. 75**). Die Beschreibung der Kinetik des Reaktionsproduktes erfolgt daher mittels zweier individueller WEIBULL-Fit Funktionen, welche jeweils die Verläufe bei $t < 20$ min, bzw. $t > 20$ min beschreiben. Der beobachtete Verlauf zeigt, dass das gebildete Reaktionsprodukt und TBHP nach bereits vollständigem AsAc-Zerfall weiteren Abbauprozessen unterliegen. Da die Produktbildung in Konkurrenz zum Abbau steht, muss die mittels WEIBULL-Modell ermittelte Bildungsgeschwindigkeit im Bereich $t < 20$ min um die Geschwindigkeitskonstante des gleichzeitig stattfindenden Produktverbrauches korrigiert werden. Hierzu wird die im Bereich $t > 20$ min ermittelte Zerfallskonstante für den Produktverbrauch herangezogen. Die Annahme, dass zu diesem Zeitpunkt die Reaktion des Abbauproduktes im Redoxzyklus in erster Näherung ohne Konkurrenz zu Reaktionen von AsAc stattfindet, ist zulässig, da zu diesem Zeitpunkt bereits 97% AsAc verbraucht sind. Die ermittelten Konstanten sind in **Tab. 36** zusammengefasst. Die Bildungsrate des Produktes entspricht dabei der AsAc-Zerfallsrate: Diese Beobachtung untermauert die These, dass es sich um eine beim AsAc-Abbauprozess entstehende Spezies handelt. Die Ge-

schwindigkeitskonstante des AsAc-Zerfalls über den gesamten Reaktionsverlauf ist in diesem Fall um ca. 10% höher, als die des TBHP-Zerfalls.

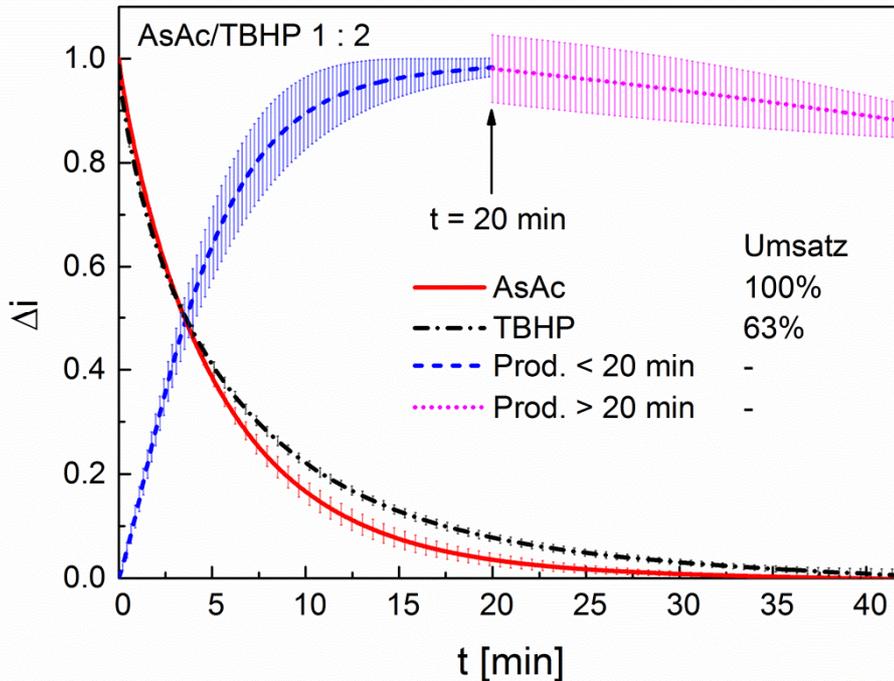


Abb. 75 Verlauf der gemittelten WEIBULL-Fit Funktionen des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe-kat mit einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten von 1.0 : 2.0 : $1.9 \cdot 10^{-4}$ bezüglich AsAc. Alle Werte sind auf die individuellen Minima sowie Maxima zu Beginn, bzw. am Ende der Reaktion normiert.

Tab. 36 Übersicht über nach dem WEIBULL-Modell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe-kat mit einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten von 1.0 : 2.0 : $1.9 \cdot 10^{-4}$ bezüglich AsAc.

k TBHP [min ⁻¹]	k AsAc [min ⁻¹]	k Produkt t < 20 min [min ⁻¹]	k Produkt t > 20 min [min ⁻¹]
0.172 $\pm 1.2 \cdot 10^{-4}$	0.189 $\pm 1.0 \cdot 10^{-4}$	0.191 $\pm 1.0 \cdot 10^{-4}$	0.010 $\pm 3.1 \cdot 10^{-5}$

Differenziertere Betrachtungen des Reaktionsverlaufes sind anhand der Auswertung der Konzentrationsverläufe nach dem Modell erster Ordnung und der zweckmäßigen Aufteilung des Prozesses in drei Phasen möglich (**Abb. 76**). Bis zu einem AsAc-Umsatz von 97% und einem TBHP-Umsatz von 58% folgen die Reaktionsverläufe der Eduktzerfälle Kinetiken erster Ordnung. In Phase eins wird ein bezüglich der AsAc-Zerfallskonstante ein um 20% langsamerer TBHP-Zerfall ermittelt, in Phase zwei beträgt der Unterschied 40%. In Phase zwei kommt es außerdem zu einer Erniedrigung der Abbaugeschwindigkeiten der Edukte.

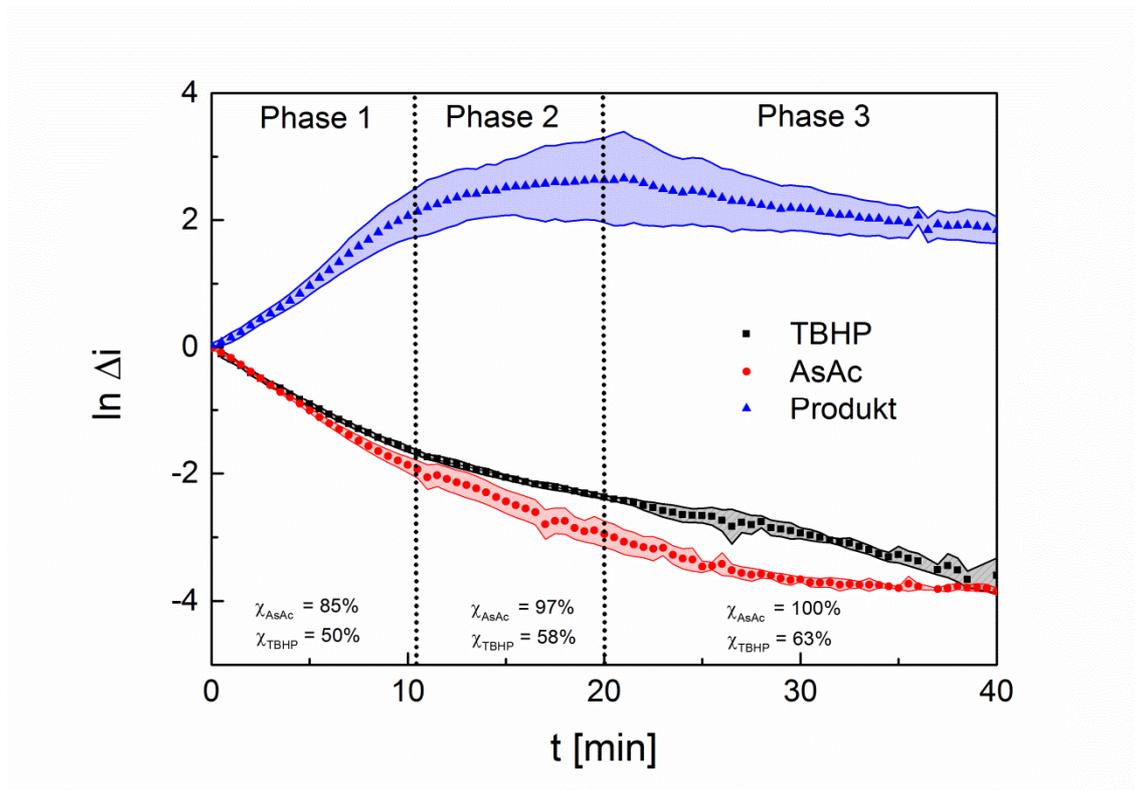


Abb. 76 Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverläufe der Komponenten des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe-kat mit molaren Einsatzverhältnissen von $1.0 : 2.0 : 1.9 \cdot 10^{-4}$ bezüglich AsAc.

Tab. 37 Nach erster Ordnung ermittelte Geschwindigkeitskonstanten der Einzelkomponenten in den verschiedenen Reaktionsphasen.

	k TBHP [min ⁻¹]	R ² TBHP	k AsAc [min ⁻¹]	R ² AsAc	k Produkt [min ⁻¹]	R ² Produkt
Phase 1	0.160 ± 2.5 · 10 ⁻³	0.995	0.201 ± 2.6 · 10 ⁻³	0.996	0.190 ± 5.2 · 10 ⁻³	0.985
Phase 2	0.071 ± 1.5 · 10 ⁻³	0.991	0.112 ± 2.9 · 10 ⁻³	0.987	0.053 ± 4.1 · 10 ⁻³	0.895
Phase 3	0.062 ± 9.5 · 10 ⁻⁴	0.991	-	0.799	0.037 ± 2.9 · 10 ⁻³	0.902

Eine mechanistische Erklärung für dieses Verhalten liefert der oxidative Abbauprozess von AsAc (Abb. 7): Da die entstehenden Zwischenprodukte ebenfalls reduzierende Eigenschaften besitzen, sind Reaktionen mit TBHP möglich. Eine andere Möglichkeit bestünde in der Rolle der betrachteten Spezies als Zwischenprodukt des weiterführenden AsAc-Zerfalls. Die Beschreibung der Kinetik des Reaktionsproduktes in Phase 2 ist mit einem einfachen kinetischen Modell nicht möglich, da dort Bildungs- und Abbauprozesse des Produktes miteinander in Konkurrenz stehen. Vor Beendigung der dritten Phase ist AsAc komplett umgesetzt, während

TBHP und das Reaktionsprodukt weiterhin Zerfallsprozessen unterliegen. Welcher TBHP-Umsatz im weiteren Verlauf der Reaktion erreicht würde, lässt sich aufgrund der dargestellten Ergebnisse nicht quantifizieren, da die Messung nach 40 min beendet wurde. Ausgehend vom Umsatz eines TBHP-Moleküls pro Produktmolekül wäre bei ausreichender Reaktionsdauer von einem kompletten TBHP-Abbau auszugehen.

5.3.5. RAMAN-spektroskopische Untersuchungen des Redoxinitiators AsAc/NaPS/Fe-kat

Die Reaktionsverläufe des NaPS-basierten Initiatorsystems werden bei einem äquimolaren Einsatzverhältnis der Komponenten AsAc und TBHP und einer AsAc-Startkonzentration 0.4 mol L^{-1} betrachtet. Die kinetische Auswertung und die Bestimmung des Umsatzes erfolgt analog zu der in Abschn. 5.3.4 beschriebenen Vorgehensweise. Ein unmittelbar nach der Zugabe von Fe(III) erstelltes Spektrum des gesamten Initiatorsystems bei äquimolaren Anteilen der Komponenten AsAc und NaPS ist in (**Abb. 77**) dargestellt. Die für AsAc charakteristischen Signale wurden bereits in Abschn. 5.3.3 beschrieben (**Tab. 29**). Die wichtigsten Signale für die kinetische Betrachtung des Persulfaterfalls anhand der Peroxodisulfationenkonzentration und der Bildung von SO_4^{2-} und HSO_4^- können den entsprechenden Spezies aufgrund von Literaturdaten zugeordnet werden (**Tab. 38**).^{[99][100]} Entsprechend der Evaluierung von RAMAN-Spektren des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe-kat wird ein linearer Zusammenhang zwischen Signalintensitäten und Konzentrationen angenommen (Abschn. 5.3.4.). Das Spektrum der letzten Messung nach 145 min weist keine AsAc zugehörigen Signale auf (**Abb. 78**). Das Auftreten von Produktsignalen bei $\nu = 674 \text{ cm}^{-1}$, 1344 cm^{-1} und 1796 cm^{-1} indiziert, dass trotz unterschiedlicher Reaktionsmechanismen das gleiche Reaktionsprodukt gebildet wird wie im Redoxinitiator AsAc/TBHP/Fe-kat. Eine Übersicht über die Konzentrationsverläufe aktiver AsAc- und NaPS-Spezies bietet **Abb. 79** in fünf Phasen (P1 - P5). Die Beschreibung des Reaktionsverlaufes erfolgt für jede Phase und Komponente mittels individueller nach erster Ordnung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten (**Tab. 39**). Insgesamt werden bis zum vollständigen Umsatz von AsAc 50% des Persulfatanions verbraucht. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den mechanistischen Betrachtungen zum AsAc- und Fe-induziertem Persulfaterfall, nach dem pro zwei Molekülen reduzierender Spezies ein Molekül Persulfat reagiert (Abschn. 5.2.10).^{[91]-[93]} Der Zerfall des Persulfatanions verläuft im gesamten Reaktionsverlauf strikt nach erster Ordnung.

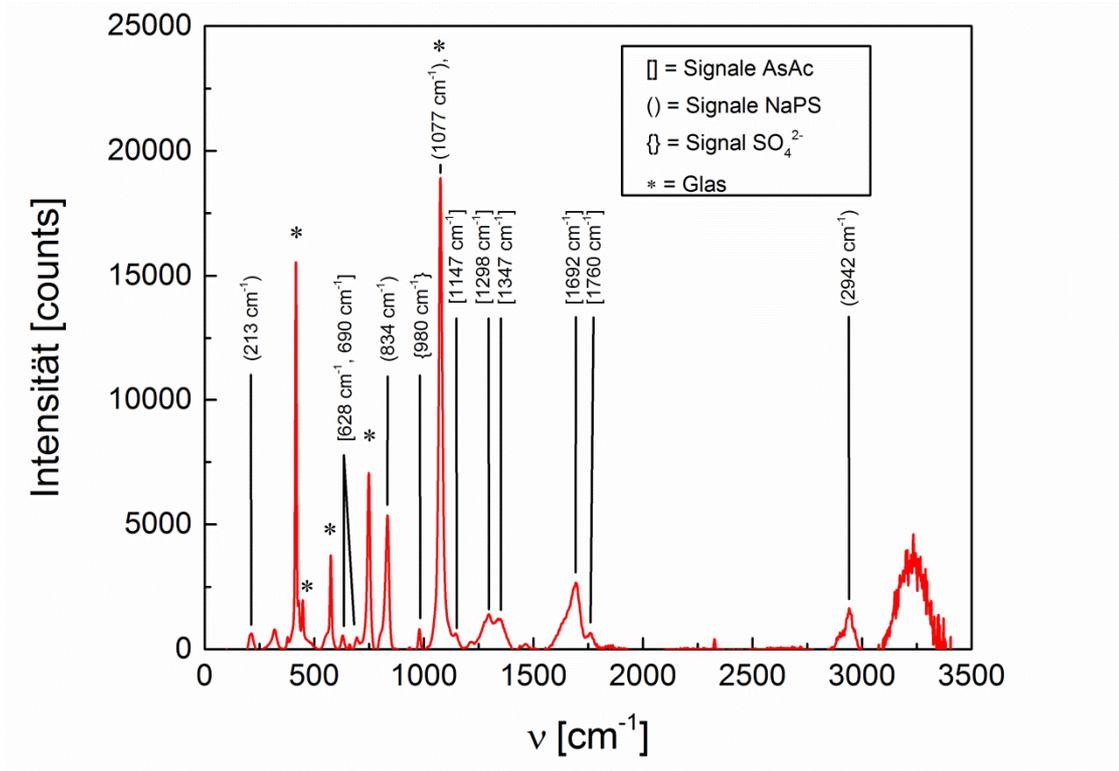


Abb. 77 Basislinienkorrigiertes RAMAN-Spektrum des Redoxinitiators AsAc/NaPS/Fe-kat mit einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten von $1.0 : 1.0 : 1.9 \cdot 10^{-4}$ bezüglich AsAc, direkt nach der Zugabe von Fe(III).

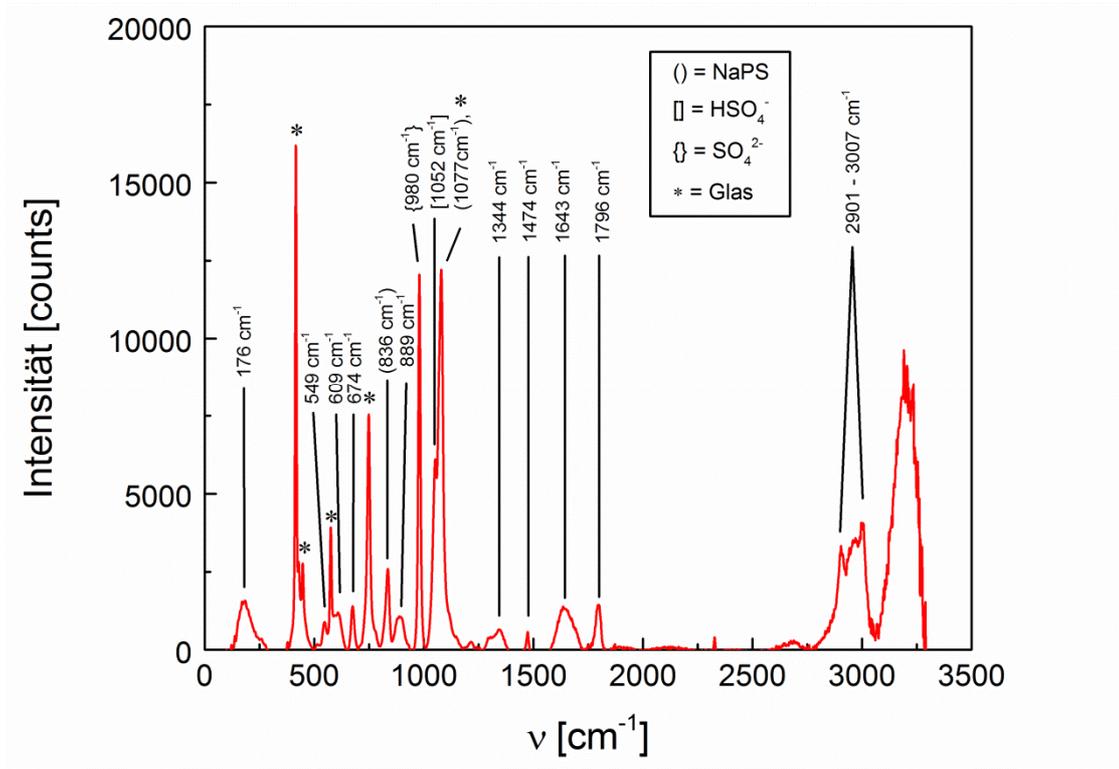


Abb. 78 Basislinienkorrigiertes RAMAN-Spektrum des Redoxinitiators AsAc/NaPS/Fe-kat mit einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten von $1.0 : 1.0 : 1.9 \cdot 10^{-4}$ bezüglich AsAc nach 145 min.

Der Wert der Zerfallskonstanten steht dabei in den Phasen P3 und P4 in guter Übereinstimmung mit der AsAc-Zerfallskonstante und den Bildungsgeschwindigkeitskonstanten von SO_4^{2-} sowie von HSO_4^- . Zu Beginn von Phase P5 kommt es zu einer leichten Erhöhung der Abbaugeschwindigkeit des Persulfations: Zu diesem Zeitpunkt beträgt der Umsatz von AsAc 100%. Der Zerfall des Produktes in dieser Phase kann als Reaktion des Produktes mit überschüssigen $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Ionen interpretiert werden.

Tab. 38 Zuordnung der NaPS-Signale anhand von Literaturdaten mit den Signalintensitäten vw = very weak, w = weak, m = Medium.

ν [cm^{-1}]	Inten- sität	Literatur	Komponente	Zuordnung*
213	vw	220 ^[99]	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	δ S-O-O-S
834	m	834 ^[100]	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	ν S-O-O-S
980	vs	629 ^[101]	SO_4^{2-}	ν S-O
1052	vs	1050 ^[100]	HSO_4^-	ν S-O
1077	vs	1075, 1087 ^{[99][94]}	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	ν S-O
2942	w	2944 ^[94]	NaPS	Alkylschwingung

* δ = Deformationsschwingung, ν = Streckschwingung

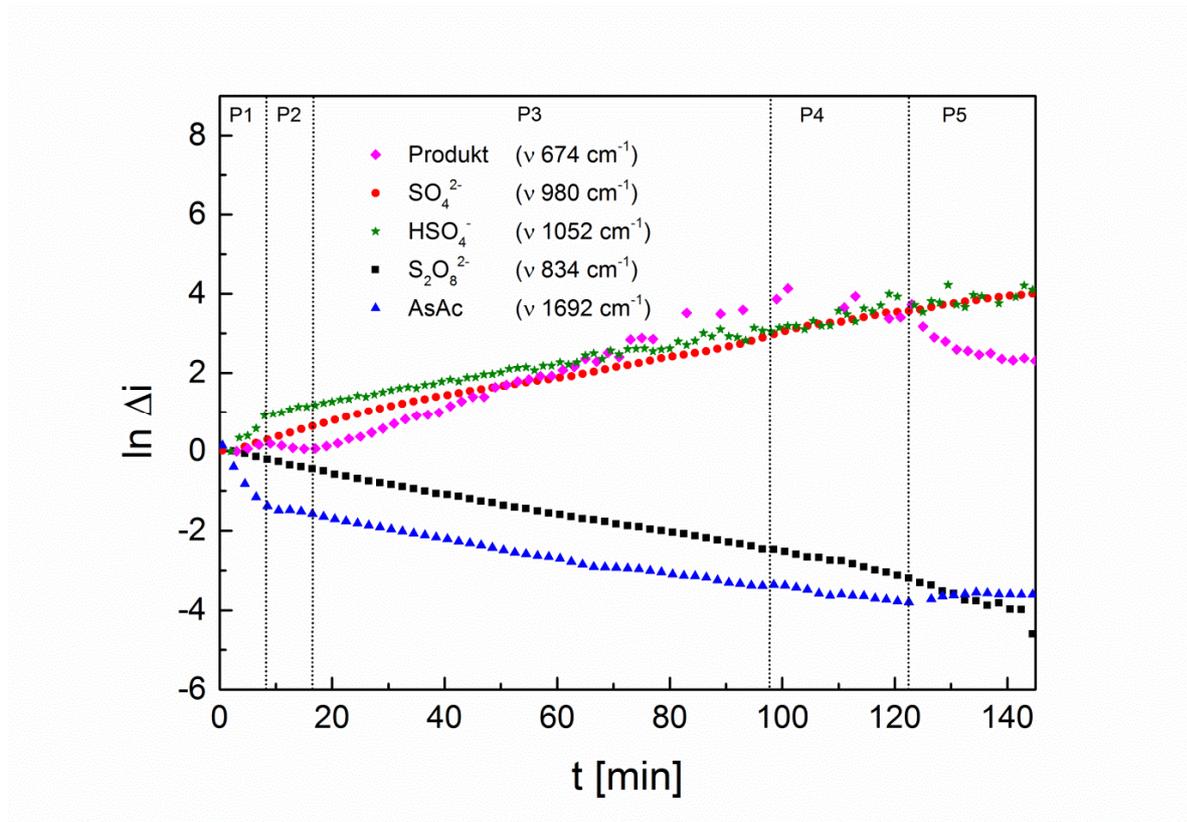


Abb. 79 Verlauf der Signale verschiedener Komponenten des Redoxinitiators AsAc/NaPS/Fe-kat mit einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten von 1.0 : 1.0 : $1.9 \cdot 10^{-4}$ bezüglich AsAc.

Die Bildung von SO_4^{2-} erfolgt über alle Phasen strikt nach erster Ordnung bei gleichbleibender Reaktionsgeschwindigkeit. Besonders bemerkenswert sind die Verläufe der Reaktionspartner in der Phase P1: Hier werden bei einer im Vergleich zur Phase P2 ca. achtfach erhöhten Abbaurate bereits 74% AsAc verbraucht.

Tab. 39 Zerfallskonstanten und Umsätze von Edukten, sowie Bildungskonstanten der Reaktionsprodukte der in Abb. 79 dargestellten Phasen P1-P5 im Redoxinitiator AsAc/NaPS/Fe-kat. Negative Geschwindigkeitskonstanten beschreiben Zerfallsreaktionen, positive Bildungsreaktionen.

	AsAc	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	SO_4^{2-}	HSO_4^-	Produkt
k P1 [min ⁻¹]	- 0.172 ± 7.8 · 10 ⁻³	- 0.025 ± 6.9 · 10 ⁻⁵	0.027 ± 1.2 · 10 ⁻⁴	0.125 ± 1.3 · 10 ⁻²	0.046 ± 2.3 · 10 ⁻³
Umsatz P1	74%	11%	-	-	-
k P2 [min ⁻¹]	Kein Zerfall	- 0.025 ± 6.9 · 10 ⁻⁵	0.027 ± 1.2 · 10 ⁻⁴	0.023 ± 2.0 · 10 ⁻⁴	- 0.023 ± 1.2 · 10 ⁻³
Umsatz P2	74%	19%	-	-	-
k P3 [min ⁻¹]	- 0.021 ± 1.6 · 10 ⁻⁴	- 0.025 ± 6.9 · 10 ⁻⁵	-0.027 ± 1.2 · 10 ⁻⁴	0.023 ± 2.0 · 10 ⁻⁴	0.05 ± 9.7 · 10 ⁻⁴
Umsatz P3	93%	48%	-	-	-
k P4 [min ⁻¹]	- 0.021 ± 1.6 · 10 ⁻⁴	- 0.025 ± 6.9 · 10 ⁻⁵	0.027 ± 1.2 · 10 ⁻⁴	0.023 ± 2.0 · 10 ⁻⁴	-
Umsatz P4	100%	50%	-	-	-
k P5 [min ⁻¹]	-	- 0.042 ± 2.3 · 10 ⁻³	0.027 ± 1.2 · 10 ⁻⁴	0.023 ± 2.0 · 10 ⁻⁴	- 0.052 ± 4.2 · 10 ⁻³
Umsatz P5	100%	52%	-	-	-

Die Bildungskonstante von HSO_4^- in dieser Phase ist im Vergleich zum weiteren Reaktionsverlauf um den Faktor fünf erhöht. Beide Reaktionsgeschwindigkeiten indizieren eine stark erhöhte Radikalbildungsrate in dieser Phase. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den gleichmäßigen Zerfallsraten des Persulfations, bzw. der Bildung des SO_4^{2-} Anions über den gesamten Reaktionsverlauf und spricht dafür, dass zwei parallel stattfindende Reaktionen betrachtet werden. Die dargestellten komplexen Verläufe zeigen, dass in den Phasen P1-P5 un-

verschiedene Mechanismen den NaPS-Zerfall dominieren, bieten jedoch keine konkreten Belege für spezifische Reaktionsmechanismen (siehe Abschn. 5.2.10). Der in der Phase P1 erzielte AsAc-Umsatz von 74% bei einer Gesamtdauer von 7.4% bezüglich der gesamten AsAc-Zerfallsdauer ist ein Indiz dafür, dass eine katalysierte Reaktion nur in diesem Zeitraum stattfindet.

5.3.6. Fazit RAMAN-spektroskopischer Untersuchungen

RAMAN-spektroskopische Messungen der reinen Redoxinitiatoren in Wasser sind bei hohen Konzentrationen ($c_{\text{start}} \approx 0.4 \text{ mol L}^{-1}$) zur *inline*-spektroskopischen Reaktionsverfolgung der Redoxinitiatoren AsAc/TBHP/Fe-kat und AsAc/NaPS/Fe-kat geeignet. Hinsichtlich von Produktbildungsprozessen wurde die Bildung von *tert*-Butanol im TBHP-enthaltenden System und die Bildung eines nicht spezifizierten (Zwischen)-Produktes im System AsAc/TBHP/Fe-kat nachgewiesen. Farbänderungen der Reaktionslösungen während der Reaktionen des TBHP-basierten Systems über intensiv dunkelviolet zu gelb indizieren außerdem die Bildung und den anschließenden Zerfall eines reaktiven Fe-Komplexes. Ein anderer Farbverlauf sowie das Ausbleiben der CO₂-Entwicklung im NaPS-basierten System deuten auf Änderungen der Reaktionsmechanismen bei einem Wechsel des Peroxids hin.

Im Redoxinitiator AsAc/TBHP/Fe-kat wurde das AsAc zu TBHP-Verhältnis bei einem konstanten molaren Fe(III)-Anteil bezüglich AsAc von $2.0 \cdot 10^{-4}$ variiert. Es wurde gezeigt, dass AsAc und TBHP bei äquimolaren Anteilen und einem molaren Einsatzverhältnis von 1.0 : 0.5 gleichschnell zerfallen, sowie in einem Verhältnis von 1 : 1 umgesetzt werden. Die Reaktion beider Komponenten folgt bei äquimolaren Einsatzverhältnissen von AsAc und TBHP über den gesamten Reaktionsverlauf einer Kinetik erster Ordnung. Bei einem doppelten Einsatzverhältnis von AsAc bezüglich TBHP kommt es bei einem AsAc-Umsatz von 40% und TBHP-Umsatz von 80% zu Änderungen der kinetischen Ordnung der Zerfallsreaktionen. Die Geschwindigkeit der AsAc-Abbauproduktbildung entspricht jeweils der Abbaugeschwindigkeit der Edukte.

Wird im Verhältnis zu AsAc doppelt so viel TBHP eingesetzt, kommt es zu Unterschieden der AsAc- und TBHP-Zerfallsraten: Die nach erster Ordnung im AsAc-Umsatzbereich von 0 - 85% ermittelte AsAc-Zerfallskonstante ist im Vergleich zur Geschwindigkeitskonstante des TBHP-Zerfalls um 20% höher. Im AsAc-Umsatzbereich von 85% - 97% beträgt der Unterschied 40%. Nach komplettem AsAc-Zerfall wird TBHP aufgrund von Reaktionen mit

einem nicht spezifizierten AsAc-Abbauprodukt weiter abgebaut, so dass TBHP-Umsätze > 50% erzielt werden.

Die mittels RAMAN-Spektroskopie ermittelten Ergebnisse zum Verhältnis der Zerfallsraten der Komponenten sind von entscheidender Bedeutung für die Interpretation der mittels UV-VIS-Spektroskopie ermittelten Daten zu AsAc-Zerfallsprozessen, da sich auf Grundlage der ermittelten Zusammenhänge zwischen AsAc- und TBHP-Zerfallsraten die Reaktionsgeschwindigkeiten des Peroxids aus der reinen Betrachtung der Reaktionen von AsAc ableiten lassen. Die Ergebnisse zum Abbau überschüssigen TBHPs, nach komplettem AsAc-Abbau beim Einsatz eines Unterschusses von AsAc bezüglich des Peroxids, sind aufgrund der Gesundheitsgefährdenden Eigenschaften von TBHP hinsichtlich der gezielten Minimierung des AsAc-Anteils im Redoxinitiator unter anderem von wirtschaftlichem Interesse. So würde die Herabsenkung des molaren AsAc-Anteils von 1.0 auf 0.5 bezüglich TBHP, ausgehend von einem AsAc-Anteil Massenanteil von 0.2% bezogen auf Monomere, einem Monomerumsatz von 50000 Jahrestonnen, sowie einem AsAc-Einkaufspreis von 20,00 Euro kg⁻¹ in einer jährlichen Kostenersparnis von 1.000.000,- Euro resultieren. Darüber hinaus würde die Menge der im Verlauf des AsAc-Zerfalls entstehenden Nebenprodukte verringert werden.

Die Reaktionsverfolgung des Redoxinitiators AsAc/NaPS/Fe-kat bei äquimolaren Anteilen der Komponenten AsAc und NaPS zeigt einen komplexeren Reaktionsverlauf, mit Änderungen der Kinetiken der Einzelkomponenten in fünf unterschiedlichen Reaktionsphasen. Neben der Verfolgung der AsAc-Konzentration ist die Betrachtung individueller Konzentrationsverläufe von S₂O₈²⁻ ($\nu = 834 \text{ cm}^{-1}$), HSO₄⁻ ($\nu = 1050 \text{ cm}^{-1}$) und SO₄²⁻ ($\nu = 629 \text{ cm}^{-1}$) möglich. Nach einem Zeitraum von 7.4% bezüglich der gesamten AsAc-Zerfallsdauer (122 min) sind bereits 74% AsAc umgesetzt, woraufhin eine deutliche Verlangsamung des Abbauprozesses um 88% eintritt. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass ein katalysierter Mechanismus nur im ersten Abschnitt des Reaktionsverlaufes vorliegt. Nach einem kompletten Umsatz von AsAc haben 50% des Persulfatanions reagiert: Demnach wird pro zwei AsAc-Molekülen ein Persulfatanion umgesetzt. Der anschließende Zerfall des zunächst gebildeten Reaktionsproduktes nach komplettem AsAc-Umsatz indiziert eine Reaktion mit überschüssigen Persulfationen. Vertiefende Messungen unter Variierung der Komponentenanteile sind notwendig, um die komplexen Änderungen der Zerfallskinetiken während des Prozesses zu erklären und die Zusammenhänge der Reaktionsraten von AsAc und NaPS in den verschiedenen Phasen der Zerfallsprozesse zu quantifizieren.

5.4. ESR-spektroskopische Untersuchungen

5.4.1. Zielsetzung ESR-spektroskopischer Untersuchungen

Bei Reaktionen von Redoxinitiatoren werden paramagnetische Spezies gebildet (Abb. 80). Betrachtungen dieser Spezies sind mittels ESR-Spektroskopie möglich.

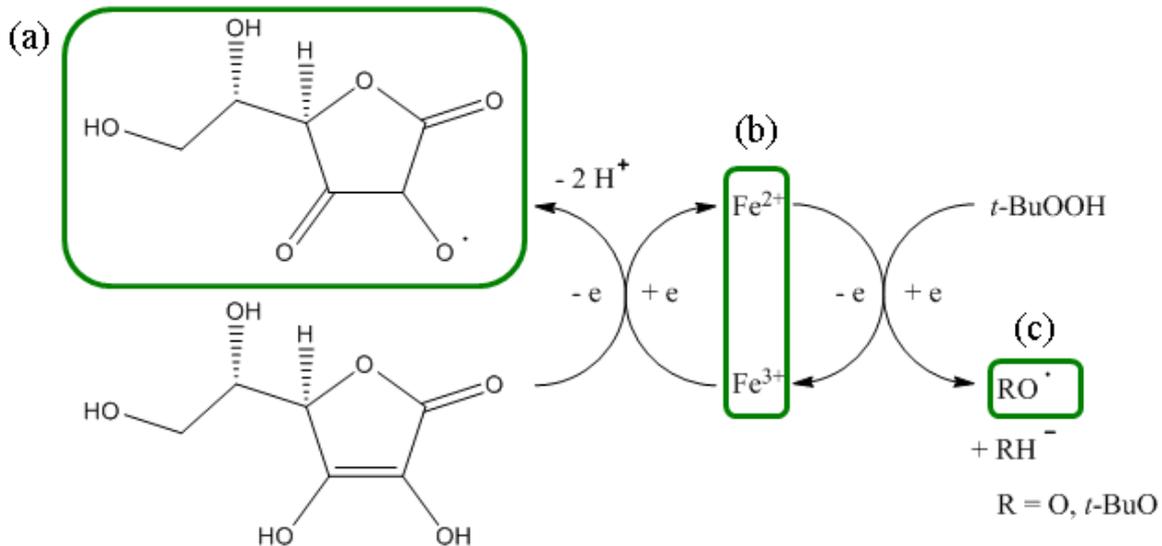


Abb. 80 Übersicht über potentiell paramagnetische reaktive Spezies während des Zerfalls des Redoxinitiatorsystems *AsAc*/*TBHP*/*Fe*^{2+/3+}.

Der Zerfall und die Gleichgewichtseinstellung von *AsAc* kann außer über das freie Ascorbylradikal (a) über weitere radikalische Zwischenstufen verlaufen (Abschn. 4.2, **Abb. 5**). Sowohl *Fe*(II)-als auch *Fe*(III)-Komplexe (b) weisen ungepaarte Elektronen auf. Die beim Bruch der O-O-Bindung entstehenden Radikale (c) sind für Emulsionspolymerisationsprozesse von vorrangiger Bedeutung, da ihre Eigenschaften hinsichtlich ihrer Ein- und Austrittsraten in die Mizellen einen entscheidenden Einfluss auf die Polymerisationskinetik und somit auch auf die Polymereigenschaften haben.^[12]

Im Rahmen dieser Arbeit sollten reaktive Spezies mittels ESR-Spektroskopie im prozessrelevanten Temperaturbereich (ca. 25 °C - 75 °C) identifiziert und hinsichtlich ihrer Reaktionskinetik untersucht werden. Der Fokus lag dabei auf der Detektion des Ascorbylradikals, sowie paramagnetischer *Fe*(II)/*Fe*(III)-Verbindungen.

5.4.2. Experimentelles Vorgehen

Im Falle von Messungen in Abwesenheit von Eisenionen wurden die Initiatorbestandteile AsAc und TBHP in jeweils 10.14 g demineralisiertem Wasser gelöst, für eine Minute gerührt, 50 μL der Lösung in einer Einwegkapillare aufgezogen und die Messung umgehend nach dem Einbringen der Kapillare in das ESR-Spektrometer gestartet.

Bei Messungen in Gegenwart von Metallionen wurden die Initiatorbestandteile L-Ascorbinsäure und TBHP in 9.14 g demineralisiertem Wasser vorgelegt und bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden Eisensalzlösungen angesetzt, indem Ammoniumeisen(II)-Sulfat Hexahydrat (Fe(II)) in 100 g demineralisiertem Wasser gelöst und ebenfalls für eine Minute bei Raumtemperatur gerührt wurde. Daraufhin wurde 1 g der Fe(II)-Lösung zur Reaktionslösung gegeben, diese für 45 Sekunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 50 μL der Lösung in eine ESR Kapillare aufgezogen. Nach jeweils 60 Sekunden Reaktionsdauer wurde die Messung gestartet.

Variiert wurden die AsAc- sowie die Fe(II)-Anteile, bei einer konstanten TBHP-Startkonzentration von 0.1 mol L^{-1} . Im Fall von Messungen unter Sauerstoffausschluss wurde das Lösungsmittel vor jeder Messung für 40 Minuten mit Stickstoff inertisiert und die Lösung im Stickstoffstrom in die Kapillare aufgezogen. pH-Werte wurden bei zwei verschiedenen Einsatzverhältnissen von AsAc bezüglich TBHP (0.5, 1.0) vor Zugabe des Eisenkatalysators und nach Beendigung der Reaktion gemessen (Abschn. 10.5, **Tab. 78**).

Alle Untersuchungen wurden bei einer Mikrowellenstärke von 19.95 MW durchgeführt. Bei Screening-Versuchen ($g = 2.300 - 1.750$) wurde mit einer Messdauer von 50 - 70 Sekunden gearbeitet. Kinetische Untersuchungen ($g = 2.010 - 2.004$) fanden bei einer Messdauer von jeweils fünf Sekunden statt.

5.4.3. Detektion paramagnetischer Spezies des Redoxinitiators

AsAc/TBHP/Fe-kat

Bei Screening-Versuchen ($g = 2.300 - 1.750$) mit einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten AsAc/TBHP/Fe(II) von $1.0 : 1.0 : 4.0 \cdot 10^{-4}$ und einer Temperatur von $35 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Ausbildung eines Signals bei $g = 2.0072$ mit einer Gesamtbreite $\Delta H_{\text{Ges}} = 7.5 \text{ G}$ detektiert. Es besteht aus zwei großen Signalen mit einer Halbwertbreite von $\Delta H_{1/2} = 1.3 \text{ G}$ und einem Abstand der Maxima von $\Delta H_{\text{pp}} = 3.3 \text{ G}$ sowie zwei kleineren, zentralen Signalen (**Abb. 81**). Die Signalintensitäten i_{max} und i_{min} unterliegen mit fortschreitender Zeit einer Verringerung bis zu einem kompletten Abbau.

Anhand des isotropen g-Wertes ist lediglich eine grobe Zuordnung zu paramagnetischen Spezies möglich. Bei dem Zerfall des Peroxids oder deren Reaktionen mit Lösungsmittelmolekülen entstehende Radikale sind zu kurzlebig, um unter den gegebenen Temperaturen ohne den Einsatz von Radikalabfangsubstanzen detektiert zu werden und können daher als Ursachen für die Signalbildung ausgeschlossen werden.

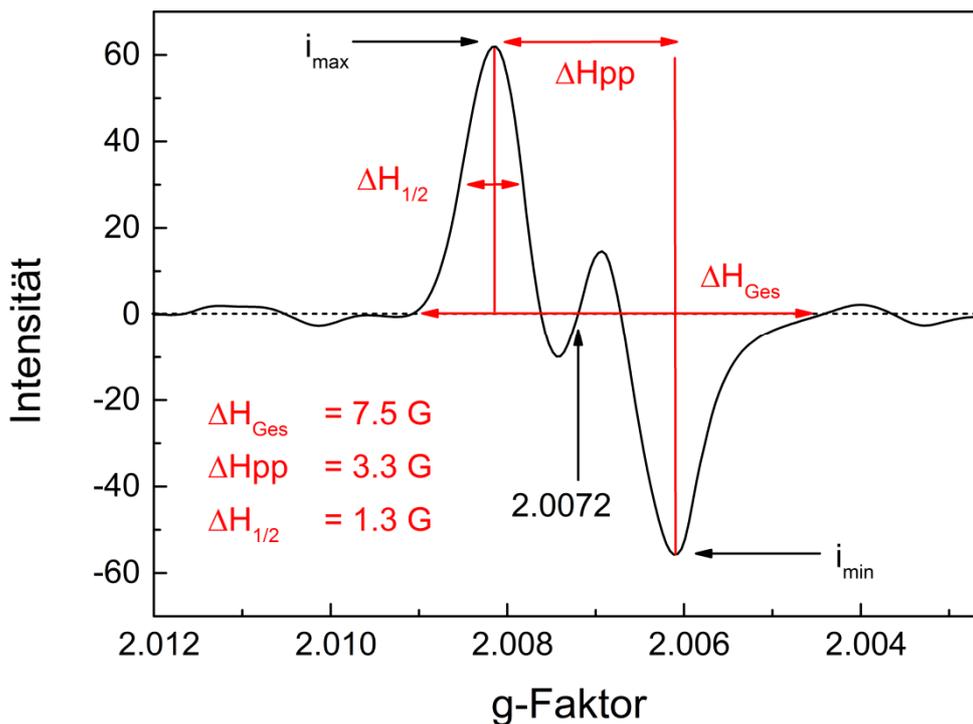


Abb. 81 ESR-Signal bei Reaktionsbeginn einer Lösung der Initiatorbestandteile AsAc/TBHP/Fe-kat im molaren Einsatzverhältnis 1.0 : 1.0 : $4.0 \cdot 10^{-4}$ bezogen auf TBHP, einer TBHP-Konzentration von 0.1 mol L^{-1} , einer Temperatur von $35 \text{ }^\circ\text{C}$ und Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff.

Die Ausbildung des charakteristischen Ascorbylradikal-Signals bei $g = 2.0053 - 2.0054$ wurde bei keiner Versuchseinstellung detektiert. Bei Messungen der Einzelkomponenten und der Kombination von AsAc und TBHP bei gleicher Konzentration in Abwesenheit von Fe(II) wurde auch im Verlauf mehrerer Stunden kein Signal detektiert. Demnach handelt es sich bei der beobachteten Spezies entweder um eine relativ stabile, radikalische Zwischenstufe des Ascorbinsäureabbaus oder eine paramagnetische Eisenkomplex-Spezies.

Die im Folgenden diskutierten, detaillierteren Betrachtungen bei Variierung der Fe(II)- und AsAc-Anteile (Abschn. 5.4.6 - 5.4.7), sowie Untersuchungen in Gegenwart von EDTA (Abschn. 5.4.8) lassen Interpretationen hinsichtlich der Signalzuordnung zu.

5.4.4. Kinetische Evaluierung von ESR-Zerfallsspektren

Einflüsse auf die Zerfallskinetik der betrachteten Spezies (**Abb. 81**) wurden unter Variierung der Reaktionsbedingungen untersucht. Die Standard-Vorgehensweise für die Bestimmung von Zerfallskonstanten wird exemplarisch anhand einer Messung bei molaren Einsatzverhältnissen der Komponenten AsAc/TBHB/Fe(II) von $1.0 : 1.0 : 6.0 \cdot 10^{-4}$ bezüglich TBHP, einer Temperatur von $35 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff erläutert. Die kinetische Auswertung der Rohspektren (**Abb. 82**) erfolgte vergleichend nach erster Ordnung unter Betrachtung des linearen Abschnitts des Zerfalls nach einer Reaktionszeit von $t = 2 \text{ min}$ (**Abb. 83**, links) und nach dem WEIBULL-Modell unter Miteinbeziehung aller Messdaten ab einer Reaktionszeit von $t = 1 \text{ min}$.

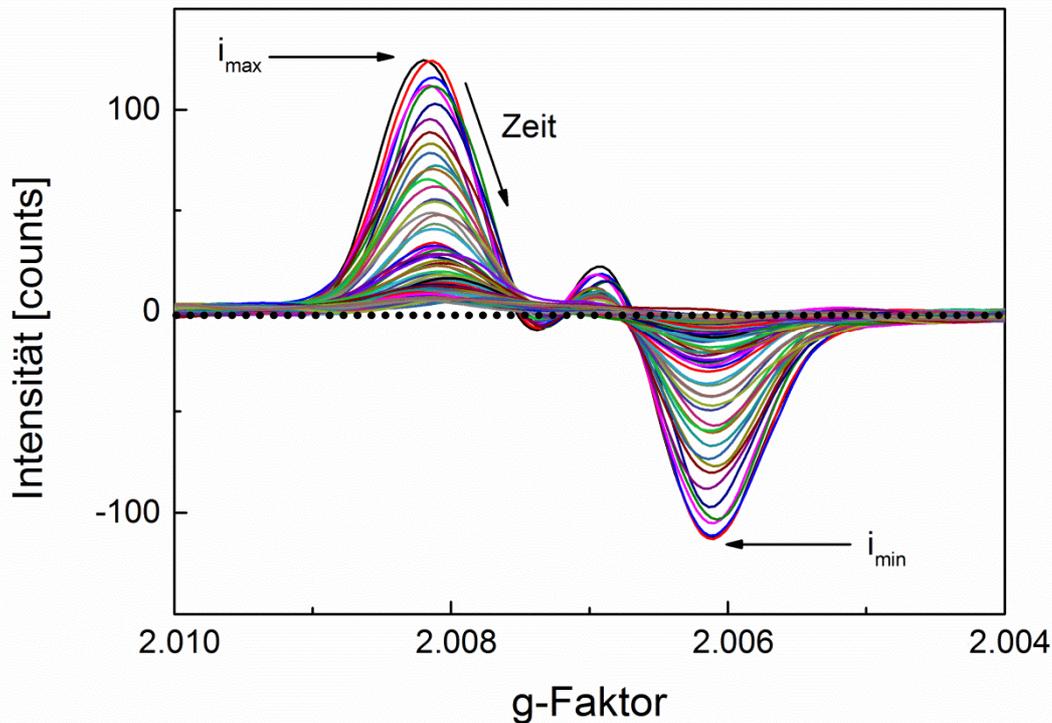


Abb. 82 Zerfallsspektren einer Lösung der Initiatorbestandteile AsAc/TBHB/Fe(II) im molaren Einsatzverhältnis $1.0 : 1.0 : 6.0 \cdot 10^{-4}$ bezogen auf TBHP bei $c_{\text{TBHP}} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ und $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$.

Messungen in Abwesenheit eines internen Standards lassen keine quantitative Bestimmung der Konzentrationen zu. Da die Anzahl resonanter Elektronen zu der Fläche unter dem Absorptionssignal proportional ist (Abschn. 4.4.3), erfolgten alle Auswertungen unter der Annahme eines linearen Zusammenhanges zwischen Signalintensitäten, bzw. Fläche und der Konzentration. Eine Gegenüberstellung verschiedener Auswertungsmethoden nach Signalintensität i_{\max} , der Differenz der Signalthöhen $i_{\max} - i_{\min}$ sowie der Integration des Absorptions-

spektrums zeigt eine hohe Übereinstimmung der unterschiedlichen Evaluierungsmethoden (R^2 0.993 – 0.999) mit einer maximalen Abweichung von 1% (Abb. 83, rechts). Die Auswertung erfolgte daher standardisiert auf Grundlage der normierten Verläufe der maximalen Signalintensität.

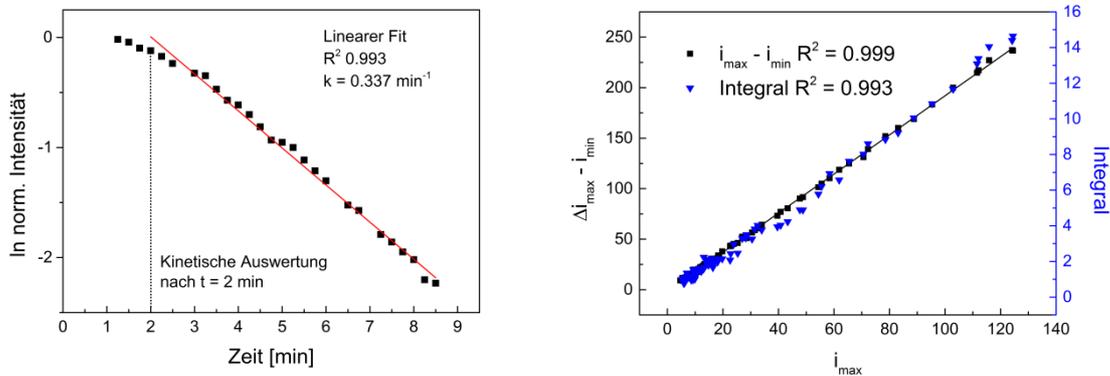


Abb. 83 Exemplarische kinetische Auswertung von ESR-Zerfallsspektren nach 1. Ordnung (links) und Gegenüberstellung der Evaluierungsmethoden nach Signalhöhen und Integral (rechts).

5.4.5. Einfluss von gelöstem Sauerstoff

Der Einfluss von gelöstem Sauerstoff auf die Kinetik und die maximale Signalhöhe zu Beginn der Reaktion $i_{0,max}$ wurde mittels Dreifachbestimmung bei 35 °C und einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten AsAc/TBHB/Fe(II) 1.0 : 1.0 : $6.0 \cdot 10^{-4}$ bezüglich TBHP bei einer Initialkonzentration von $c_{0, TBHP} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ermittelt. Leichte Unterschiede der Zerfallskonstanten bewegen sich im Rahmen der Standardabweichung (Tab. 40). Der Einfluss von Sauerstoff auf die Abbaukinetik ist demnach nicht signifikant.

Tab. 40 Einfluss von gelöstem Sauerstoff auf die Zerfallskinetik und maximale Signalhöhe. Fehlerangaben beziehen sich auf die Standardabweichung der Mittelwerte.

System	$k_{1.\text{Order}}$ [min^{-1}]	k_{WEIBULL} [min^{-1}]	$i_{0,max}$ [counts]
Aerob	0.219 ± 0.039	0.185 ± 0.019	122 ± 2.91
Anaerob	0.257 ± 0.023	0.229 ± 0.026	123 ± 1.84

Sauerstoffinduzierte Zerfallsprozesse von AsAc sollten bei ESR-Experimenten aufgrund der Konzentrationsunterschiede zwischen den Redoxkomponenten AsAc und TBHP sowie gelöstem Sauerstoff keine Rolle spielen. Wird nach BATTINO *et. al* von einer Sauerstoffkonzentration von $\approx 0.175 \text{ mmol L}^{-1}$ in Wasser bei 35 °C ausgegangen,^[102] liegen diese in einem molaren Verhältnis von ca. 500 : 1 bezüglich des Sauerstoffs vor. Unter der Annahme, dass das betrachtete Signal einem Fe(AsAc)-, oder Fe(AsAc)(TBHP)-Komplex zugeordnet werden

kann, sind mögliche Interaktionen der Unterschusskomponente Fe(II)/Fe(III) mit Sauerstoff zu betrachten, da Sauerstoff bezüglich Eisenionen im leichten Überschuss im molaren Verhältnis von 3 : 1 vorliegt. Stünden sauerstoffkoordinierte Eisenzentren mit anderen Komplexen in Konkurrenz, sollte sich dies in Änderungen der maximalen Signalhöhe $i_{0,max}$ zu Beginn der Reaktion, oder der Ausbildung weiterer, bzw. anderer Signale in Gegenwart von Sauerstoff, widerspiegeln. Da sowohl keine signifikanten Änderungen der Zerfallskinetik in Gegenwart von Sauerstoff detektiert wurden als auch die genannten Effekte nicht auftraten, wird die Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff für ESR-spektroskopische Untersuchungen als vernachlässigbarer Einfluss betrachtet.

5.4.6. Einfluss des Eisenionenanteils auf die Zerfallskinetik

Der Einfluss des Eisenionenanteils auf die Kinetik und $i_{0,max}$ wurde bei fünf verschiedenen Einsatzverhältnissen Fe(II) in Gegenwart von gelöstem Sauerstoff bei 35 °C und äquimolaren AsAc- und TBHP-Anteilen bestimmt (**Tab. 41**).

Tab. 41 Rezepturen der Experimente bei Variierung der Fe(II)-Konzentration.

AsAc [mg]	TBHP 40% [mg]	Fe(II) [mg]	Fe(II)- Lösung [g]	Molarer Anteil Fe(II)*
176.9	224.6	8.1	1.006	$2.0 \cdot 10^{-4}$
176.1	223.7	25.2	1.005	$6.0 \cdot 10^{-4}$
176.8	226.3	33.1	1.003	$8.0 \cdot 10^{-4}$
176.1	225.9	41.2	1.002	$1.1 \cdot 10^{-3}$
176.9	225.7	83.4	1.008	$2.1 \cdot 10^{-3}$

*bezüglich AsAc und TBHP

Steigerungen des Fe(II)-Anteils resultieren in erhöhten Abbaugeschwindigkeiten (**Tab. 42**), wobei ein linearer Zusammenhang zwischen k und dem Fe(II)-Anteil vorliegt (**Abb. 84**).

Tab. 42 Kinetische Daten zu Experimenten bei Variierung des Fe(II)-Einsatzverhältnisses.

Molarer Anteil Fe(II)*	$k_{1. \text{ Ordnung}}$ [min ⁻¹]	R^2 1. Ordnung	k_{WEIBULL} [min ⁻¹]	R^2 WEIBULL	β
$2.0 \cdot 10^{-4}$	0.047	0.959	0.044	0.988	1.19
$6.0 \cdot 10^{-4}$	0.219	0.991	0.185	0.996	1.80
$8.0 \cdot 10^{-4}$	0.293	0.990	0.247	0.995	1.54
$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.429	0.996	0.429	0.994	1.22
$2.1 \cdot 10^{-3}$	0.571	0.997	0.548	0.997	1.15

*bezüglich AsAc und TBHP

Da es sich um Einzelbestimmungen handelte, konnte für die Fehlerwertbetrachtung anstelle der Standardabweichung lediglich eine Abschätzung des Fehlers erfolgen. Basierend auf Erfahrungswerten bei Dreifachbestimmungen (Abschn. 5.4.5) wurde jeweils ein Fehler von 10% bezüglich der Gesamtwerte der Geschwindigkeitskonstanten angenommen.

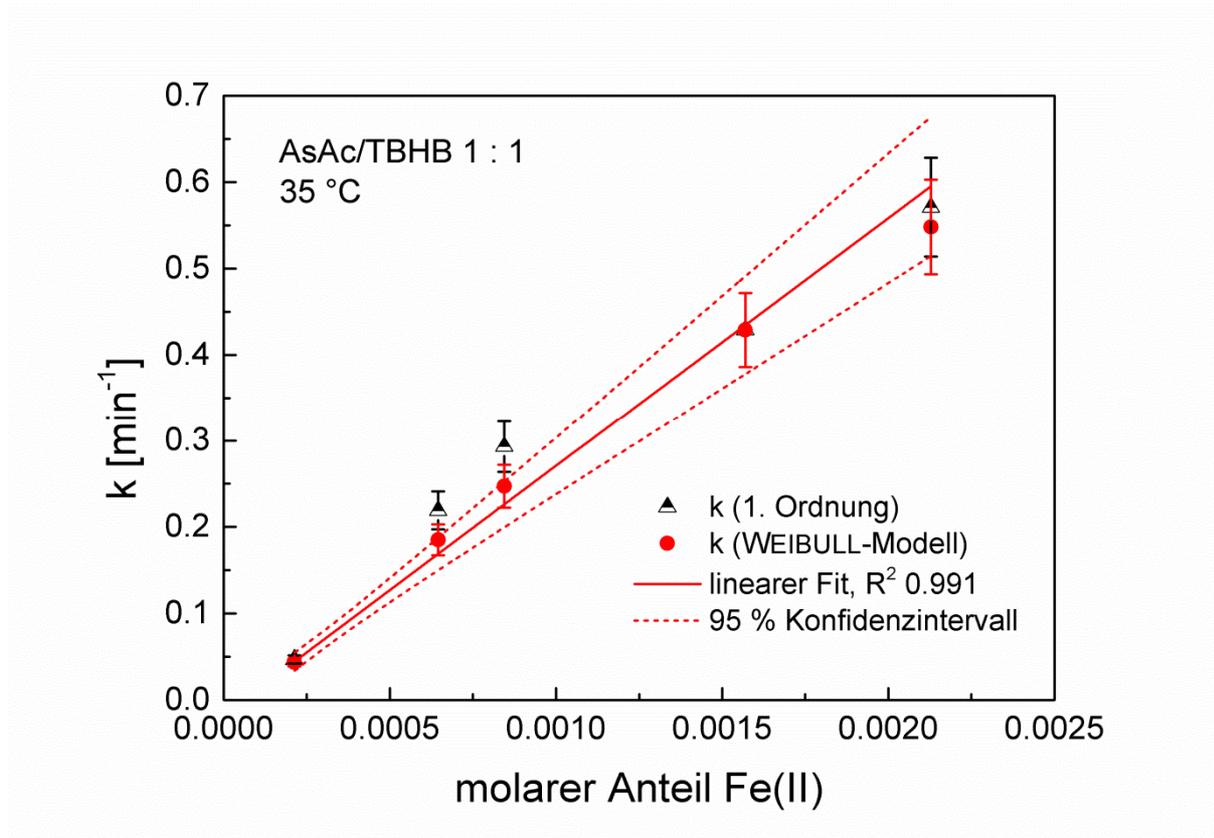


Abb. 84 Abhängigkeit der Abbaukonstante vom molaren Anteil Fe(II) bezüglich AsAc/TBHB. Die Regressionsgerade ist für die Anpassung an die aus dem WEIBULL-Modell erhaltenen Daten dargestellt.

Die lineare Anpassung an die nach dem WEIBULL-Modell ermittelten Zerfallskonstanten erfolgt bei einer deutlich höheren Anpassungsgüte (R^2 0.991, Gl. 5.21), als an die nach dem Modell erster Ordnung bestimmten Werte (R^2 0.961, Gl. 5.22):

$$k_{\text{WEIBULL}} = -0.017 \pm 0.005 + 287.5 \pm 13.56 \cdot n_{\text{Fe(II)}} \quad (5.21)$$

und

$$k_{1.\text{Ordnung}} = -0.016 \pm 0.011 + 303.2 \pm 30.49 \cdot n_{\text{Fe(II)}} \quad (5.22)$$

mit $n_{\text{Fe(II)}}$ = molarer Anteil Fe(II) bezüglich AsAc und TBHP.

Die dargestellten Zusammenhänge indizieren eine formale Reaktionsordnung von eins bezüglich Eisenionen, welche ebenfalls für den mit UV-VIS-Spektroskopie bestimmten AsAc-Zerfall in Abhängigkeit des Fe-kat-Anteils ermittelt wurde (Abschn. 5.2.6).

5.4.7. Einfluss des AsAc-Anteils auf die Zerfallskinetik

Der Einfluss des AsAc-Einsatzverhältnisses auf die Kinetik und $i_{0,max}$ wurde bei fünf verschiedene Einsatzverhältnissen AsAc in Gegenwart von gelöstem Sauerstoff bei 35 °C, einer initialen TBHP-Konzentration von $c_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ und einem konstanten molaren Fe(II)-Einsatzverhältnis von $6.0 \cdot 10^{-4}$ bezüglich TBHP bestimmt (**Tab. 43**).

Tab. 43 Rezepturen der Experimente bei Variierung des AsAc-Einsatzverhältnisses.

AsAc [mg]	TBHP 40% [mg]	Fe(II) [mg]	Fe(II)-Lösung [g]	Molarer Anteil AsAc*
352.2	225.3	24.9	1.003	2.0
132.1	225.9	25.4	1.007	1.0
176.8	226.3	25.4	1.003	0.8
88.05	225.4	25.3	1.009	0.5
52.83	226.2	25.2	1.001	0.3

*bezüglich TBHP

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte vergleichend für Daten aus der Auswertung nach der Kinetik erster Ordnung und dem WEIBULL-Modell (**Tab. 44**).

Tab. 44 Kinetische Daten zu Experimenten bei Variierung des AsAc-Einsatzverhältnisses.

Molarer Anteil AsAc*	$k_{1.Ordung}$ [min^{-1}]	R^2 1. Ordnung	$k_{WEIBULL}$ [min^{-1}]	R^2 WEIBULL	β
2.0 : 1.0	0.113	0.995	0.120	0.996	1.08
1.0 : 1.0	0.219	0.991	0.185	0.996	1.80
0.8 : 1.0	0.407	0.995	0.234	0.977	1.83
0.5 : 1.0	0.849	0.996	0.423	0.994	2.33
0.3 : 1.0	2.221	0.982	0.845	0.998	2.97

*bezüglich TBHP

Es wurde ein exponentieller Einfluss des molaren AsAc-Anteils auf die Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt, wobei die Zerfallsgeschwindigkeiten zu kleineren AsAc-Anteilen hin steigen (**Abb. 85**). Dieses Verhalten ist analog zu der Abhängigkeit der AsAc-Zerfallsrate vom initialen AsAc-Anteil (siehe Abschn. 5.2.5.). Da es sich um Einzelbestimmungen handelt, wurde analog zu Abschn. 5.4.6 jeweils ein durchschnittlicher Fehler von 10% bezüglich der Gesamtwerte der Geschwindigkeitskonstanten angenommen. Die mathematische Beschreibung der Zusammenhänge folgt einer exponentiellen Funktion in Abhängigkeit des AsAc-Anteils (Gl. 5.23).

$$k = F \cdot e^{(-nAsAc/t1)} + y0 \quad (5.23)$$

mit $nAsAc$ = molarer Anteil AsAc bezüglich TBHP, F , $t1$, $y0$ = Konstanten.

Die zugehörigen Fitparameter sind in **Tab. 45** zusammengefasst.

Tab. 45 Fit-Parameter zu Gl. 5.27 für die Anpassungen nach den verschiedenen kinetischen Modellen.

Kin. Modell	R ²	F	t1	y ₀
1. Ordnung	0.990	9.333 ± 1.586	0.195 ± 0.018	0.175 ± 0.027
WEIBULL	0.941	1.829 ± 1.586	0.317 ± 0.109	0.108 ± 0.076

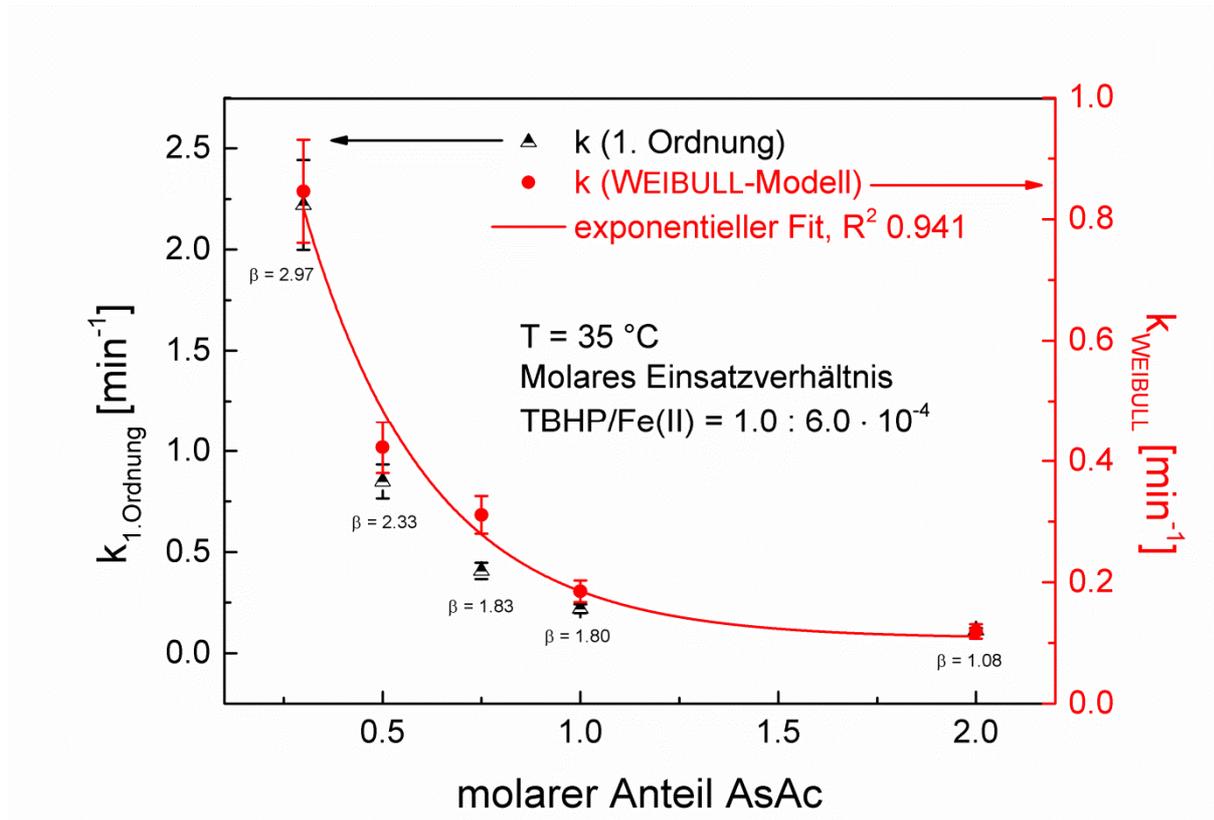


Abb. 85 Abhängigkeit der Abbaukonstante vom molaren AsAc-Anteil. Molare Anteile sind auf TBHP bezogen. Der exponentielle Fit ist für die Anpassung an die aus dem WEIBULL-Modell erhaltenen Daten dargestellt.

Obwohl auf Grundlage der Daten nach dem Modell erster Ordnung und dem WEIBULL-Modell der gleiche Zusammenhang zwischen der relativen Änderung der Geschwindigkeitskonstante und dem AsAc-Anteil ermittelt wird, unterscheiden sich die nach den beiden Modellen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten hinsichtlich ihrer Absolutwerte deutlich bei

niedrigen AsAc-Anteilen. Dieses Ergebnis ist mit Unterschieden der ausgewerteten Messbereiche zu erklären. In die Auswertung nach dem WEIBULL-Modell wird die Phase des langsameren Zerfalls von $t = 1 - 2$ min miteinbezogen, so dass insgesamt niedrigere Zerfallskonstanten im Vergleich zu der Auswertung nach erster Ordnung erhalten werden. Da diese Reaktionsphase bei niedrigen AsAc-Anteilen einen größeren Anteil am Gesamtzerfall hat, ist der Unterschied zwischen den nach beiden kinetischen Modellen berechneten Zerfallskonstanten unter diesen Bedingungen höher.

Dieses Verhalten spiegelt sich in den Trends der Formkonstante des WEIBULL-Modells wieder, da das Verhältnis der Absolutwerte der Geschwindigkeitskonstanten mit dem Wert der Formkonstante korreliert (**Abb. 86**) Die Auftragung eines dimensionslosen Umrechnungsfaktors S , mit

$$S = \frac{k_{\text{WEIBULL}}/k_{1.\text{Ordnung}}}{\beta} \quad (5.24)$$

gegen den AsAc-Anteil zeigt einen linearen Zusammenhang (**Abb. 86**, innen), wobei β bei einem molaren Verhältnis AsAc/TBHP 2.0: 1.0 einen Wert von eins annimmt.

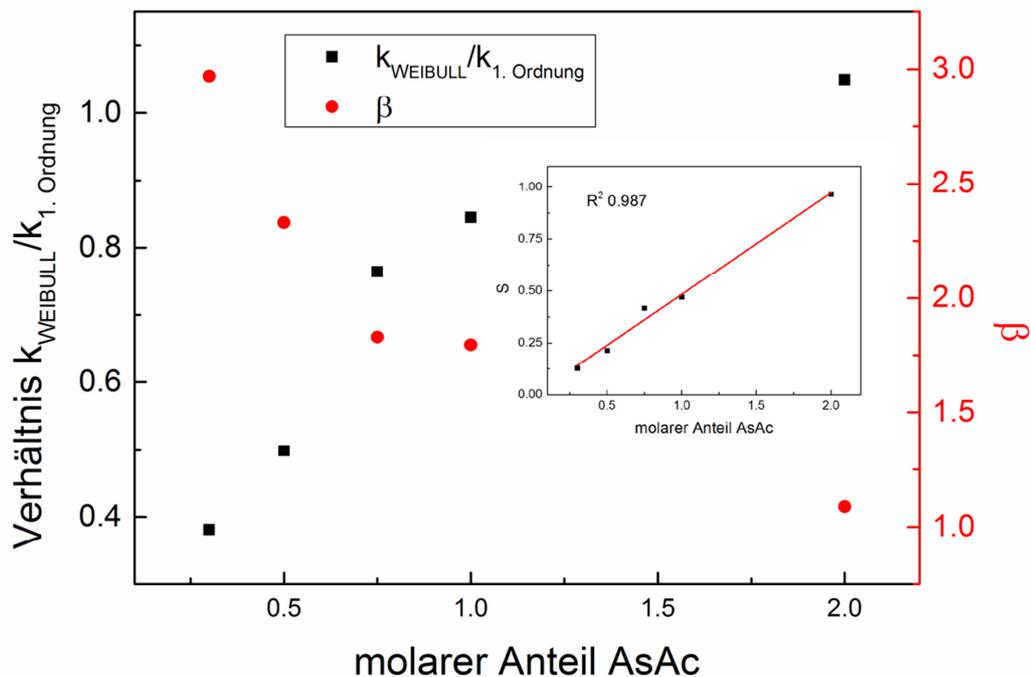


Abb. 86 Zusammenhang zwischen dem Wert der Formkonstante und Verhältnis der nach verschiedenen Modellen berechneten Geschwindigkeitskonstanten.

5.4.8. Zuordnung des Signals bei $g = 2.0072$

Eine Evaluierung der Verläufe der maximalen Signalintensität $i_{0,\max}$ der kinetisch diskutierten Experimente unter Variierung der Einsatzkonzentrationen der Komponenten AsAc und Fe(II) (Abschn. 5.4.6 - 5.4.7) lässt Interpretationen hinsichtlich der Zuordnung des betrachteten Signals zu (Abb. 87).

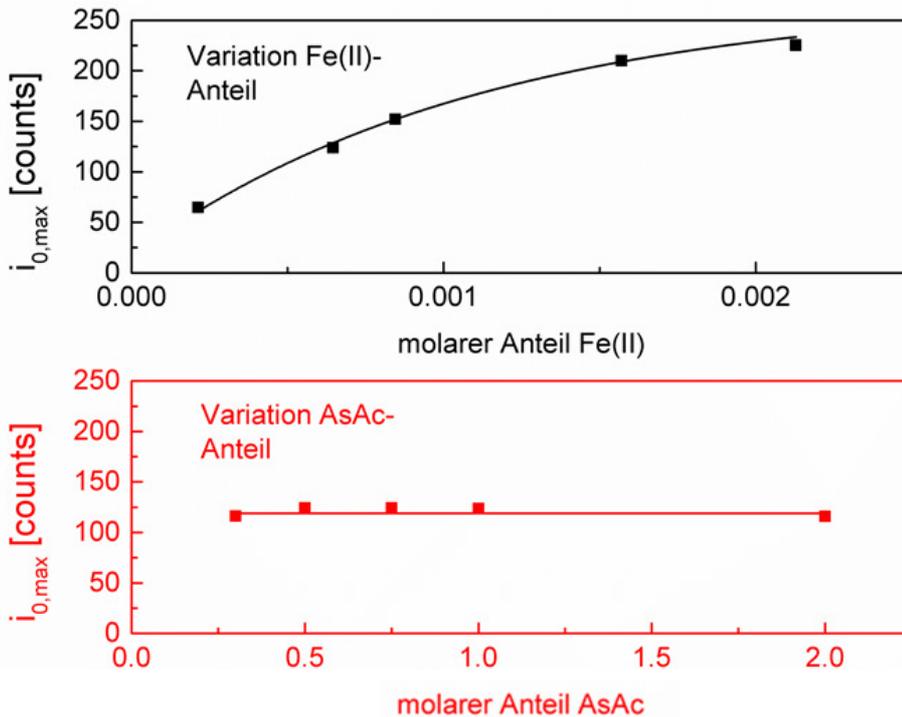


Abb. 87 Änderung der maximalen Signalintensität zu Beginn der Messung $i_{0,\max}$ in Abhängigkeit der Fe(II)- und AsAc-Anteile. Molare Anteile beziehen sich auf TBHP.

Demnach ist $i_{0,\max}$ unabhängig vom AsAc-Anteil und steigt mit höheren molaren Fe(II)-Anteilen. Die Korrelation der initialen Signalintensität mit der Menge zugegebener Eisenionen lässt den Schluss zu, dass das betrachtete Signal einer Eisenkomplexspezies oder einem über Eisenkomplexe entstehenden, resonanzstabilisierten organischen Radikal des AsAc-Abbaus zuzuordnen ist.

Eine Überprüfung dieser Thesen erfolgte mit Messungen in Gegenwart von EDTA. Da EDTA als sechszähliger Ligand fungiert, der sowohl mit Fe^{2+} als auch Fe^{3+} stabile Komplexe bildet, werden etwaige Komplexbildungen zwischen AsAc, TBHP und $\text{Fe}^{2+/3+}$ aufgrund der Maskierung in Gegenwart entsprechender Anteile von EDTA unterbunden. Der Einfluss des EDTA-Gehaltes auf die Zerfallskinetik und $i_{0,\max}$ wurde bei vier verschiedene Einsatzverhältnissen Na-EDTA in Gegenwart von gelöstem Sauerstoff bei 35 °C, konstanten TBHP- und AsAc-

Initialkonzentrationen von $c_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ sowie einem molaren Einsatzverhältnis des Katalysators von $6.0 \cdot 10^{-4}$ bezüglich TBHP bestimmt.

Bei einem molaren Einsatzverhältnis von $\text{EDTA/Fe(II)} = 3 : 1$ ist kein Signal im ESR-Spektrum detektierbar. Bei niedrigeren EDTA Einsatzverhältnissen korrelieren sowohl $i_{0,\text{max}}$ als auch die Abbaugeschwindigkeit linear mit der eingesetzten EDTA-Menge (**Abb. 88**).

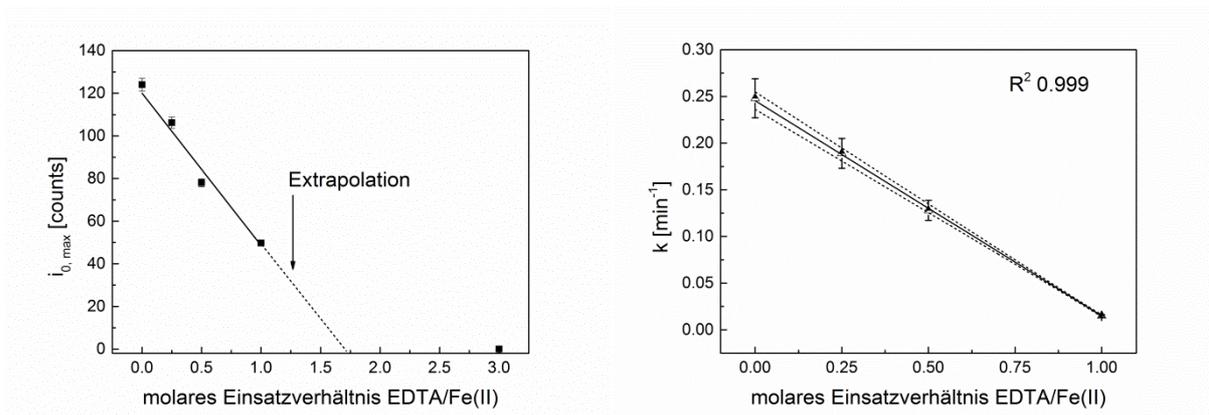


Abb. 88 Abhängigkeit von $i_{0,\text{max}}$ (links) und k (rechts) von der eingesetzten EDTA-Menge.

Demnach hängen sowohl die gebildete Menge, als auch Zerfallsrate der betrachteten Spezies von der Anzahl zur Verfügung stehender Eisenionen ab. Die dargestellten Zusammenhänge lassen den Schluss zu, dass es sich 1) entweder um einen reaktiven Eisenkomplex, oder 2) um ein resonanzstabilisiertes, organisches Radikal aus einem Fe-Komplex-vermittelten AsAc-Abbau handelt.

Im ersten Fall wäre im Verlauf der Reaktion des Signals ein *steady state*-Zustand hinsichtlich der Konzentration zu erwarten gewesen, da katalytisch aktive Komplexe in einem Redoxzyklus ständig nachgebildet werden. Das kinetische Verhalten (Zerfall im weiteren Verlauf der Reaktion) indiziert demnach die Richtigkeit der zweiten These.

Aufgrund der Komplexität der Reaktionen des Redoxinitiators, insbesondere auch in Hinsicht auf die unterschiedlich ausgeprägte Abfangfähigkeit von AsAc im Bezug auf verschiedene Radikale ist eine genauere Interpretation der beobachteten Reaktionskinetik jedoch erst nach der exakten Identifikation der betrachteten Spezies möglich.

5.4.9. Variierung der Temperatur

Die Eignung des Versuchsaufbaus für kinetische Untersuchungen des Redoxinitiatorsystems AsAc/TBHP/Fe-kat bei unterschiedlichen Temperaturen wurde im Temperaturbereich 35 °C - 75 °C bei einem Einsatzverhältnis der Komponenten von 1.0 : 1.0 : 6.0 · 10⁻⁴ und Anwesenheit von Sauerstoff bei drei Temperaturen mittels Dreifachbestimmung an jedem Temperaturpunkt überprüft (**Tab. 46**).

Tab. 46 Rezepturen der Experimente unter Variierung der Temperatur.

AsAc [mg]	TBHP 40% [mg]	Fe(II) [mg]	Fe(II) Lösung [g]	T [°C]
175.8	225.3	25.2	1.005	35
176.4	226.2	25.4	1.000	35
175.9	224.8	25.1	0.998	35
177.1	224.3	25.3	1.004	55
177.3	225.3	25.8	1.007	55
176.3	228.6	25.1	1.008	55
176.1	226.6	25.4	0.998	75
176.4	223.4	25.5	1.001	75
176.3	223.5	25.1	0.997	75

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte vergleichend basierend auf Daten aus der Auswertung nach der Kinetik erster Ordnung und dem WEIBULL-Modell (**Tab. 47**).

Tab. 47 Kinetische Daten zu Experimenten bei Variierung der Temperatur. Die Fehlerangaben entsprechen den Standardabweichungen der Dreifachbestimmungen.

T [°C]	k _{1. Ordnung} [min ⁻¹]	R ² 1. Ordnung	k _{WEIBULL} [min ⁻¹]	R ² WEIBULL	β
35	0.258 ± 0.023	0.991	0.234 ± 0.026	0.996	1.80
55	0.549 ± 0.028	0.993	0.464 ± 0.026	0.993	1.35
75	1.949 ± 0.781	0.993	1.008 ± 0.359	0.993	1.78

Die Kinetik folgt im betrachteten Temperaturbereich streng dem ARRHENIUS-Zusammenhang. (**Abb. 89**).

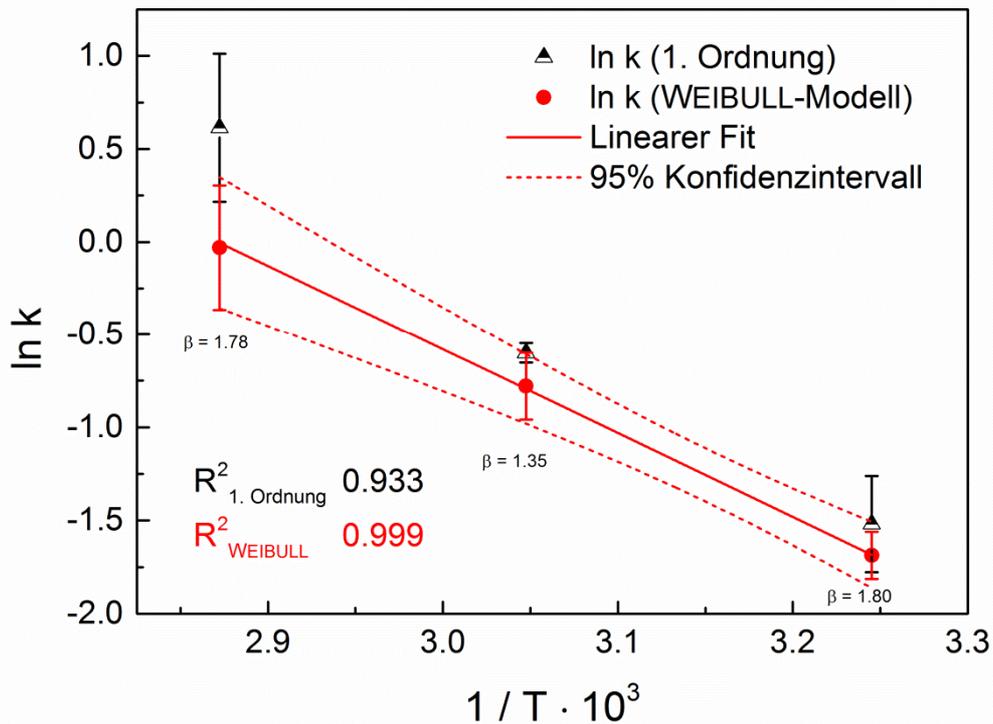


Abb. 89 ARRHENIUS-Plot der Messungen mit dem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten AsAc/TBHP/Fe-kat 1.0 : 1.0 : $6.0 \cdot 10^{-4}$ bezüglich TBHP. Der lineare Fit ist für die Anpassung an die mittels WEIBULL-Modell ermittelten Daten dargestellt.

Das Bestimmtheitsmaß der Anpassung des nach dem WEIBULL-Modell ermittelten Verlaufes weist einen deutlich höheren Wert auf. Die Begründung hierfür liegt in der kinetischen Auswertung der Daten der Messungen bei einer Temperatur von 75 °C: Aufgrund des sehr schnellen Zerfalls erfolgte die Auswertung auf Grundlage insgesamt weniger Messpunkte. Da bei der Auswertung nach erster Ordnung der lineare Abschnitt und somit nur ein Teil dieser Daten betrachtet wird, ist die Auswertung nach dem WEIBULL-Modell unter Miteinbeziehung der gesamten Daten unter diesen Umständen geeigneter.

Die Aktivierungsenergie des Zerfalls liegt im Bereich von ca. 40 kJ mol^{-1} (Gl. 5.25, 5.26).

$$\ln k_{1. \text{ Ordnung}} = (15.36 \pm 2.969) - \left(\frac{43.52 \pm 8.087 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT} \right) \quad (5.25)$$

$$\ln k_{\text{WEIBULL}} = (12.93 \pm 0.285) - \left(\frac{37.45 \pm 0.752 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT} \right) \quad (5.26)$$

Aufbauend auf den temperaturabhängigen Messungen sind weitere mechanistische Untersuchungen und die Bestimmung der ARRHENIUS-Parameter in Abhängigkeit der Komponentenanteile möglich.

5.4.10. Fazit ESR-spektroskopischer Untersuchungen

Mit ESR-spektroskopischen Messungen ($g = 2.300 - 1.750$) wässriger Lösungen des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe-kat bei hohen Konzentrationen ($c_{\text{start, TBHP}} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$) wurde im Temperaturbereich von $35 \text{ }^\circ\text{C} - 75 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Signal bei einem isotropen g-Faktor von $g = 2.0072$ nach Zusammengabe aller Komponenten detektiert. Ein Abbau der Signalintensität mit der Zeit lässt auf eine reaktive Rolle der betrachteten Spezies im Redoxzyklus schließen.

Ergebnisse hinsichtlich der Kinetik und der maximalen Signalintensität unter Variierung der molaren AsAc- und Fe(II)-Anteile und Messungen in Gegenwart von EDTA indizieren die Zuordnung des Signals zu einer Eisenkomplexspezies, oder eines resonanzstabilisierten organischen Radikals aus einem Fe-Komplex vermittelten AsAc-Abbau. Ein Eisenkomplex-vermittelter Mechanismus stünde im Einklang mit der Tatsache, dass die Bildung des Ascorbylradikals mittels ESR-Spektroskopie nicht detektiert wurde, obwohl mittels UV-VIS-Spektroskopie ein oxidativer Abbauweg von AsAc anhand der Bildung von $3\text{H}_2\text{PO}$ indiziert wurde (Abschn. 5.2.11). Bei einem derartigen Mechanismus könnte der oxidative AsAc-Zerfall ohne eine vorherige Ausbildung des Ascorbylradikals stattfinden (Abschn. 4.2.5, **Abb. 12**). Über AsAc-Gleichgewichtseinstellungen verlaufende oxidative AsAc-Zerfallswege fänden hingegen unter der Ausbildung von Dehydroascorbinsäure über die vorherige Bildung des Ascorbylradikals statt (Abschn. 4.2, **Abb. 5**).

Ab einer Reaktionsdauer von maximal zwei Minuten folgt die Zerfallsreaktion der betrachteten Spezies einer Kinetik erster Ordnung. Die kinetische Auswertung erfolgte ergänzend zur Beschreibung nach erster Ordnung unter Einbeziehung des ersten Reaktionsabschnittes mittels WEIBULL-Modell. Die Variierung des molaren Fe(II)-Anteils bezüglich AsAc und TBHP im Bereich von $2.0 \cdot 10^{-4} - 2.1 \cdot 10^{-3}$ bei äquimolaren AsAc und TBHP-Anteilen resultiert in höheren Abbauraten bei höheren Fe(II)-Anteilen. Die Abhängigkeit der Höhe der Zerfallskonstante vom Fe(II)-Anteil ist hierbei streng linear ($R^2 0.991$). Variierungen des AsAc-Anteils bezüglich TBHP (0.3 - 1.25) resultieren in exponentiell höheren Abbaugeschwindigkeiten bei niedrigeren AsAc-Anteilen.

Variierungen der Reaktionstemperatur ($35 \text{ }^\circ\text{C}$, $55 \text{ }^\circ\text{C}$, $75 \text{ }^\circ\text{C}$) bei einem molaren Einsatzverhältnis der Komponenten AsAc/TBHP/Fe(II) von $1.0 : 1.0 : 2.0 \cdot 10^{-4}$ ergeben eine Tempera-

turabhängigkeit nach ARRHENIUS (R^2 0.999) mit einer Aktivierungsenergie von 37.45 kJ mol⁻¹.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass sowohl die Detektion, als auch temperaturabhängige kinetische Untersuchungen einer reaktiven Spezies bei Reaktionen des Redoxinitiators A-sAc/TBHP/Fe-kat im prozessrelevanten Temperaturbereich mittels ESR-Spektroskopie möglich sind. Auf Grundlage der ermittelten Ergebnisse können relevante Schlussfolgerungen hinsichtlich der Reaktionsmechanismen gezogen werden.

5.5. Gegenüberstellung von Ergebnissen und mechanistische Vorschläge

Aus der Vielzahl der mit unterschiedlichen Methoden ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und Ergebnisse (Abschn. 5.2 - 5.4) ergibt sich die Zweckmäßigkeit einer zusammenfassenden Gegenüberstellung. Diese geschieht in diesem Abschnitt zunächst im Bezug auf die Zerfallsraten. Anschließend erfolgt eine Zusammenfassung verschiedener Ergebnisse, aus deren Gesamtbild sich erste formale Reaktionsmechanismen ableiten lassen. Alle Darstellungen beziehen sich hierbei ausschließlich auf das Initiatorsystem AsAc/TBHP/Fe-kat. Eine Gegenüberstellung der mit verschiedenen spektroskopischen Methoden ermittelten Zerfallsraten erfolgt exemplarisch für Werte bei Temperaturen von 22 °C und 35 °C, da dies direkte Vergleiche der bei verschiedenen Konzentrationen bestimmten Zerfallsraten erlaubt (**Tab. 48**, **Tab. 51**).

Tab. 48 Mit verschiedenen spektroskopischen Methoden ermittelte Geschwindigkeitskonstanten unterschiedlicher Spezies im Redoxinitiator AsAc/TBHP/Fe-kat bei äquimolaren Einsatzverhältnissen von AsAc und TBHP.

Spektroskopische Methode	AsAc/TBHP/Fe-kat	Spezies	T [°C]	pH	c [mol L ⁻¹]	k _{WEIBULL} [min ⁻¹]
UV-VIS	1.0 : 1.0 : 3.0 · 10 ⁻³	AsAc	22	3.8	4.4 · 10 ⁻⁴	9.45 · 10 ⁻⁴
UV-VIS	1.0 : 1.0 : 3.0 · 10 ⁻³	AsAc	35	3.8	4.4 · 10 ⁻⁴	3.68 · 10 ⁻³
RAMAN	1.0 : 1.0 : 1.9 · 10 ⁻⁴	AsAc	22	2.4	4.0 · 10 ⁻¹	1.48 · 10 ⁻¹
RAMAN	1.0 : 1.0 : 1.9 · 10 ⁻⁴	TBHP	22	2.4	4.0 · 10 ⁻¹	1.54 · 10 ⁻¹
ESR	1.0 : 1.0 : 6.0 · 10 ⁻⁴	-	35	2.5	1.0 · 10 ⁻¹	2.34 · 10 ⁻¹

*molare Einsatzverhältnisse bezüglich TBHP

Tab. 49 Mit verschiedenen spektroskopischen Methoden ermittelte Geschwindigkeitskonstanten unterschiedlicher Spezies im Redoxinitiator AsAc/TBHP/Fe-kat bei einem doppelten molaren Einsatzverhältnis von TBHP bezüglich AsAc.

Spektroskopische Methode	AsAc/TBHP/Fe-kat	Spezies	T [°C]	pH	c [mol L ⁻¹]	k _{WEIBULL} [min ⁻¹]
UV-VIS	0.5 : 1.0 : 3.0 · 10 ⁻³	AsAc	22	3.8	4.4 · 10 ⁻⁴	2.92 · 10 ⁻³
UV-VIS	0.5 : 1.0 : 3.0 · 10 ⁻³	AsAc	35	3.8	4.4 · 10 ⁻⁴	9.47 · 10 ⁻³
RAMAN	0.5 : 1.0 : 9.5 · 10 ⁻⁵	AsAc	22	2.4	8.0 · 10 ⁻¹	1.89 · 10 ⁻¹
RAMAN	0.5 : 1.0 : 9.5 · 10 ⁻⁵	TBHP	22	2.4	8.0 · 10 ⁻¹	1.72 · 10 ⁻¹
ESR	0.5 : 1.0 : 6.0 · 10 ⁻⁴	-	35	2.9	5.0 · 10 ⁻²	4.23 · 10 ⁻¹

*molare Einsatzverhältnisse bezüglich TBHP

Sowohl die Angabe des pH-Wertes als auch der Konzentration beziehen sich auf den Zeitpunkt des Reaktionsbeginns. Alle angegebenen Geschwindigkeitskonstanten basieren auf der Auswertung nach dem WEIBULL-Modell. Bei den mit RAMAN- und ESR-Spektroskopie bestimmten Konstanten handelt es sich um direkt gemessene Werte, die mit UV-VIS-Spektroskopie bestimmten Konstanten wurden auf Grundlage der zugehörigen ARRHENIUS-Zusammenhänge berechnet (**Tab. 15**). Während sich die mit RAMAN- und ESR-Spektroskopie ermittelten Konstanten in einem Größenbereich bewegen, sind die UV-VIS-spektroskopisch ermittelten AsAc-Zerfallsraten trotz eines um einen Faktor von ca. zehn höheren Eisenionenanteils bezüglich AsAc und TBHP um ca. zwei Größenordnungen geringer. Mögliche Begründungen hierfür liegen in unterschiedlichen pH-Werten und weiteren Konzentrationseffekten (Ionenstärke, Komplexgleichgewichte). Als ein Fazit von Gegenüberstellungen der Zerfallsraten verschiedener Messmethoden lässt sich festhalten, dass aufgrund der ähnlichen Konzentrationsbereiche und Zerfallsraten eine Kombination RAMAN- und ESR-spektroskopischer Messungen im hohen Konzentrationsbereich ($0.1 - 0.4 \text{ mol L}^{-1}$) einen simultanen Blick auf die reaktiven Komponenten ermöglichen kann und so eine direkte Gegenüberstellung von Zerfallsverläufen verschiedener Spezies erlaubt. Zeitgleiche Messungen mit beiden Methoden stellen demnach ein vielversprechendes Konzept zur weiteren mechanistischen Aufklärung der Reaktionen des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe-kat dar.

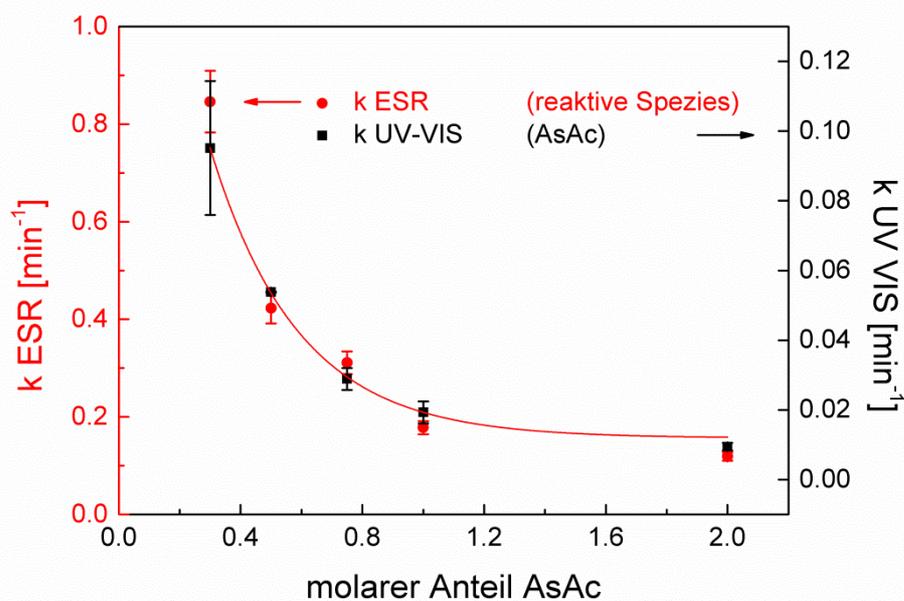


Abb. 90 Abhängigkeiten der Zerfallsraten von AsAc ($T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$) und der mittels ESR betrachteten Spezies ($T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$) vom AsAc zu TBHP-Verhältnis. Alle Konstanten basieren auf der Auswertung nach dem WEIBULL-Modell, der molare Anteil bezieht sich auf TBHP.

Des Weiteren lassen die Ergebnisse der verschiedenen spektroskopischen Methoden Interpretationen hinsichtlich des Reaktionsmechanismus zu. Insbesondere zeigt der direkte Vergleich der Verläufe der Zerfallskonstanten des AsAc-Abbaus (UV-VIS) und der mittels ESR-Spektroskopie betrachteten Spezies in Abhängigkeit des initialen molaren AsAc-Anteils, dass die relativen Änderungen der Zerfallsraten trotz der Unterschiede der verschiedenen Reaktionsbedingungen exakt übereinstimmen (**Abb. 90**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden weitere Ergebnisse tabellarisch zusammengefasst (**Tab. 50**). Weiterhin wird im Folgenden vereinfachend von Reaktionen bei äquimolaren Anteilen von AsAc und TBHP ausgegangen.

Tab. 50 Mit verschiedenen spektroskopischen Methoden ermittelte Ergebnisse zur Komponentenkinetik im Redoxinitiator AsAc/TBHP/Fe-kat.

Spektroskopische Methode	Experimentelles Ergebnis
UV-VIS	Lineare Abhängigkeit der AsAc-Zerfallsrate vom Fe-kat-Anteil bez. AsAc. Formale Reaktionsordnung von Fe-kat = 1 bezüglich des AsAc-Zerfalls.
UV-VIS	Bildung von 3-Hydroxy-2-Pyron mit Ausbeuten von 13 - 25% bez. AsAc indiziert das Vorliegen eines (teilweise) oxidativen AsAc-Abbaus.
UV-VIS	Niedrige Aktivierungsenergie ($E_a \approx 35 \text{ kJ mol}^{-1}$) für katalysierten Reaktionsverlauf ermittelt.
RAMAN	AsAc und TBHP weisen gleiche Zerfallsraten auf und reagieren im stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 1. Zeitgleich wird eine (Zwischen)-Produktbildung beobachtet.
ESR	Eisenkomplex oder resonanzstabilisiertes, organisches Radikal detektiert. Übereinstimmende Trends der Zerfallsraten in Abhängigkeit der Komponentenanteile mit denen von AsAc.
ESR	Formale Reaktionsordnung von Fe-kat = 1 bezüglich Komponentenzerfall. Keine Bildung des Ascorbylradikals.
UV-VIS RAMAN ESR	Reaktionsverläufe der beobachteten Spezies entsprechen weitestgehend einer Kinetik erster Ordnung.

Die Kombination der in **Tab. 50** dargestellten Ergebnisse indiziert einen katalysierten Mechanismus, der konzertiert über eine schnell gebildete und reaktive Zwischenstufe mit einem anschließenden, geschwindigkeitsbestimmenden Abbau dieser Zwischenstufe erfolgt. Die Bildung dieser Komponente könnte prinzipiell die Beteiligung aller Reaktanden erfordern (AsAc, TBHP und Fe-kat), oder auch auf Grundlage der Reaktion zweier Reaktionspartner zustande kommen. Für beide Fälle wird im Folgenden ein Vorschlag diskutiert.

Der erste Fall geht von der schnellen Bildung eines Fe-[(AsAc)(TBHP)]-Komplexes aus, welche auf eine vorhergehende Komplexbildung zwischen AsAc und Fe(III) folgt (**Abb. 91**). Für das Stattfinden des ersten Schrittes sprechen die in Abschn. 4.2.5 zusammengefassten Daten zu Reaktivitäten von AsAc bezüglich Fe(III)-Ionen. Des Weiteren spricht die beobachtete Stöchiometrie der Reaktion dafür, dass jeweils ein Äquivalent AsAc und ein Äquivalent TBHP an der weiteren Komplexbildung beteiligt sind. Schließlich stellt das Ausbleiben der Bildung des Ascorbylradikals ein relevantes Indiz für einen komplexvermittelten Abbau von AsAc dar, da das Ascorbylradikal unter metallionenfremen Bedingungen im Verlauf des oxidativen (aeroben) AsAc-Abbaus gebildet würde (vergl. Abschn. 4.2).

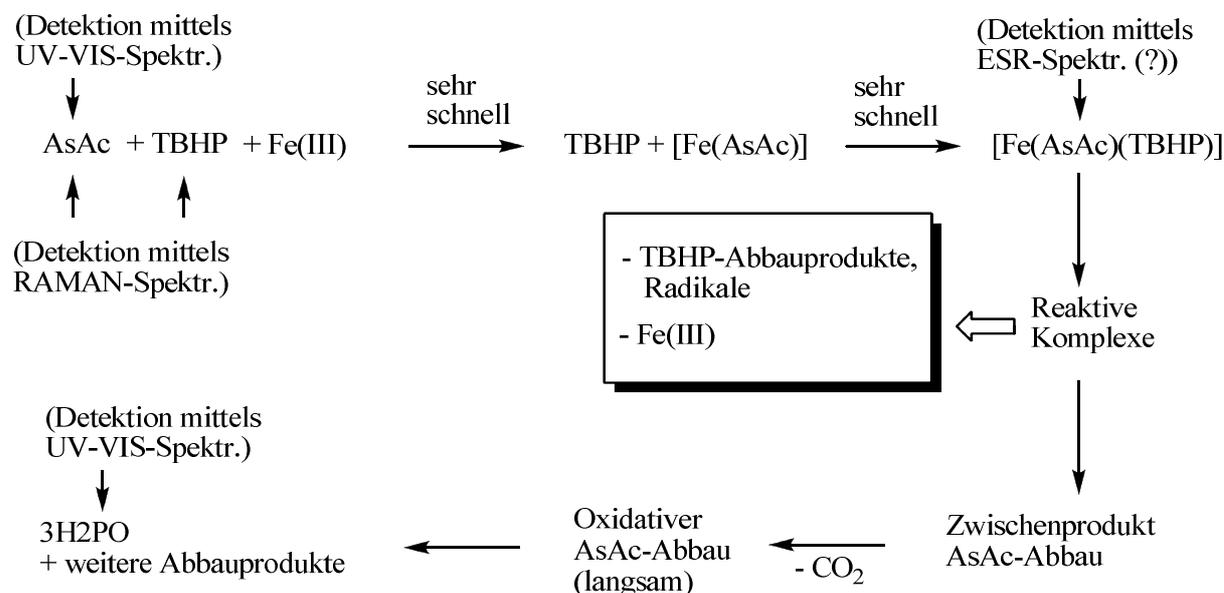


Abb. 91 Auf Basis der kombinierten Ergebnisse verschiedener spektroskopischen Methoden vorgeschlagener Verlauf eines eisenkatalysierten, komplexvermittelten Mechanismus und anschließenden weiterem Abbaus von AsAc. Auf die Art der gebildeten Radikale lassen sich aufgrund der Messergebnisse keine Rückschlüsse ziehen. Reaktionen mit dem Lösungsmittel werden bei dieser Betrachtung nicht miteinbezogen.

Bei dem anschließenden, geschwindigkeitsbestimmenden Abbau des Komplexes werden Radikale unter Bruch der peroxidischen O-O-Bindung freigesetzt. Gleichzeitig erfolgt die Abspaltung des AsAc-Liganden und dem erneuten Freiwerden von Fe(III), gefolgt vom an-

schließenden langsameren Abbau von AsAc-Zwischenprodukten unter der Bildung von CO₂ zu 3H₂PO und weiteren Abbauprodukten. Der vorgeschlagene Mechanismus steht in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen, nach denen Farbänderungen bei Reaktionen hochkonzentrierter Redoxinitiator-Lösungen einen Hinweis auf komplexvermittelte Elektronenübertragungsprozesse darstellen (vergl. Abschn. 5.3.2) und die Bildung von CO₂ beobachtet wurde.

Der zweite Fall basiert ebenfalls auf der schnellen Reaktion zwischen AsAc und Fe(III) unter Bildung eines [Fe(AsAc)]-Komplexes (**Abb. 92**, (1)). Anschließend könnte eine Elektronenübertragung, z.B. aufgrund eines *inner-sphere*-Prozesses^[43] zur Bildung von Fe(II) und einem Zwischenprodukt des nachfolgenden AsAc-Zerfalls führen (2). Der Zerfall von TBHP unter Radikalbildung (R·) käme in diesem Fall durch die (sehr schnelle) direkte Reaktion von TBHP mit Fe(II) zustande (3). Die weitere Abreaktion von AsAc-Zwischenprodukten könnte unter oxidativem Verlauf unter der Bildung von 3H₂PO stattfinden (4).

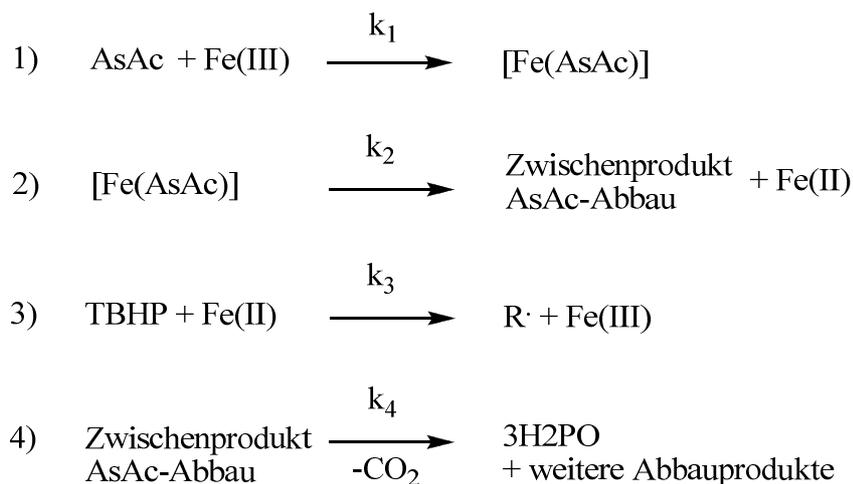


Abb. 92 *Alternativ vorgeschlagener Verlauf eines eisenkatalysierten, komplexvermittelten Mechanismus des Redoxinitiators, bei dem nur zwei Komponenten an der Komplexbildung beteiligt sind.*

Wird davon ausgegangen, dass für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Einzelschritte $k_1 \approx k_3 \gg k_2 > k_4$ gilt, wären bei der Ermittlung des Reaktionsverlaufes mittels RAMAN-Spektroskopie gleiche Geschwindigkeitskonstanten des AsAc- und TBHP-Zerfalls sowie der Zwischenproduktbildung zu beobachten, da der limitierende Schritt in der Menge der frei verfügbaren Fe(II)-Ionen läge (Abhängig von k_2). Die mit ESR-Spektroskopie betrachtete Spezies könnte dabei sowohl durch Elektronenübertragungen innerhalb des [Fe(AsAc)]-Komplexes, als auch bei dessen Zerfall in Form stabilisierter organischer Radikale gebildet werden (vergl. Abschn. 5.4.8). Für die Langsamkeit des vierten Schrittes spricht, dass eine

3H₂PO-Bildung erst nach komplettem AsAc-Zerfall beobachtet wurde (vergl. Abschn. 5.2.11).

Der zweitgenannte Vorschlag steht in weitestgehender Übereinstimmung mit dem in Abschn. 4.1 dargestellten Reaktionsschema (**Abb. 1**).

Beide Vorschläge stehen zudem im Einklang mit den experimentellen Daten und Literaturdaten zu Reaktivitäten von AsAc in wässrigen Lösungen (Abschn. 4.2.1), mit Eisenionen (Abschn. 4.2.5) und zur 3H₂PO-Bildung (Abschn. 4.2.4). Vernachlässigt sind bei den Betrachtungen die zum Teil komplexen Reaktionen reaktiver Spezies mit Lösungsmittelmolekülen, die jeweiligen Oxidationsstufen der Komplexe und die ambivalente Natur von AsAc als Prooxidanz bezüglich Fe(II)-Ionen einerseits und als Radikalfänger andererseits.

Entsprechend der vorliegenden Daten stellen die vorgestellten Reaktionsverläufe einen ersten mechanistischen Ansatz dar, der nicht bewiesen ist. Zusätzliche Messreihen zur Identifizierung der RAMAN- und ESR-aktiven Zwischenprodukte und in Abhängigkeit des pH-Wertes können zur weiteren Aufklärung des Reaktionsverlaufes im Redoxinitiator AsAc/TBHP/Fekkat beitragen.

6. Redoxinitiierte Emulsionspolymerisation

6.1. Zielsetzung von Polymerisationsversuchen

In den Abschnitten zu spektroskopischen Untersuchungen der Redoxinitiatoren wurde die hohe Flexibilität der Systeme AsAc/TBHP/Fe-kat und AsAc/NaPS/Fe-kat hinsichtlich der Zerfallsraten aufgrund kinetischer Daten belegt und die Einflüsse des initialen AsAc-Anteils und des Katalysatorsanteils auf die Zerfallsraten quantifiziert (Abschn. 5.1 - 5.4). In den folgenden Abschnitten wird diese Flexibilität der untersuchten Initiatoren für die Einstellung von Polymerisationsgeschwindigkeiten genutzt. Sowohl die Produktqualität (Polymereigenschaften), als auch die Effizienz (Raum-Zeit-Ausbeute) von Emulsionspolymerisationsprozessen sind mit der Reaktionstemperatur verknüpft und lassen sich gewöhnlich nicht unabhängig voneinander einstellen. Daher sollte eine Erweiterung des Temperaturbereiches hin zu niedrigeren Polymerisationstemperaturen durch den Einsatz von Redoxinitiatoren verwirklicht werden. Darüber hinaus sollte untersucht werden, inwiefern sich Änderungen des Radikalfusses bei konstanter Temperatur auf die Produkteigenschaften auswirken. Im Rahmen dieser Arbeit wird die PVA-stabilisierte Emulsionscopolymerisation von VAc/Versa[®] 10 untersucht. Mittels eines Screenings hinsichtlich der Polymerisationsgeschwindigkeiten sollte im Batch-Verfahren ein breiter Temperaturbereich (10 °C - 70 °C) erschlossen, und so eine kinetische Grundlage für die Übertragung der Reaktionen auf kontinuierliche Prozesse bei niedrigen Temperaturen ≤ 30 °C geschaffen werden.

6.2. Screening im Batch-Betrieb: Vorgehensweise

Als maßgebliche Einflussgrößen für die Zerfallsgeschwindigkeit der Initiatoren wurden neben der Temperatur u .a. der Fe(III)-Anteil und die Wahl des Peroxids identifiziert (Abschn. 5.2). Für variierende Fe(III)-Anteile wurde darüber hinaus eine konstante Reaktionskinetik ermittelt (**Abb. 39**, **Abb. 50**). Die Einstellung der Reaktionsgeschwindigkeit von Polymerisationsprozessen geschieht im Folgenden daher mittels Variierung des Fe(III)-Anteils bei äquimolaren Einsatzverhältnissen von AsAc und der Peroxidkomponenten TBHP bzw. NaPS. Ein Screening der Polymerisationsraten erfolgte im abseitsweise betriebenen Rührkessel standardmäßig bei einem Monomer-Massenanteil von 20%. Zur Bestimmung sicherheitstechnisch relevanter Parameter wurden die Emulsionscopolymerisationen im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 70 °C in einem Reaktionskalorimeter RC1e der Firma METTLER TOLEDO

durchgeführt (Abschn. 6.5.1 - 6.5.2). Versuche bei Manteltemperaturen unterhalb von 30 °C erfolgten in einem diskontinuierlich betriebenen Doppelmantel-Glasreaktor (Abschn. 6.5.3 - 6.5.4).

6.3. Reaktorsetup und experimenteller Ablauf

Synthesen im Temperaturbereich von 30 °C - 70 °C erfolgten bei 1 bar im Wärmeflusskalorimeter RC1e von METTLER TOLEDO im isothermen Betriebsmodus (**Abb. 93**).

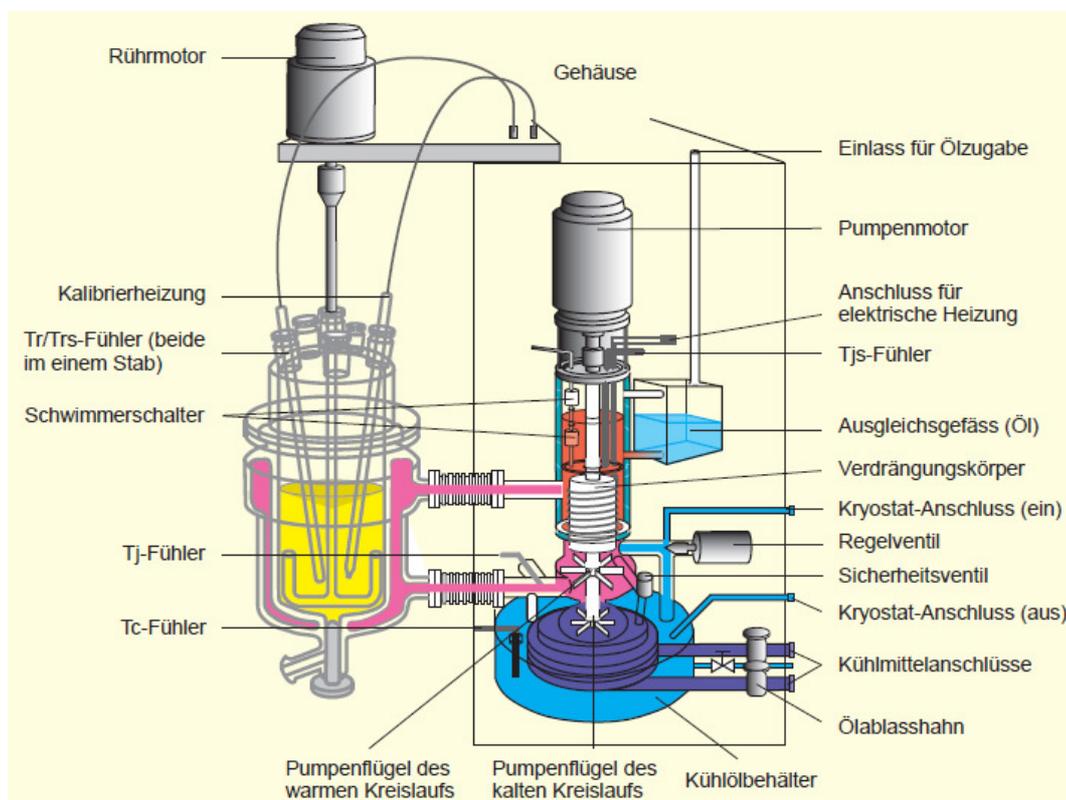


Abb. 93 Schematischer Aufbau des Wärmeflusskalorimeters RC1e.^[103]

Die Monomere Vinylacetat und Versa[®] 10 wurden ohne weitere Vorbehandlung verwendet. Alle Versuche wurden bei einem molaren Einsatzverhältnis von VAc/Versa[®] 10 von 9 : 1 und einem Massenanteil von 8% Polyvinylalkohol (PVA, Celvol 504, Hydrolysegrad 88%) und 1% AsAc bezüglich der Gesamtmonomermasse durchgeführt (**Tab. 51**). Zunächst wurden die Monomere und der Emulgator PVA in demineralisiertem Wasser vorgelegt und bei einer Rührerdrehzahl von 500 min⁻¹ bei der jeweiligen Reaktionstemperatur für eine halbe Stunde emulgiert. Die Durchmischung erfolgte hierbei mit einem abwärtsfördernden, sechsflügligen Edelstahl-Schrägblattrührer mit einem Durchmesser von 4 cm und einer Rührblattneigung von 45° bezüglich der Rührwelle.

Tab. 51 Standardrezeptur für Polymerisationsversuche im Wärmeflusskalorimeter RC1e.

Komponente	Menge [g]	Massenanteil [%]
VAc	66.9	16
Versa [®] 10	17.1	4.1
Emulgator (PVA)	6.72	1.6
Wasser	328	78.0
Fe(III)*	$4.8 \cdot 10^{-4} - 7.2 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-4} - 1.7 \cdot 10^{-2}$
AsAc	0.88	0.20
TBHP 70%**	0.65	0.15
Summe	420	100

*Variabel **Im Fall der Peroxidkomponente NaPS 1.19 g, bzw. Massenanteil = 0.28 %.

Während dieser Zeit wurde die Lösung mit Argon inertisiert und ein Sauerstoffgehalt von $\leq 1 \text{ mg L}^{-1}$ sichergestellt. Vor der Initiierung wurde die Rührerdrehgeschwindigkeit auf 300 min^{-1} herabgesenkt. Die Initiierung erfolgte in Form der zeitgleichen Zugabe zweier Lösungen: Einer wässrigen Lösung des jeweils eingesetzten Peroxids, und einer wässrigen Lösung aus AsAc und Fe(III). Die AsAc/Fe(III)-Lösung wurde unmittelbar vor Reaktionsbeginn hergestellt, indem Ammoniumeisen(III)-sulfat-Dodecahydrat und L-Ascorbinsäure bei Raumtemperatur in 5 mL demineralisiertem Wasser gelöst wurden. TBHP wurde als wässrige Lösung mit einem TBHP-Massenanteil von 70% eingesetzt. Im Falle des Einsatzes von NaPS wurde dieses direkt vor Versuchsbeginn in 4 mL demineralisiertem Wasser gelöst. Die pH-Werte der Reaktionslösung zu Reaktionsbeginn bewegten sich im Bereich von 3.7 - 3.9.

Synthesen bei Temperaturen $< 30 \text{ °C}$ wurden in einem 250 mL Doppelmantel-Glasreaktor (**Abb. 94**) bei konstanter Manteltemperatur und ansonsten unverändertem experimentellen Ablauf durchgeführt. Als Kühlmittel im Mantel diente ein Ethanol/Wassergemisch (Massenanteil Ethanol bezüglich Wasser = 12%). Die Durchmischung und Emulgierung erfolgte mit einem PP-Flügelrührer mit 4 cm langen, 1.5 cm hohen, beweglichen Flügeln. Mit Ausnahme des Katalysators entsprachen die Komponentenverhältnisse denen der Rezepturen der Experimente im Wärmeflusskalorimeter RC1e (Abschn. 10.4, **Tab. 66**).

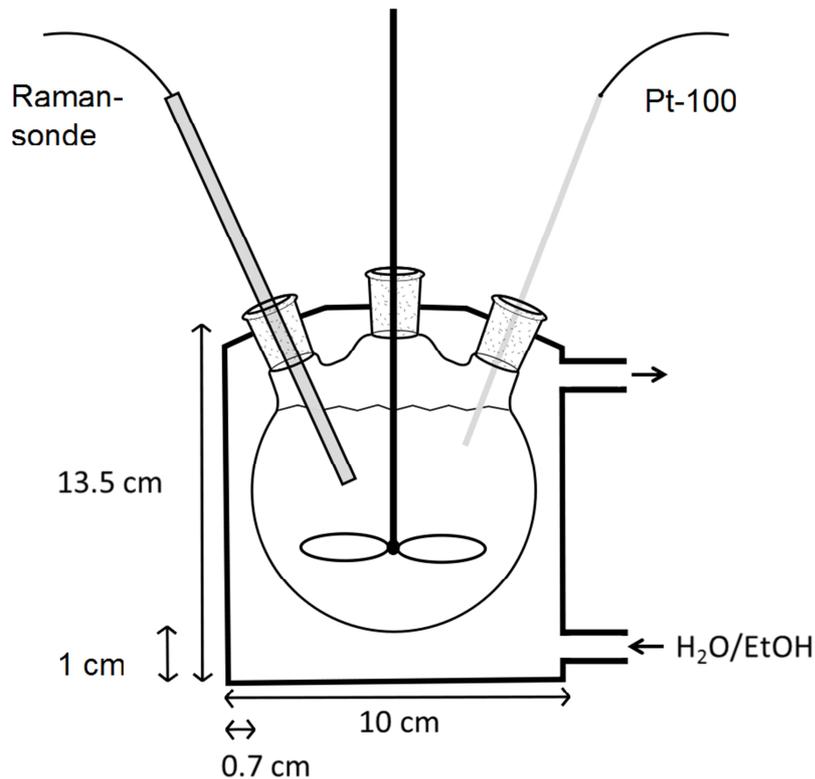


Abb. 94 Schematische Darstellung des für Reaktionen bei niedrigen Temperaturen $< 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ verwendeten 250 mL Doppelmantelglasreaktors.

6.4. Analytische Methoden zur Umsatzbestimmung

Auf eine Probennahme während der Prozesse wurde verzichtet, um einen möglichst störungsfreien Polymerisationsverlauf zu gewährleisten. Daher wurden zur Umsatzbestimmung Kalorimetrie und *inline*-RAMAN-Spektroskopie als minimalinvasive Technik eingesetzt. Die Vorteile und Vergleichbarkeiten der beiden Methoden für die Umsatzbestimmung vinylacetatbasierter Polymerisationsprozesse sind in der Literatur beschrieben.^[104] Zur Verifizierung der mittels RAMAN-Spektroskopie bestimmten Gesamtumsätze wurde jeweils nach Beendigung der Reaktion eine Probe entnommen und der gaschromatographische Umsatz bestimmt.

6.4.1. Auswertung kalorimetrischer Daten

Zur Bestimmung des thermischen Umsatzes mittels Kalorimetrie muss die Wärmebilanz des verwendeten Reaktors bekannt sein. Unter der Annahme einer idealen Durchmischung in Reaktor und Mantel formuliert sich diese beim RC1e zu (Gl. 6.1).^[104]

$$c_{p,\text{ins}} + \sum_j m_j c_{p,j} \frac{dT_R}{dt} = \sum_i F_i c_{p,i} (T_i - T_R) - \dot{Q}_f - \dot{Q}_l + \dot{Q}_r + \dot{Q}_{\text{stirrer}} \quad (6.1)$$

Der linke Term der Gleichung beschreibt die Wärmeakkumulation der Reaktionsmasse und der Reaktoreinbauten. Dabei ist $c_{p,ins}$ die Wärmekapazität der Reaktoreinbauten (z.B. dem Rührer), sowie m_j die Masse der Reaktanden j mit der entsprechenden Wärmekapazität $c_{p,j}$, sowie T_R die Reaktorinnentemperatur. Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt den Wärmeeintrag in das System aufgrund der Feedströme F_i mit den entsprechenden Wärmekapazitäten $c_{p,i}$ und Feedtemperaturen T_i . Er fällt für den gewählten Betrieb ohne Feedströme weg. Die Wärmeströme bilanzieren den Wärmefluss durch die Wand (\dot{Q}_f), den Wärmeverlust durch die Umgebung und den Reaktordeckel (\dot{Q}_1) sowie den Wärmeeintrag durch den Rührer ($\dot{Q}_{\text{Rührer}}$). Die Zielgröße (\dot{Q}_r) beschreibt die Wärmeentwicklung durch die Reaktion. Für Copolymerisationsprozesse setzt sich diese nach ASUA et. al. aus den Reaktionsenthalpien der Einzelkomponenten zusammen (Gl. 6.2).^[104]

$$\dot{Q}_r = \left(\sum_j k_{p,ij} P_j \right) [VAc]_p \frac{\bar{n} N_p}{N_A} (-\Delta H_{VAc}) + \left(\sum_j k_{p,ij} P_j \right) [Versa]_p \frac{\bar{n} N_p}{N_A} (-\Delta H_{Versa}) \quad (6.2)$$

Dabei ist P_j die Wahrscheinlichkeit innerhalb eines Partikels ein freies Radikal mit der Endgruppe j zu finden, N_A die Avogadrozahl, N_p die Partikelanzahl, \bar{n} die Zahl der Radikale in den Partikeln sowie $k_{p,ij}$ die Wachstumskonstante. Der thermische Umsatz $\alpha(t)$ kann aus dem Teilintegral des Wärmestroms der Gesamtreaktion im Verhältnis zum Gesamtintegral nach Gl. 6.3 berechnet werden.^[15]

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H_R(t)}{\Delta H_R(t_{\text{Ende}})} = \frac{\int_{t_0}^t (\dot{Q}_r - \dot{Q}_{\text{Basislinie}}) dt}{\int_{t_0}^{t_{\text{Ende}}} (\dot{Q}_r - \dot{Q}_{\text{Basislinie}}) dt} \cdot 100 \quad (6.3)$$

In dieser Arbeit wurde der thermische Umsatz zunächst standardisiert auf 100% am Ende der Reaktion festgelegt und anschließend auf den mittels RAMAN-Spektroskopie ermittelten Endumsatz normiert. Neben dem thermischen Umsatz wurde die maximale Leistung des Systems ermittelt, deren Angabe bezüglich der Gesamtreaktionsmasse erfolgt ($P_{\text{max.}}$). Des Weiteren erfolgt für jede Reaktion die Angabe der maximalen Temperaturerhöhung der Reaktionsmasse ($\Delta T_{\text{Reaktor}}$) und Temperatursenkung im Mantel des Reaktors (ΔT_{Mantel}). Die Bestimmung des normierten thermischen Umsatzes α auf Grundlage kalorimetrischer Messungen, sowie die Angabe der Temperaturverläufe ist in (**Abb. 95**) für eine Emulsionscopolymerisati-

on von VAc/Versa[®] 10 bei einem Monomeranteil-Massenanteil von 20% und einer Starttemperatur von 30 °C exemplarisch dargestellt.

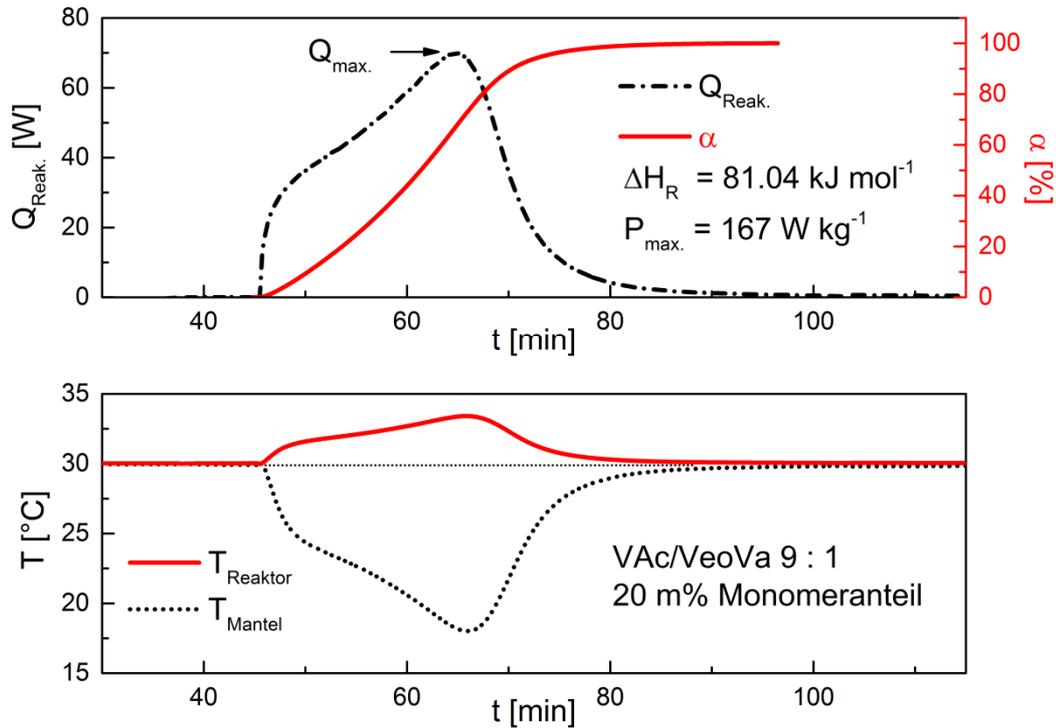


Abb. 95 Temperaturverläufe sowie Ermittlung des thermischen Umsatzes einer Emulsionscopolymerisation von VAc/Versa[®] 10 bei einem Monomeranteil-Massenanteil von 20%.

6.4.2. Ermittlung des Umsatzes mittels RAMAN-Spektroskopie

Doppelbindungen in Molekülen erzeugen starke RAMAN-Signale. Aus diesem Grund ist *in-line*-RAMAN-Spektroskopie eine geeignete Methode für die Verfolgung chemischer Reaktionen, bei denen die Doppelbindungen von Vinylmonomeren umgesetzt werden. Die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Banden sind relativ schmal und liegen abhängig von der chemischen Umgebung im Spektralbereich von ca. $1600 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ (Tab. 52).^[55] Dabei ist die Bandenintensität direkt proportional zur Konzentration der entsprechenden Komponente.^[105]

Tab. 52 RAMAN-Banden der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung verschiedener Monomere.^[55]

Monomer	$\nu(\text{C}=\text{C})$ [cm^{-1}]	Monomer	$\nu(\text{C}=\text{C})$ [cm^{-1}]
Vinylchlorid	1607	Butadien	1639
Acrylnitril	1610	Methylmetacrylat	1641
Styrol	1631	Versa [®] 10	1646
Methylacrylat	1635	Vinylacetat	1648

Im Falle eines ausreichenden Abstandes der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Banden lassen sich daher bei der Verfolgung von Copolymerisationsprozessen mittels RAMAN-Spektroskopie die selektiven Umsätze der verschiedenen Monomere bestimmen. Da der Abstand der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande für das Monomersystem VAc/Versa[®] 10 lediglich $\nu = 2 \text{ cm}^{-1}$ beträgt, kann anhand der Doppelbindungssignale jedoch nicht zwischen den Monomeren unterschieden werden. In dieser Arbeit wurde das gemischte Doppelbindungssignal beider Monomere mit einem Signalmaximum bei 1646 cm^{-1} identifiziert (**Abb. 96**).

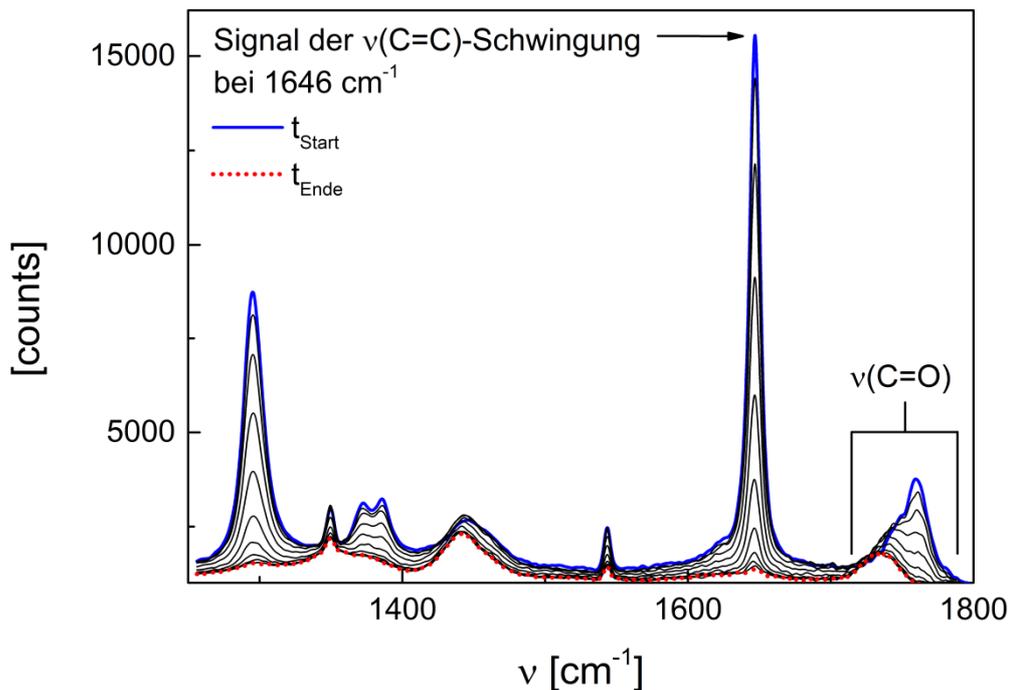


Abb. 96 Basislinienkorrigierte RAMAN-Spektren der inline-Verfolgung einer Polymerisation von VAc/Versa[®] 10 bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Bestimmung des Umsatzverlaufes erfolgte mittels Auftragung der normierten Maxima dieses Signals gegen die Zeit. Der Gesamtumsatz wurde aus dem Verhältnis der Signalthöhe nach Beendigung der Reaktion zur Signalthöhe zu Beginn der Reaktion unter Verwendung basislinienkorrigierter Spektren berechnet. Eine Unterscheidung der einzelnen Monomerumsätze ist anhand der gemischten $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden der Monomere ($\nu \text{ VAc} = 1759 \text{ cm}^{-1}$, $\nu \text{ Versa}^{\text{®}} 10 = 1749 \text{ cm}^{-1}$) unter Miteinbeziehung weiterer Änderungen im Spektrum nach HERGETH prinzipiell möglich, lag jedoch nicht im Fokus dieser Arbeit.^[55]

6.5. Polymerisation im Temperaturbereich von -1.5 - 70 °C

6.5.1. Einfluss der Katalysatorkonzentration, 70 °C, isotherme Bedingungen

Die Variierung der Katalysatorkonzentration erfolgte bei 70 °C bei fünf verschiedenen molaren Anteilen Fe(III) im Bereich von $2.0 \cdot 10^{-4}$ - $1.0 \cdot 10^{-3}$ bezüglich AsAc und TBHP. Nach Zugabe der Initiatorbestandteile als *one shot* wurde keine Inhibitionszeit festgestellt. Weitere Kenngrößen der Reaktionen sind in **Tab. 53** zusammengefasst und in **Abb. 98** in Abhängigkeit des Fe(III)-Anteils gegenübergestellt.

Tab. 53 Verschiedene Kenngrößen AsAc/Fe(III)/TBHP-initiiertes Copolymerisationen von VAc/ Versa[®] 10 bei 70 °C und bei unterschiedlichen Katalysatoranteilen.

molarer Anteil Fe(III)*	$\Delta T_{\text{Reaktor}}$ [K]	ΔT_{Mantel} [K]	$t_{\alpha 99\%}$ [min]	RAMAN Umsatz [%]	GC Umsatz [%]	$P_{\text{max.}}$ [W kg ⁻¹]
$2.0 \cdot 10^{-4}$	+ 1.4	- 6.9	40.0	97.9	94.2	71.9
$3.0 \cdot 10^{-4}$	+ 2.0	- 7.9	33.4	98.6	97.2	100
$4.0 \cdot 10^{-4}$	+ 2.5	- 8.7	28.0	98.9	97.3	145
$6.0 \cdot 10^{-4}$	+ 3.2	- 11.7	19.3	98.1	97.9	169
$1.0 \cdot 10^{-3}$	+ 3.3	- 11.7	11.4	97.6	97.6	304

*bezüglich AsAc und TBHP

Hierbei bezeichnet $t_{\alpha 99\%}$ den Zeitpunkt, an dem 99% des auf den Gesamtumsatz normierten thermischen Umsatzes erreicht sind. Der Vergleich der mit Kalorimetrie sowie mit RAMAN-Spektroskopie ermittelten Umsatzverläufe zeigt eine Übereinstimmung der beiden Methoden (**Abb. 97**). Hinsichtlich des erreichten Gesamtumsatzes hat eine Variierung des Katalysatoranteils keinen signifikanten Einfluss. Die mittels RAMAN-Spektroskopie ($98.12\% \pm 0.694\%$) und Gaschromatographie ($96.84\% \pm 1.501\%$) ermittelten katalysatoranteilunabhängigen durchschnittlichen Gesamtumsätze stimmen innerhalb der Standardabweichung der Messwerte überein. Abschätzungen hinsichtlich der Einstellung der Fe(III)-Konzentration für kontinuierliche Prozesse sind mittels Auftragungen von $t_{\alpha 99\%}$ sowie P_{max} gegen den Katalysatoranteil möglich (**Abb. 98**). Demnach herrscht eine starke, exponentielle Abhängigkeit der Reaktionsdauer von der Katalysatorkonzentration (Gl. 6.4).

$$t_{\alpha 99\%}[\text{min}] = 54.87 \cdot e^{(-n_{\text{Fe(III)}}/3.989 \cdot 10^{-4})} + 6.941 \quad (6.4)$$

mit $n_{\text{Fe(III)}}$ = molarer Anteil des Katalysators bezüglich AsAc/TBHP.

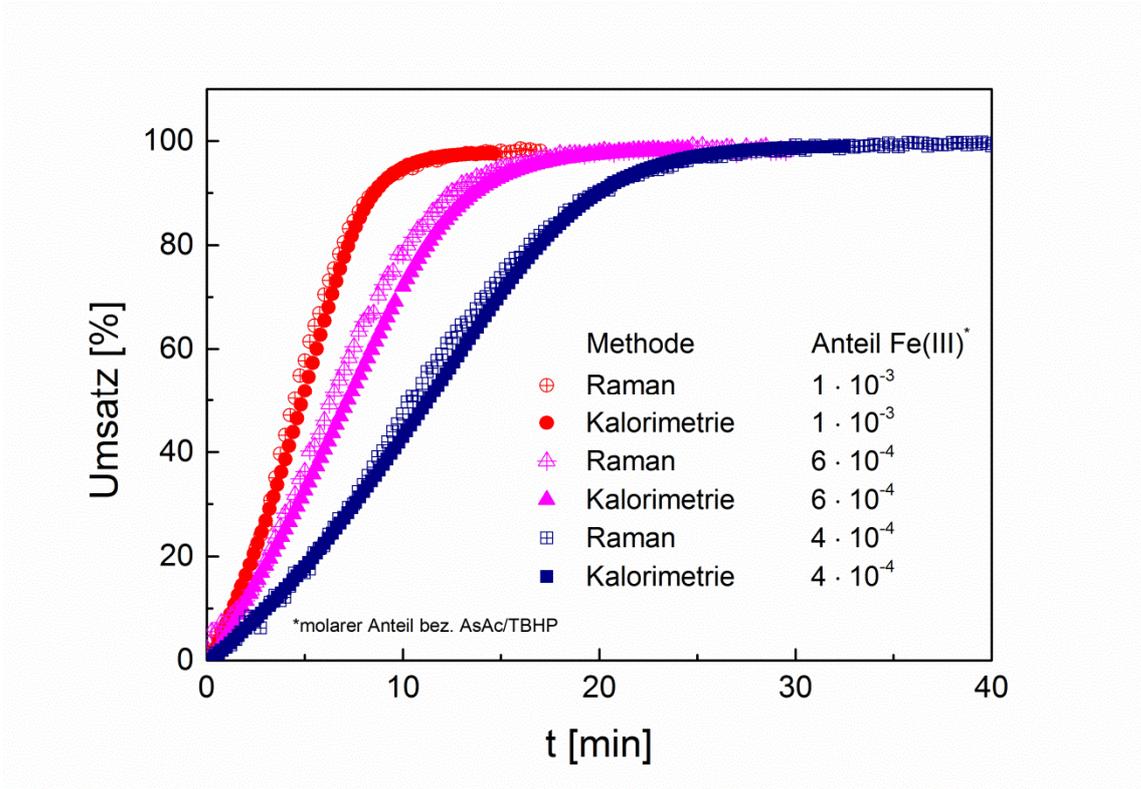


Abb. 97 Exemplarische Darstellung der mittels Kalorimetrie und RAMAN-Spektroskopie ermittelten Umsatzverläufe bei drei verschiedenen Einsatzverhältnissen Fe(III).

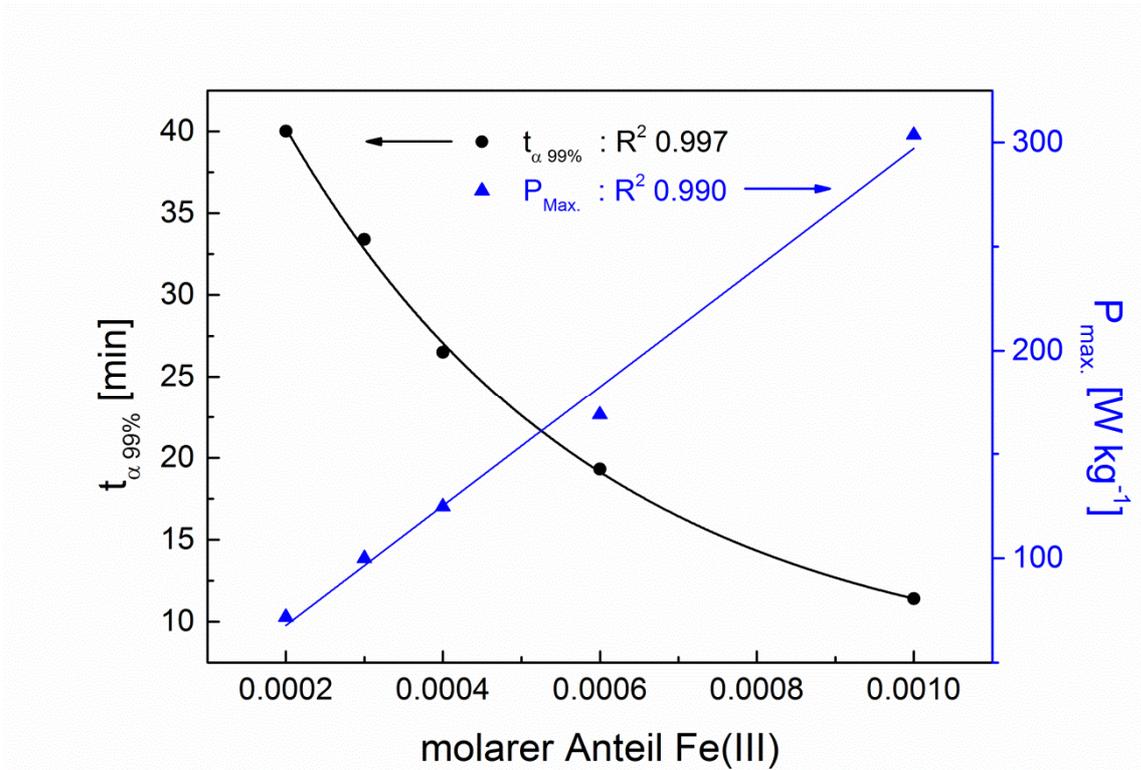


Abb. 98 Verlauf der maximalen Leistung des Systems, sowie des Erreichens von 99% des thermischen Umsatzes in Abhängigkeit des Fe(III)-Anteils.

Die maximale erbrachte Leistung des Systems steht in einem linearen Zusammenhang mit dem Katalysatoranteil (Gl. 6.5):

$$P_{\max.} [\text{W kg}^{-1}] = 10.55 + 2.867 \cdot 10^6 \cdot n_{\text{Fe(III)}} \quad (6.5)$$

Detaillierte Einblicke in den Prozessverlauf bietet die Auftragung der ersten Ableitung des thermischen Umsatzes gegen den Umsatz (**Abb. 99**).

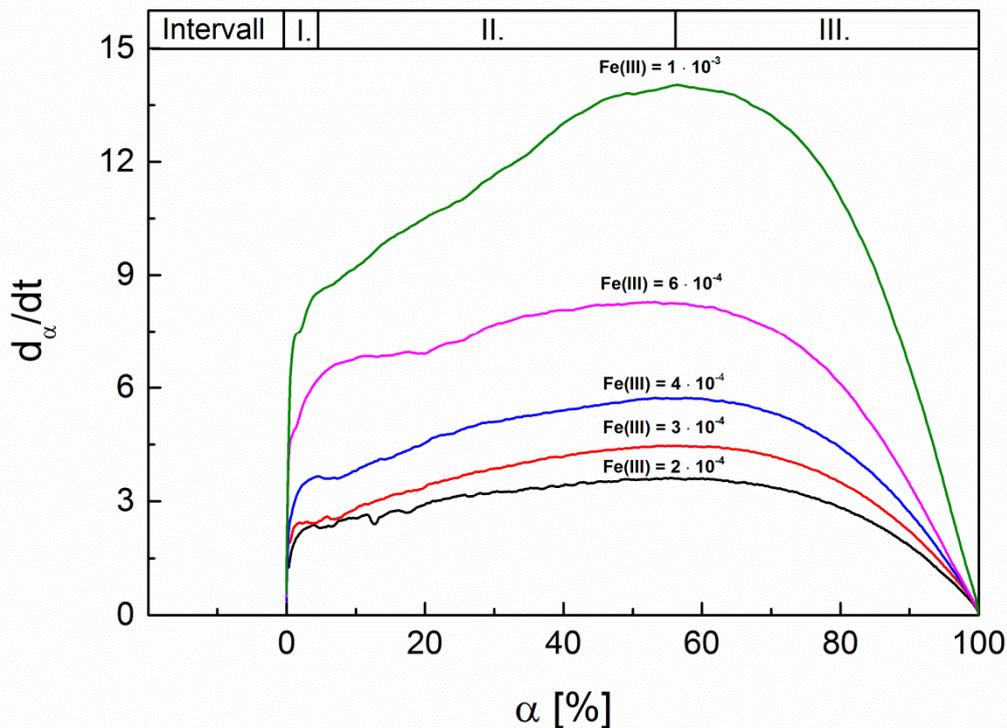


Abb. 99 Darstellung der Umsatzgeschwindigkeit (d_α/dt) in Abhängigkeit des Umsatzes bei verschiedenen molaren Anteilen Fe(III) bezüglich AsAc/TBHP (Reaktionen bei 70 °C).

Dabei folgen die Verläufe der betrachteten Reaktionen näherungsweise den nach HARKINS beschriebenen Phasen der Emulsionspolymerisation^[106], so dass eine Einteilung des Prozesses in die drei Phasen Partikelbildung (I), Partikelwachstum (II) und Monomerverarmung (III) möglich ist. Die geringen Standardabweichungen in der Darstellung der normierten, gemittelten Verläufe zeigt, dass der mechanistische Ablauf der Reaktion unabhängig vom Katalysatoranteil ist (**Abb. 100**).

Der Bereich des sehr schnellen Anstiegs der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt bis zu einem Umsatz von ca. 3.2% und kann als Ende der Partikelbildungsphase interpretiert werden. Es folgt eine Phase eines nahezu linearen Anstiegs der Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einem Umsatz von 56%. Nach NOMURA wird ein Eintreten in Intervall III für die PVA-stabilisierte

sowie Persulfat-initiierte Emulsionspolymerisation von VAc bereits bei Umsätzen von 20% beschrieben, was im Gegensatz zu den Ergebnissen in dieser Arbeit steht.^[12]

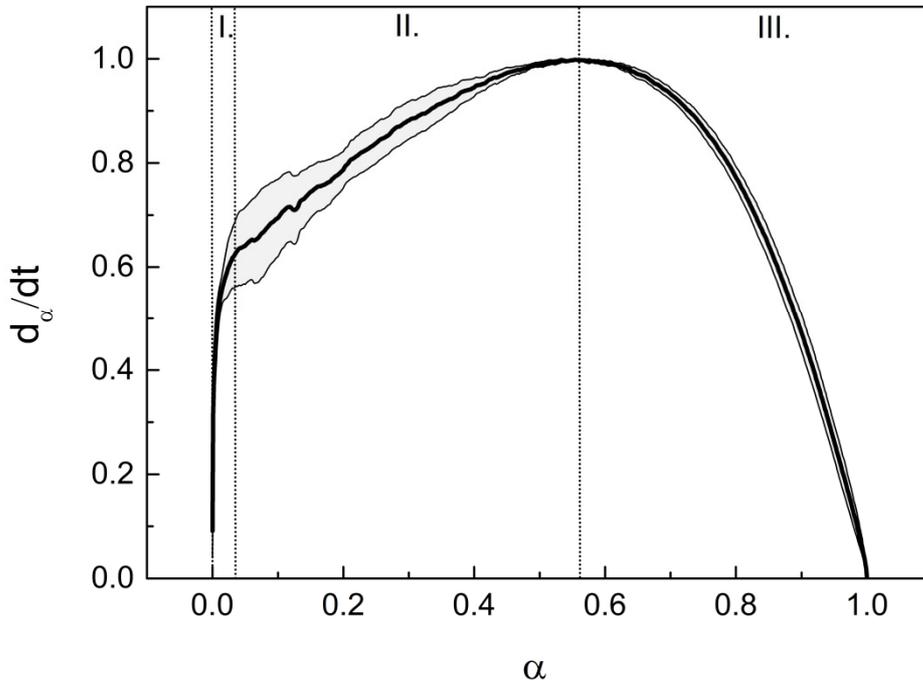


Abb. 100 Normierte und gemittelte Darstellung der in **Abb. 99** gezeigten Verläufe der Umsatzgeschwindigkeiten mit der Angabe der Standardabweichung des Mittelwertes.

Der Zeitpunkt von ca. 60% für das Erreichen des Maximums stimmt gut mit den Ergebnissen von MELCHIN für die VA-044-initiierte Copolymerisationen von VAc/Versa[®] 10 überein.^[15] MELCHIN erklärte den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeiten mit den vergleichsweise hohen Initiatorkonzentrationen im Bereich von 12 mmol L^{-1} , die mit denen in dieser Arbeit übereinstimmen. Nach MELCHIN wurde der Verlauf mit einer fortlaufenden Nukleierung bis zum Erreichen des Maximums interpretiert. In diesem Falle müsste sich dieses Verhalten in den Produkteigenschaften durch das Auftreten einer breiten Partikelgrößenverteilung wieder spiegeln. Aufgrund der limitierten Möglichkeiten multimodale Partikelgrößenverteilungen mittels DLS zu ermitteln erfolgte eine zusätzliche Untersuchung der Partikelgrößen mittels Scheibenzentrifuge. Die nach beiden Methoden ermittelten schmalen Verteilungen mit PDI-Werten von 1.22 - 1.30 (DLS) und 1.38 - 1.46 (Scheibenzentrifuge) (**Tab. 54**), bieten einen Hinweis darauf, dass eine fortlaufende Nukleierung während des Prozesses nicht stattfindet.

Wird in Phase II von einer konstanten Monomerkonzentration M_p in den Partikeln und einer konstanten Teilchenzahl N_p ausgegangen, ist die Polymerisationsgeschwindigkeit R_p einzig abhängig von der Zahl der Radikale in den Partikeln \bar{n} (Gl. 6.6).^[14]

Tab. 54 Mit verschiedenen Methoden bestimmte mittlere Partikelgrößen..

molarer Anteil Fe(III)*	Number Mean DLS [nm]	PDI DLS	Number Mean Zentrifuge [nm]	PDI Zentrifuge
$2.0 \cdot 10^{-4}$	147	1.22	-	-
$3.0 \cdot 10^{-4}$	161	1.29	130	1.42
$4.0 \cdot 10^{-4}$	161	1.30	117	1.42
$6.0 \cdot 10^{-4}$	155	1.27	113	1.38
$1.0 \cdot 10^{-3}$	157	1.29	128	1.46

*bezogen auf AsAc und TBHP

$$R_p = -\frac{d[M_p]}{dt} = k_p [M_p] \frac{\bar{n}N_p}{N_A} \quad (6.6)$$

Ein Grund für den weiteren Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeiten nach Beendigung der Partikelbildungsphase kann daher in der hohen Sensibilität der schnell radikalbildenden Redoxinitiatoren bezüglich der Reaktortemperatur liegen: So haben insbesondere bei höheren Fe(III)-Anteilen bereits geringe Änderungen der Reaktortemperaturen einen vergleichsweise großen Einfluss auf die Radikalbildungsrate. Gestützt wird diese These durch die Beobachtung, dass der absolute Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit einer Erhöhung des Fe(III)-Anteils deutlicher ausgeprägt ist (**Abb. 99**).

Neben der Partikelgrößenverteilung wurde auch der Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die Molmassenverteilung ermittelt. In diesem Zusammenhang sind die Auswirkungen von Propfcopolymerisationsreaktionen zwischen Polyvinylacetat (PVAc) und dem Emulgator Polyvinylalkohol sowie des Verzweigungsgrades von PVAc auf die Löslichkeit der Produktlatices zu bedenken. Nach BUDHLALL *et. al.* resultiert die PVA-stabilisierte Emulsionspolymerisation von Vinylacetat in unterschiedlichem Polymerspezies (PVAc-PVA-Propfcopolymer, verzweigtes PVAc und lineares PVAc), von denen nur lineares PVAc in gängigen Lösungsmitteln löslich ist.^[107] Im Rahmen dieser Arbeit wurde der lösliche Anteil der Produktlatices untersucht. Sowohl die zahlenmittlere Molmasse als auch der PDI stimmen trotz der hohen Unterschiede der Reaktionszeiten bei den verschiedenen Experimenten überein (**Abb. 101**). Zusammengefasst zeigen die Ergebnisse der verschiedenen analytischen Methoden, dass sowohl der Polymerisationsverlauf als auch die untersuchten Produkteigenschaften unabhängig von der Menge des eingesetzten Katalysators sind. Somit stellt die Variierung des Katalysatoranteils bei einer konstanten Starttemperatur von 70 °C eine Möglichkeit dar,

die Reaktionsgeschwindigkeit frei einzustellen, ohne dabei die genannten Eigenschaften der Polymere und den Polymerisationsverlauf zu beeinflussen.

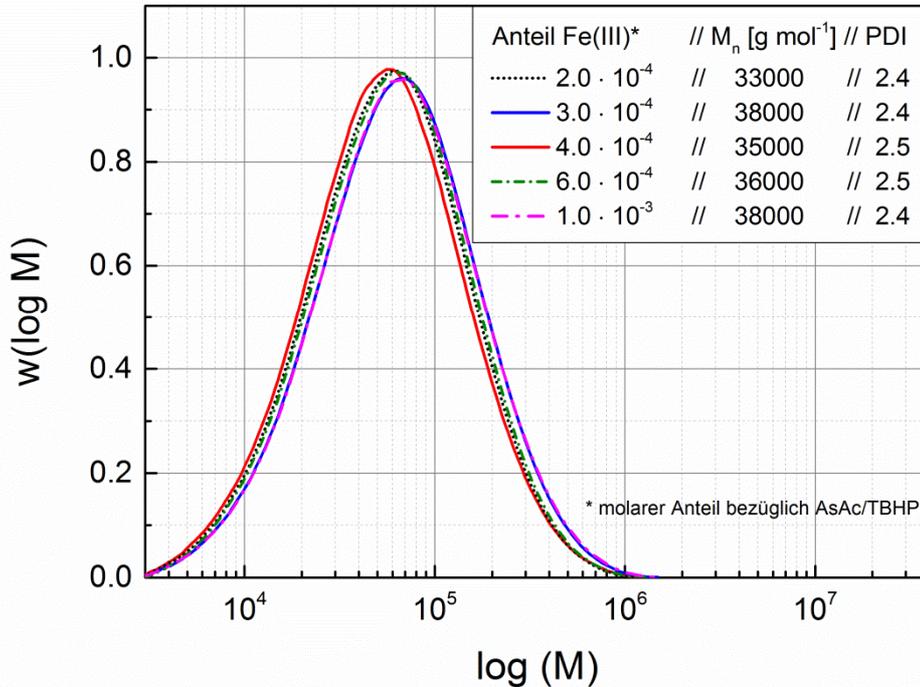


Abb. 101 Molmassenverteilungen des löslichen PVAc-Anteils der Experimente bei 70 °C unter Variierung des Fe(III)-Anteils.

6.5.2. Einfluss der Katalysatorkonzentration, 30 ° C, isotherme Bedingungen

Die Variierung der Katalysatorkonzentration erfolgte bei drei verschiedenen molaren Anteilen der Fe(III)-Komponente im Bereich von $3.0 \cdot 10^{-3}$ - $3.0 \cdot 10^{-2}$ bezüglich AsAc und TBHP. Nach Zugabe der Initiatorbestandteile wurde keine Inhibitionszeit festgestellt. Die Kenngrößen der Reaktionen sind in **Tab. 55** zusammengefasst.

Tab. 55 Verschiedene Kenngrößen AsAc/Fe(III)/TBHP-initiiertes Copolymerisations von VAc/Versa[®] 10 bei 30 °C und unterschiedlichen Anteilen des Katalysators.

molarer Anteil Fe(III)*	$\Delta T_{\text{Reaktor}}$ [K]	ΔT_{Mantel} [K]	$t_{\alpha 99\%}$ [min]	RAMAN Umsatz [%]	GC Umsatz [%]	$P_{\text{max.}}$ [W kg ⁻¹]
-------------------------	---------------------------------	--------------------------------	-------------------------	------------------	---------------	---

$3.0 \cdot 10^{-3}$	3.41	11.9	35.5	98.0	95.8	167
$6.0 \cdot 10^{-3}$	11.0	16.8	15.1	95.9	94.1	412
$3.0 \cdot 10^{-2}$	29.7	16.4	4.0	91.7	95.6	1621

*bezüglich AsAc/TBHP

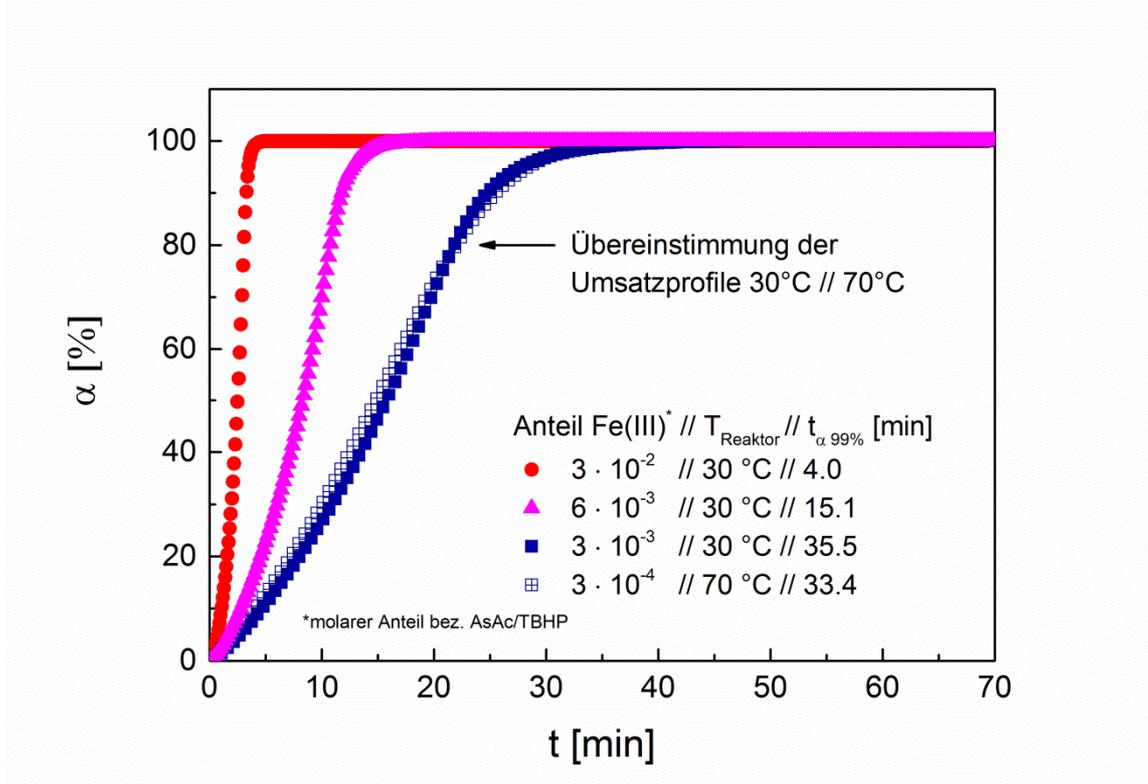


Abb. 102 Auf 100% normierte Umsatzverläufe der Experimente bei 30 °C bei verschiedenen Katalysatoranteilen im Vergleich mit einem Durchlauf bei 70 °C.

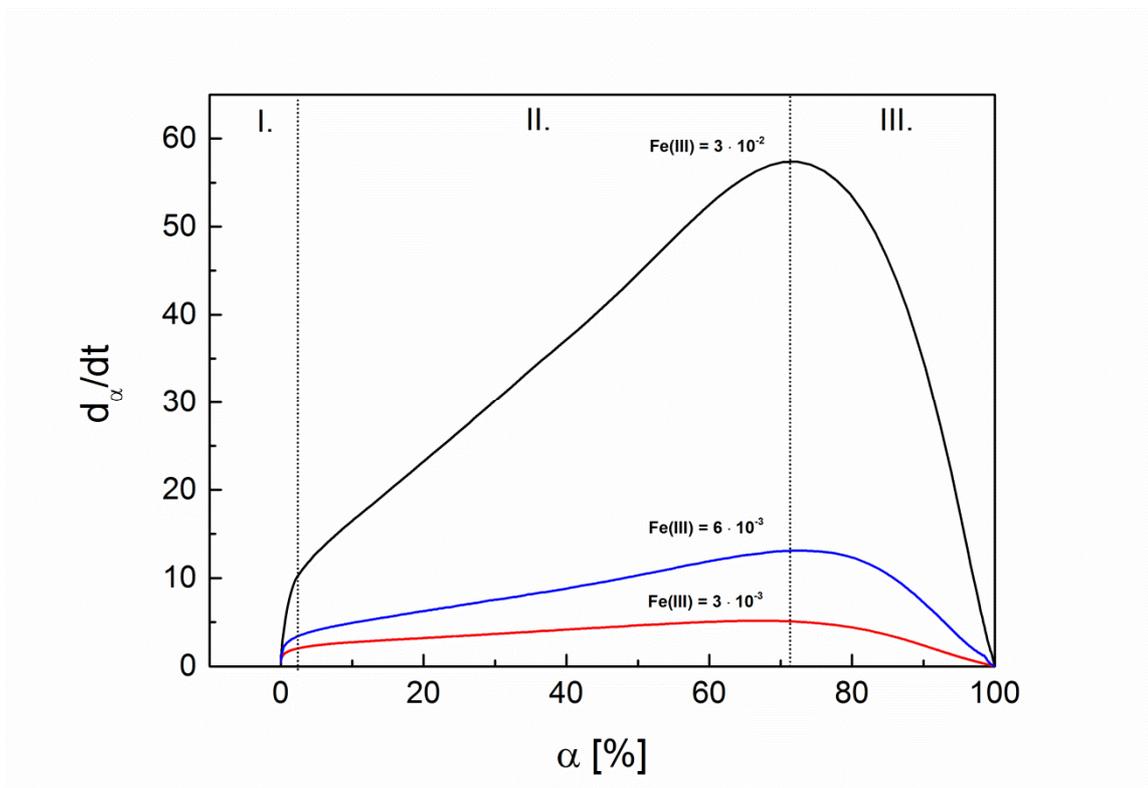


Abb. 103 Darstellung der Umsatzgeschwindigkeit (d_α/dt) in Abhängigkeit des Umsatzes bei verschiedenen molaren Anteilen Fe(III) bezüglich AsAc/TBHP (Reaktionen bei 30 °C).

Abweichungen des RAMAN-spektroskopisch ermittelten Umsatzes bei dem Durchlauf mit dem höchsten Einsatzverhältnis von Fe(III) kommen vermutlich aufgrund leichter Belagsbildung auf dem Sondenkopf zustande und werden durch die die mittels GC ermittelten Ergebnisse nicht bestätigt. Sowohl der mit RAMAN-Spektroskopie ermittelte mittlere Gesamtumsatz ($95.2\% \pm 3.208\%$), als auch der mittels GC bestimmte mittlere Gesamtumsatz ($95.2\% \pm 0.929\%$) stimmt mit denen bei höheren Temperaturen (70 °C) erzielten Umsätzen überein.

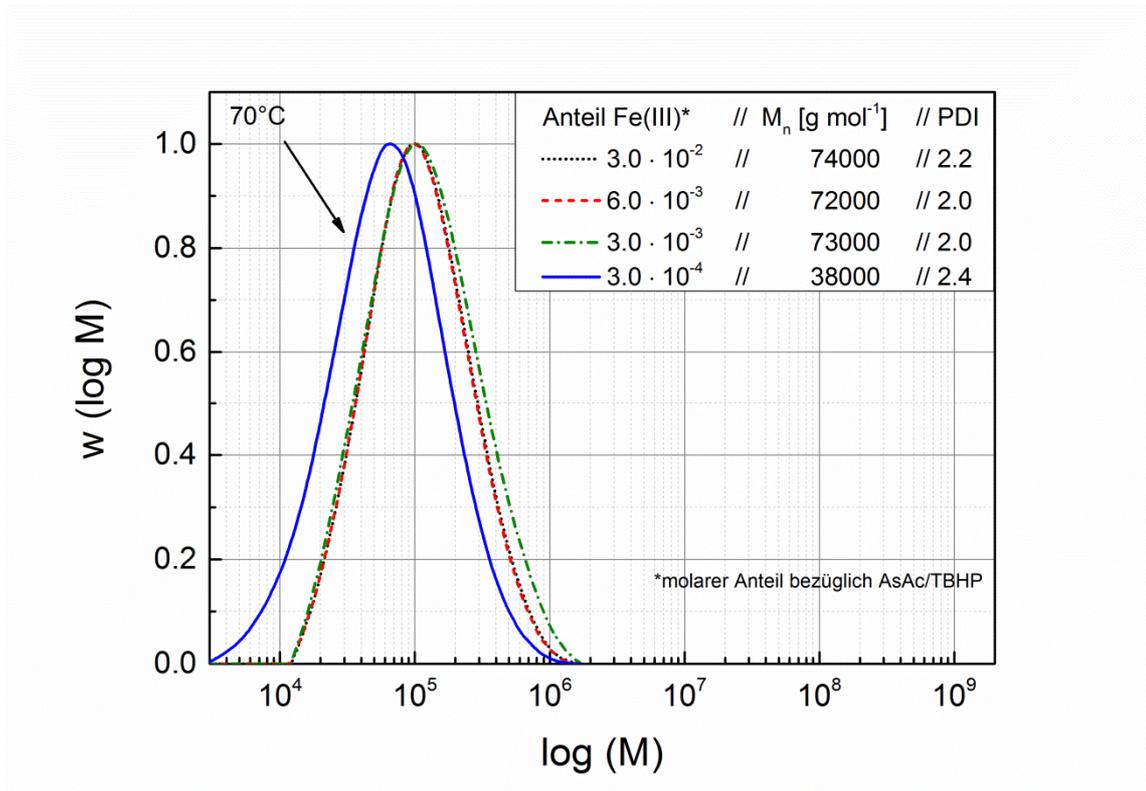
Ein Vergleich der Umsatzprofile bei verschiedenen Temperaturen zeigt, dass bei einer Erhöhung des molaren Fe(III)-Anteils bezüglich AsAc und TBHP um den Faktor 10 von $3.0 \cdot 10^{-4}$ auf $3.0 \cdot 10^{-3}$ nahezu identische Umsatzverläufe bei einem Temperaturunterschied von 40 °C erhalten werden (**Abb. 102**). Aus der Auftragung der ersten Ableitung des thermischen Umsatzes gegen die Zeit (**Abb. 103**) wird deutlich, dass die Verläufe der Umsatzgeschwindigkeiten im Vergleich zu den Reaktionen bei 70 °C geringe Unterschiede aufweisen: Die Übergang von Intervall I zu II verschiebt sich leicht um 0.5% hin zu kleineren Umsätzen von 2.7% , während der Übergang von Intervall II auf Intervall III um 11% zu höheren Umsätzen von 71% verschoben ist, wobei die Umsatzpunkte der Intervallübergänge abermals unabhängig vom Fe(III)-Anteil sind. In Übereinstimmung mit den Experimenten bei 70 °C ist außerdem während Intervall II ein weiterer Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten. Dieser ist im Bereich von $\alpha = 4.5 - 65\%$ streng linear ($R^2 = 0.997 - 0.999$), wobei die Höhe der Steigung des Anstiegs ebenfalls streng linear ($R^2 = 0.999$) mit dem Fe(III)-Anteil variiert.

Die Betrachtung der mittleren Partikelgrößen (**Tab. 56**) und Molmassenverteilungen (**Abb. 104**) macht deutlich, dass die genannten Polymereigenschaften innerhalb des betrachteten Temperaturregimes in Übereinstimmung mit den Experimenten bei 70 °C unabhängig von der Menge des eingesetzten Katalysatoranteils sind und dass kein Einfluss der Temperatur auf die Partikelgröße vorliegt. Die Molmassenverteilung zeigt einen nahezu verdoppelten Wert der zahlenmittleren Molmasse beim Absenken der Temperatur von 70 °C auf 30 °C . Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit kinetischen Betrachtungen zur Emulsionscopolymerisation von VAc/Versa[®] 10 nach URRETABIZKAIA *et al.*, wonach höhere Molmassen bei niedrigen Prozesstemperaturen erreicht werden.^[108]

Tab. 56 Mittels DLS ermittelte Partikelgrößenverteilungen der Experimente bei 30 °C.

molarer Anteil Fe(III)*	Number Mean DLS [nm]	PDI DLS
$3.0 \cdot 10^{-3}$	167	1.29
$6.0 \cdot 10^{-3}$	166	1.10
$3.0 \cdot 10^{-2}$	158	1.23

*bezüglich AsAc und TBHP

**Abb. 104** Molmassenverteilungen des löslichen PVAc-Anteils der Experimente bei 30 °C unter Variierung des Fe(III)-Anteils im Vergleich mit einer Molmassenverteilung, die bei 70 °C erhalten wurde.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Variierung des Katalysatoranteils ein Mittel darstellt, um hohe Umsätze in einem Temperaturbereich von 30 - 70 °C bei variabel einstellbaren Polymerisationsraten zu erhalten. Hierbei ist eine direkte Übertragung von Umsatzprofilen bei der Herabsetzung der Prozesstemperatur von 70 °C auf 30 °C trotz des hohen Temperaturunterschiedes möglich. Innerhalb eines Temperaturregimes ist die Molmassenverteilung des löslichen PVAc-Anteils unabhängig vom Fe(III)-Anteil, bzw. der Polymerisationsgeschwindigkeit.

6.5.3. Einfluss der Katalysatorkonzentration , 10 °C, isoperibole Bedingungen

Die Variierung der Katalysatorkonzentration erfolgte bei fünf verschiedenen molaren Anteilen Fe(III) im Bereich von $3.0 \cdot 10^{-3}$ - $3.0 \cdot 10^{-2}$ bezüglich AsAc und TBHP (Abb. 105).

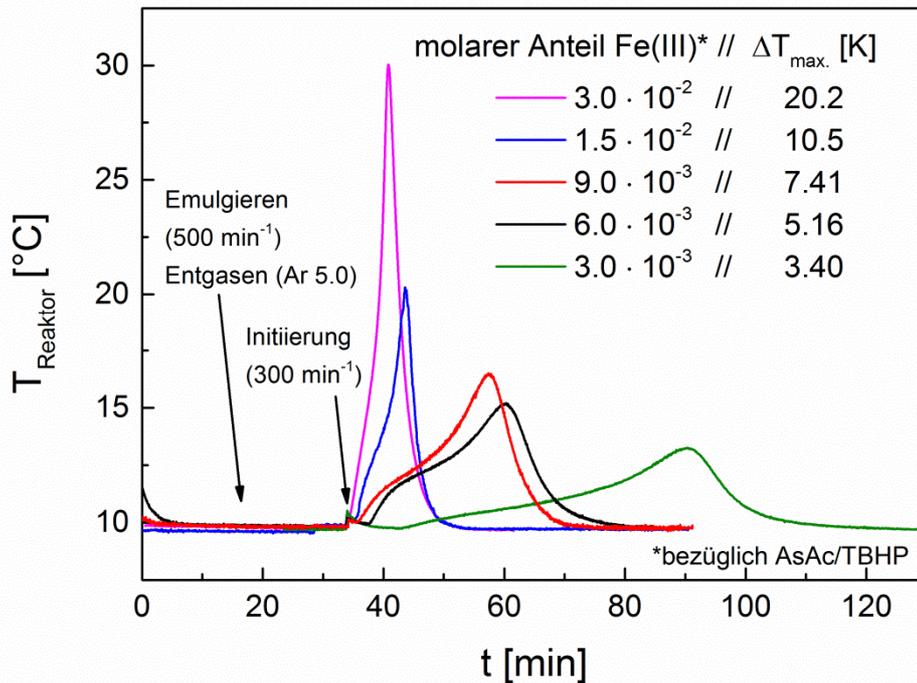


Abb. 105 Verläufe der Temperatur des Reaktorinhaltes bei Experimenten mit 10 °C Manteltemperatur.

Die Umsatzbestimmung bei diesen Experimenten erfolgte ausschließlich mittels RAMAN-Spektroskopie. Die Kenngrößen der Reaktionen sind in Tab. 57 zusammengefasst.

Tab. 57 Verschiedene Kenngrößen TBHP-initiiertes Copolymerisationen von VAc/Versa[®] 10 bei 10 °C und unterschiedlichen Anteilen des Katalysators .

molarer Anteil Fe(III)*	$\Delta T_{\text{Reaktor}}$ [K]	$t_{99\%}$ [min]	RAMAN Umsatz [%]
$3.0 \cdot 10^{-3}$	3.40	83.9	96.9
$6.0 \cdot 10^{-3}$	5.16	31.7	93.6
$9.0 \cdot 10^{-3}$	7.41	26.5	93.2
$1.5 \cdot 10^{-2}$	10.5	16.5	91.2
$3.0 \cdot 10^{-2}$	20.2	9.95	89.2

*bezüglich AsAc und TBHP

Im Gegensatz zu den Experimenten bei höheren Temperaturen lässt sich ein Trend hin zu leicht höheren Gesamtumsätzen bei niedrigeren Katalysatorkonzentrationen feststellen. Die Abhängigkeiten der Polymerisationsdauer und Temperaturerhöhung vom Fe(III)-Anteil folgen analog zu den bei 70 °C ermittelten Zusammenhängen einem linearen, bzw. exponentiellen Zusammenhang (Abb. 106).

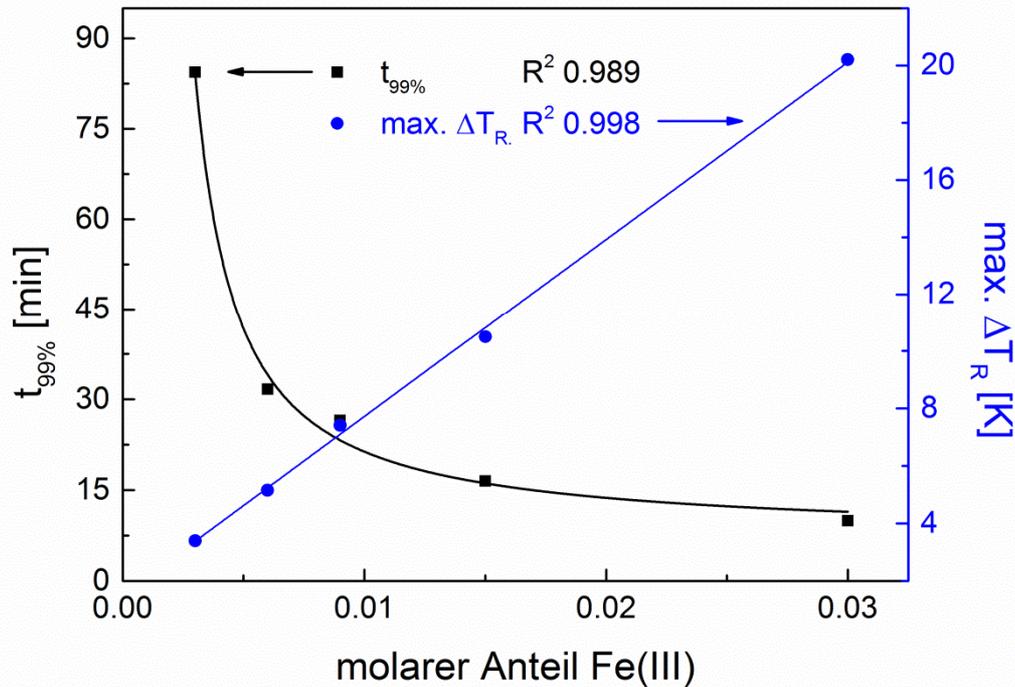


Abb. 106 Verlauf der maximalen Temperaturerhöhung im Reaktor und des Erreichens von 99% des normierten RAMAN-Umsatzes in Abhängigkeit des Fe(III)-Anteils bei 10 °C Manteltemperatur..

In Anlehnung an die vorherigen Abschnitte, beschreibt die Angabe des Zeitpunkts $t_{99\%}$ die Zeit, nach der 99% der normierten RAMAN-Umsätze erreicht wurden. Die Abhängigkeit der Reaktionsdauer von der Katalysatorkonzentration lautet:

$$t_{99\%}[\text{min}] = 6.697 \pm 4.288 \cdot n(\text{Fe(III)})^{(-3.096 \cdot 10^{-2} \cdot n_{\text{Fe(III)}}^{(-0.455 \pm 0.245)})} \quad (6.7)$$

mit $n_{\text{Fe(III)}}$ = molarer Anteil des Katalysators bez. AsAc/TBHP

Die maximale Temperaturerhöhung des Reaktorinhaltes steht in einem linearen Zusammenhang mit dem Katalysatoranteil (Gl. 6.8):

$$\max. \Delta T_R [\text{K}] = 1.526 \pm 0.197 + 619.7 \pm 12.42 \cdot n_{\text{Fe(III)}} \quad (6.8)$$

mit $\max. \Delta T_R$ = maximale Temperaturerhöhung im Reaktor.

Die Einstellung gleicher Gesamtreaktionsgeschwindigkeiten bei 10 °C (isoperibole Bedingungen) und 70 °C (isotherme Bedingungen) ist mit Erhöhungen des Fe(III)-Anteils um den Faktor 20 - 30 möglich (Abb. 107).

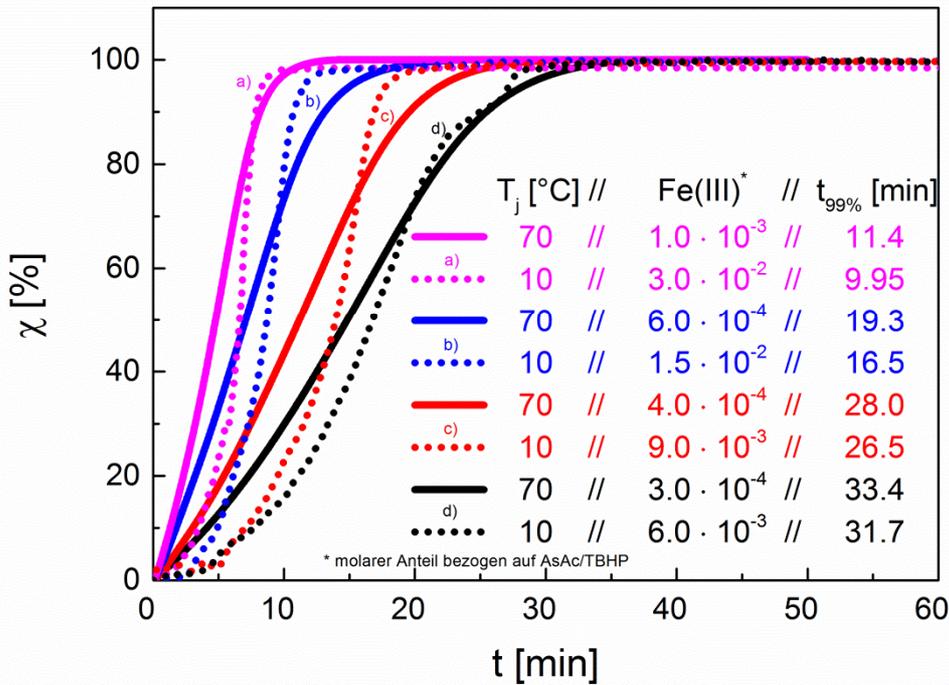


Abb. 107 Normierte Verläufe der RAMAN-Umsätze von Reaktionen bei 10 °C Manteltemperatur (gepunktet, isoperibole Bedingungen) im Vergleich zu Verläufen mit vergleichbareren Reaktionsgeschwindigkeiten bei 70 °C Reaktorinnentemperatur (durchgezogene Linien, isotherme Bedingungen).

Die bei den verschiedenen Prozesstemperaturen erhaltenen Umsatzprofile weisen Unterschiede auf. Die Reaktionen bei niedrigen Temperaturen beginnen langsamer, gefolgt von einer starken Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeiten. Dieses Verhalten ist mit den unterschiedlichen Betriebsmodi und Katalysatoranteilen zu begründen, unter denen die verglichenen Verläufe erhalten wurden. Die Reaktionen bei 10 °C wurden mit einem vergleichsweise hohen Fe(III)-Anteil und daher stärker temperatursensiblen Redoxinitiatoren durchgeführt. Daher führt die unter isoperibolen Bedingungen vergleichsweise höhere Temperaturerhöhung des Reaktorinhalts im Verlauf der Reaktion zu einer noch stärkeren Erhöhung der Radikalerzeugungsrate und somit auch der Polymerisationsgeschwindigkeiten.

Eine exaktere Diskussion der Polymerisationsverläufe bei 10 °C erfolgt anhand der Auftragung der ersten Ableitung des normierten RAMAN-Umsatzes gegen den Umsatz (Abb. 108). Zunächst kommt es direkt nach der Zugabe des Initiators zu einem starken Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit bis zu einem Umsatz von 3.5%. Nach einem kurzen Erliegen des

Anstiegs im Umsatzbereich von 3.5 - 7.0% erfolgt eine weitere Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit bis zu einem Maximum bei einem Umsatz von 67%, wonach das System in die Monomerverarmungsphase übergeht. Ein linearer Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit wie für die Reaktionen bei 30 °C beschrieben (Abschn. 6.5.2) findet dabei erst ab einem Umsatz von 25% statt.

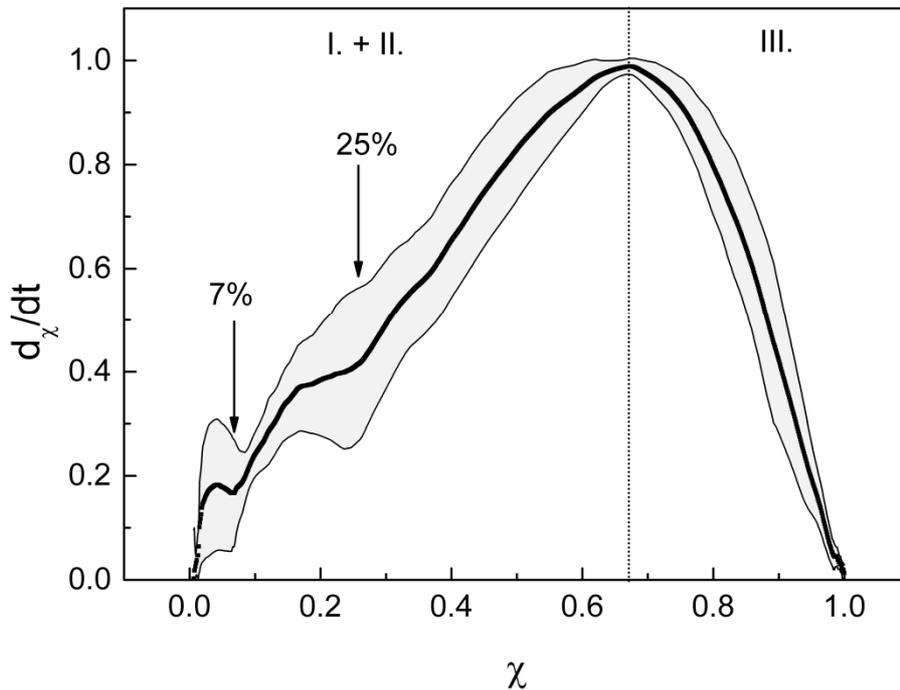


Abb. 108 Darstellung der gemittelten, normierten Umsatzgeschwindigkeiten ($d\chi/dt$) bei verschiedenen molaren Anteilen Fe(III) bezüglich AsAc/TBHP (Reaktionen bei 10 °C Manteltemperatur).

Hinsichtlich der finalen Partikelgröße liegt kein eindeutiger Zusammenhang im Bezug auf den Katalysatoranteil vor (**Tab. 58**).

Tab. 58 Mittels DLS ermittelte Partikelgrößenverteilungen der Experimente bei 10 °C.

molarer Anteil Fe(III)*	Number Mean DLS [nm]	PDI DLS
$3.0 \cdot 10^{-3}$	119	1.25
$6.0 \cdot 10^{-3}$	149	1.17
$9.0 \cdot 10^{-3}$	141	1.18
$1.5 \cdot 10^{-2}$	126	1.19
$3.0 \cdot 10^{-2}$	164	1.20

*bezüglich AsAc und TBHP

Auffällig ist, dass die größten Partikel bei der höchsten Katalysatorkonzentration, und die kleinsten Partikel bei einem Unterschied von ± 45 nm beim niedrigsten Katalysatoranteil erhalten werden. Für eindeutigeren Betrachtungen sind Reproduzierbarkeitsversuche notwendig.

Bezüglich der zahlenmittleren Molmasse liegen bei Variierung der Katalysatoranteile keine Unterschiede vor (**Abb. 109**). Der Bereich von 56000 ± 1000 g mol⁻¹ liegt im Mittel ca. 23% unterhalb der bei 30 °C erhaltenen Werte, bei leicht höheren Polydispersitätsindizes. Des Weiteren lässt sich ein Trend zu höheren PDI-Werten bei steigendem Katalysatoranteil feststellen.

Hinsichtlich des gewöhnlich beobachteten temperaturabhängigen Trends der Molmassenverteilung wären höhere Molmassen zu erwarten gewesen. Weitere Interpretationen der Ergebnisse wären auf der Grundlage von Reaktionsverfolgungen mittels Probennahmen während der Polymerisationen sowie der Fraktionierung und anschließenden Charakterisierung unterschiedlicher PVAc-Spezies möglich.

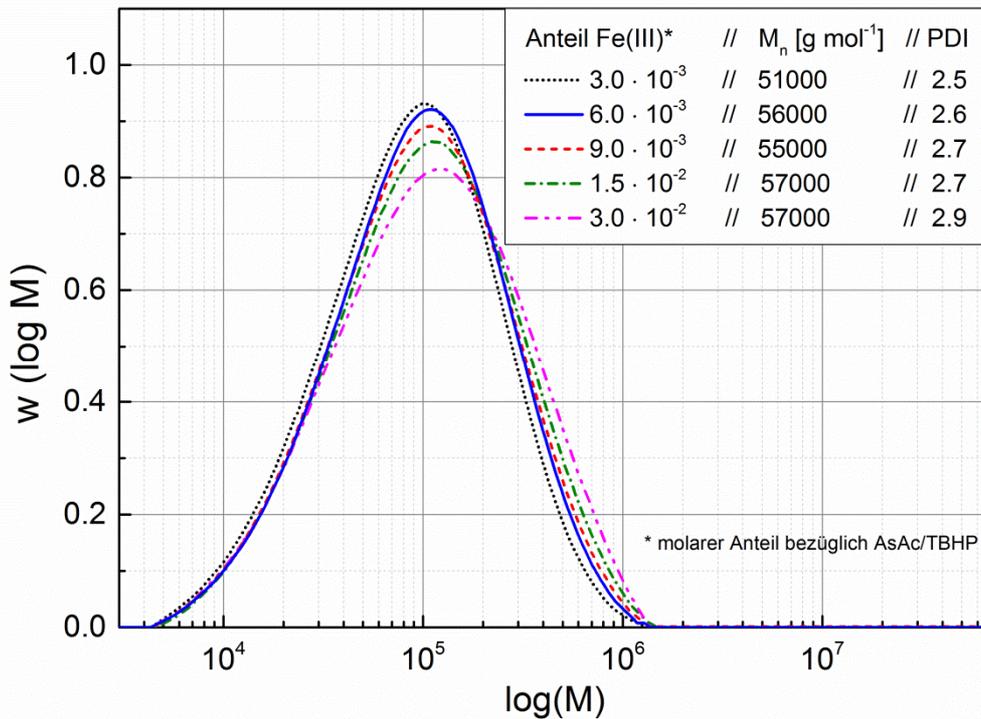


Abb. 109 Molmassenverteilungen des löslichen PVAc-Anteils: Experimente bei 10 °C unter Variierung des Fe(III)-Anteils bezüglich AsAc und TBHP.

6.5.4. Polymerisation bei -1.5 °C, isoperibole Bedingungen

Die Effekte einer weiteren Herabsenkung der Temperatur wurden nahe des Gefrierpunktes der Emulsion unter isoperibolen Bedingungen bei einer Manteltemperatur von -1.5 °C und einem molaren Einsatzverhältnis des Katalysators von $3.0 \cdot 10^{-2}$ bezüglich AsAc/TBHP untersucht. Das Erreichen des normierten Umsatzes von 99% verzögert sich im direkten Vergleich zum Experiment bei 10 °C und identischen Rezepturen um den Faktor 2.8 (Abb. 110). Weitere Prozessdaten und Eigenschaften der finalen Latices sind in (Tab. 59) gegenübergestellt.

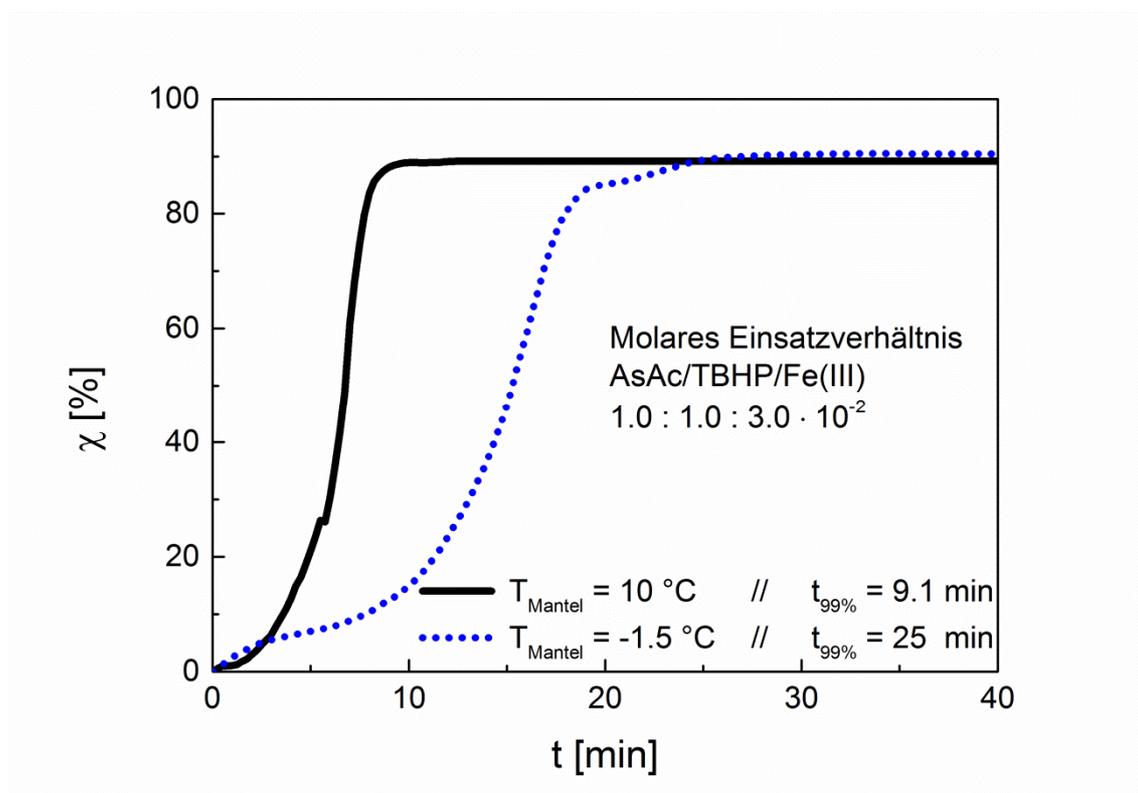


Abb. 110 Vergleich der Umsatzverläufe bei niedrigen Temperaturen sowie identischen Rezepturen.

Bei entsprechender Einstellung des Redoxinitiators können demnach Umsätze von ca. 90% bei moderaten Reaktionszeiten von unter 30 min. auch bei Temperaturen von -1.5 °C erreicht werden.

Tab. 59 Kenngrößen TBHP-initiiertter Copolymerisationen von VAc/Versa[®] 10 bei niedrigen Temperaturen und identischen Rezepturen.

T_{Mantel} [°C]	$\Delta T_{\text{Reaktor}}$ [K]	$t_{99\%}$ [min]	RAMAN- Umsatz [%]	N_M [nm]	PDI DLS	M_n [g mol ⁻¹]	PDI GPC
10	20.2	9.1	89.2	164	1.20	57000	2.9
-1.5	5.16	25	90.5	133	1.17	56000	2.8

Darüber hinaus hat ein weiteres Herabsenken der Temperatur keinen Effekt auf die Molmassenverteilung und den finalen Umsatz. Die Partikelgröße liegt innerhalb des Bereiches der bei $T_{\text{Mantel}} = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erzeugten Partikelgrößen (siehe **Tab. 58**). Die hohe Übereinstimmung der Produkteigenschaften deutet darauf hin, dass die weitere Herabsenkung der Temperatur unter $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ keine signifikanten Änderungen im Mechanismus des Polymerisationsverlaufes zur Folge hat.

6.5.5. Variierung der Peroxidkomponente: NaPS-initiierte Polymerisation

Die Einflüsse der Variation der Peroxidkomponente auf die Polymerisationskinetik und Produkteigenschaften wurden für AsAc/NaPS/Fe(III) initiierte Emulsionscopolymerisationen von VAc/Versa[®] 10 bei einem Monomeranteil-Massenanteil von 20% sowie in drei Temperaturbereichen untersucht. Sowohl die Rezepturen als auch das experimentelle Vorgehen waren (bis auf das eingesetzte Peroxid) identisch zu den in Abschn. 6.2 - 6.5.4 beschriebenen Untersuchungen. Bei allen Experimenten wurden äquimolare Anteile der Komponenten AsAc und NaPS eingesetzt.

Ein direkter Vergleich NaPS und TBHP-basierter Redoxinitiatoren wurde bei 70 °C sowie einem molaren Katalysatoranteil bezüglich AsAc von $2.0 \cdot 10^{-4}$ vorgenommen. Dabei kommt es im NaPS-basierten System direkt nach der Zugabe der Initiatorbestandteile zu einer extrem schnellen Reaktion mit einer Halbwertszeit von ca. 0.6 Minuten (**Abb. 111**).

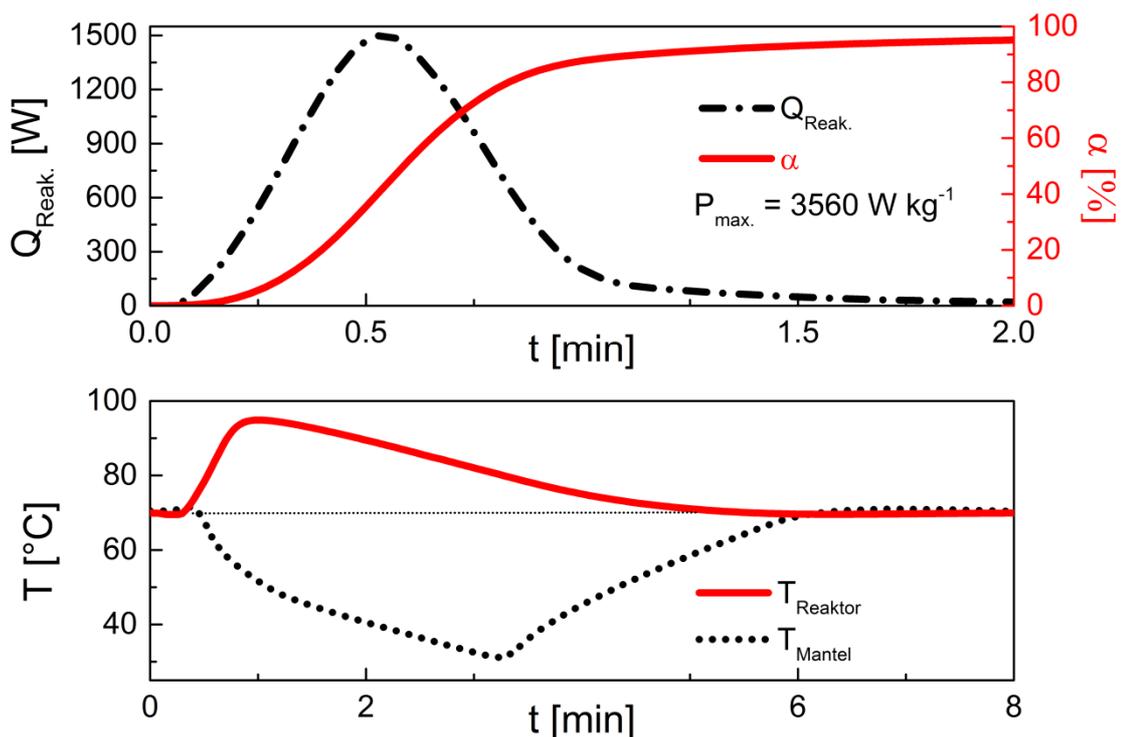


Abb. 111 Temperaturverläufe sowie Ermittlung des thermischen Umsatzes einer Emulsionscopolymerisation von VAc/Versa[®] 10 bei einem Monomeranteil-Massenanteil von 20% und NaPS als Peroxidkomponente.

Eine Gegenüberstellung der thermischen Kenndaten der Reaktionen mit unterschiedlichen Peroxiden ist in **Tab. 60** dargestellt. Demnach geschieht das Erreichen von 50% des Gesamtumsatzes in der NaPS-initiierten Reaktion um den Faktor 28 schneller als beim Einsatz des TBHP-basierten Systems, bei einer um den Faktor 50 gesteigerten Maximalleistung pro kg

Reaktionsmasse. In sicherheitstechnischer Hinsicht unterstreicht das dargestellte Experiment die Relevanz der exakten Kenntnis zu Reaktionsmechanismen und Initiierungsraten der Redoxinitiatoren.

Tab. 60 Thermische Daten zweier Versuche mit identischen Rezepturen und unterschiedlichem Peroxiden im Redoxinitiator.

Initiator	$\Delta T_{\text{Reaktor}}$ [K]	ΔT_{Mantel} [K]	$t_{1/2}$ [min]	$P_{\text{max.}}$ [W kg ⁻¹]
TBHP	1.4	6.9	17	71.9
NaPS	25	39	0.6	3560

Aufgrund der hohen Exothermie sowie Geschwindigkeit der Reaktion ist die Zweckmäßigkeit der Durchführung weiterer Untersuchungen bei deutlich niedrigeren Temperaturen ersichtlich. Die Einflüsse einer Variation des Katalysatoranteils wurden daher weitergehend bei einer Prozesstemperatur von 30 °C ermittelt.

Eine Übersicht über die Umsatzverläufe bietet **Abb. 112**, weitere Kenngrößen der Reaktionen sind in **Tab. 61** zusammengefasst. Bereits bei geringen molaren Katalysatoranteilen von 10^{-4} - 10^{-5} bezüglich AsAc/TBHP werden schnelle Reaktionen mit Halbwertzeiten von einer bis vier Minuten erhalten. Dabei wird jeweils die minimale, prozesstechnisch erreichbare Kühltemperatur des Mantelfluids von 13 °C erreicht. Darüber hinaus erfolgt auch ohne Fe(III)-Zugabe eine schnelle Polymerisation mit einer Halbwertzeit von 5.6 Minuten. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den UV-VIS-spektroskopischen Ergebnissen zum AsAc-Zerfall, nach denen eine nennenswerte Zerfallsreaktion auch in Abwesenheit von Eisenionen bei moderaten Temperaturen ermittelt wurde (Abschn. 5.2.8). Direkte Reaktionen von AsAc mit dem Persulfat, beispielsweise die Bildung eines AsAc-Persulfat-Komplexes oder weitere in Abschn. 5.2.10 beschriebenen Mechanismen spielen bei der Initiierung demnach eine Rolle. Die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls von NaPS sollte bei der gewählten Prozesstemperatur hingegen vernachlässigbar gering sein (Abschn. 5.2.10, **Tab. 25**). Bereits die Zugabe geringer Anteile des Eisenkatalysators hat eine deutliche Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit zur Folge. Demnach geht der beschleunigte AsAc-Abbau des Persulfat-basierten Systems (Abschn. 5.2.9, **Abb. 55**) bei Erhöhungen des Eisenionenanteils mit einer erhöhten Radikalerzeugung einher.

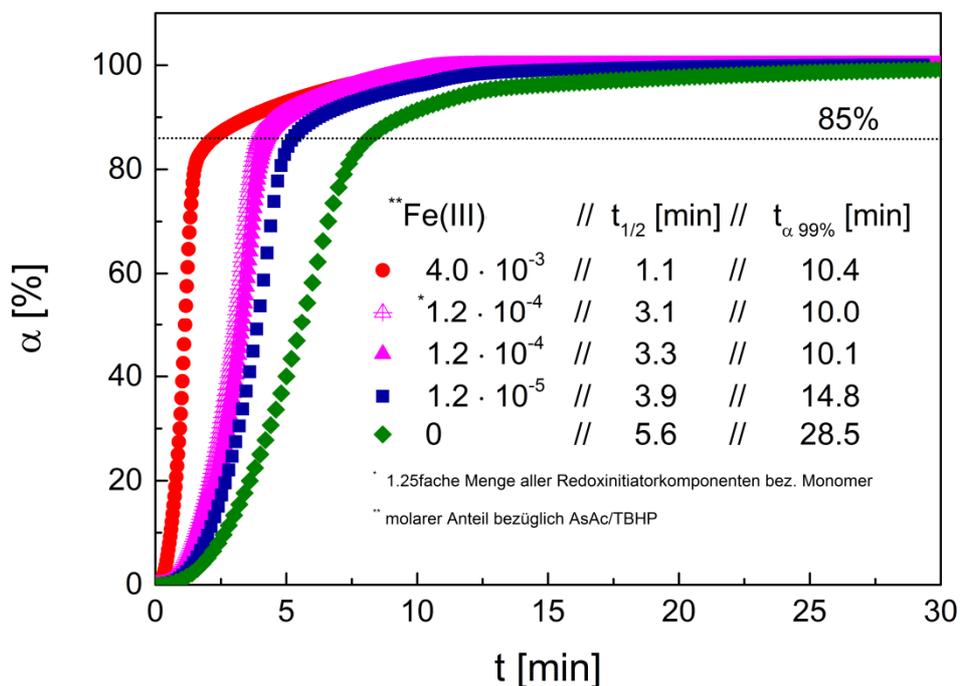


Abb. 112 Umsatzverläufe der Experimente bei verschiedenen Katalysatoranteilen und einer Temperatur von 30 °C im Vergleich.

Tab. 61 Verschiedene Kenngrößen NaPS-initiiert Copolymerisationen von VAc/Versa[®] 10 bei 30 °C und unterschiedlichen Anteilen des Katalysators.

molarer Anteil Fe(III)**	ΔT _{Reaktor} [K]	ΔT _{Mantel} [K]	t _{99%} [min]	RAMAN Umsatz [%]	GC Umsatz [%]
4.0 · 10 ⁻³	37	16	10.4	94.3	98.1
1.2 · 10 ⁻⁴	30	17	10.0	97.0	96.8
1.2 · 10 ^{-4*}	30	17	10.1	98.1	98.7
1.2 · 10 ⁻⁵	26	17	14.8	96.8	97.7
0	19	17	28.5	98.9	98.7

*1.25fache Einsatzmenge aller Redoxkomponenten bezüglich der Monomere

**bezüglich AsAc und TBHP

Im Vergleich zu TBHP-initiierten Reaktionen ist außer dem hohen Einfluss des Katalysatoranteils auch die Änderung des Umsatzprofils bemerkenswert: Nach einem schnellen Reaktionsbeginn bis zu einem thermischen Umsatz von 85% werden für die letzten 15% Umsatz zwischen 65 - 75% der Gesamtreaktionsdauer benötigt. Da die Polymerisation bei einem um den Faktor 1.25 erhöhtem Gesamtanteil aller Redoxinitiator-Komponenten bezüglich der Monomere ein identisches Umsatzprofil zeigt, ist dieses Verhalten nicht mit einer zu geringen Gesamtmenge an Initiator-Komponenten zu begründen. Aus mechanistischer Sicht liegen Hin-

weise vor, dass der beobachtete Polymerisationsverlauf mit dem Verlauf des Komponentenzerfalls im Redoxinitiator direkt zusammenhängt, da mittels RAMAN-Spektroskopie für den Reaktionsverlauf NaPS-basierter Systeme nach einem AsAc-Umsatz von 74% eine deutliche Erniedrigung der AsAc-Zerfallsrate und HSO_4^- -Bildungsrate ermittelt wurde (Abschn. 5.3.5, **Abb. 79**). Weitere Unterschiede zwischen TBHP- und NaPS-initiierten Polymerisationsprozessen werden bei der Betrachtung der Auftragung der ersten Ableitung des normierten RAMAN-Umsatzes gegen den Umsatz deutlich (**Abb. 113**).

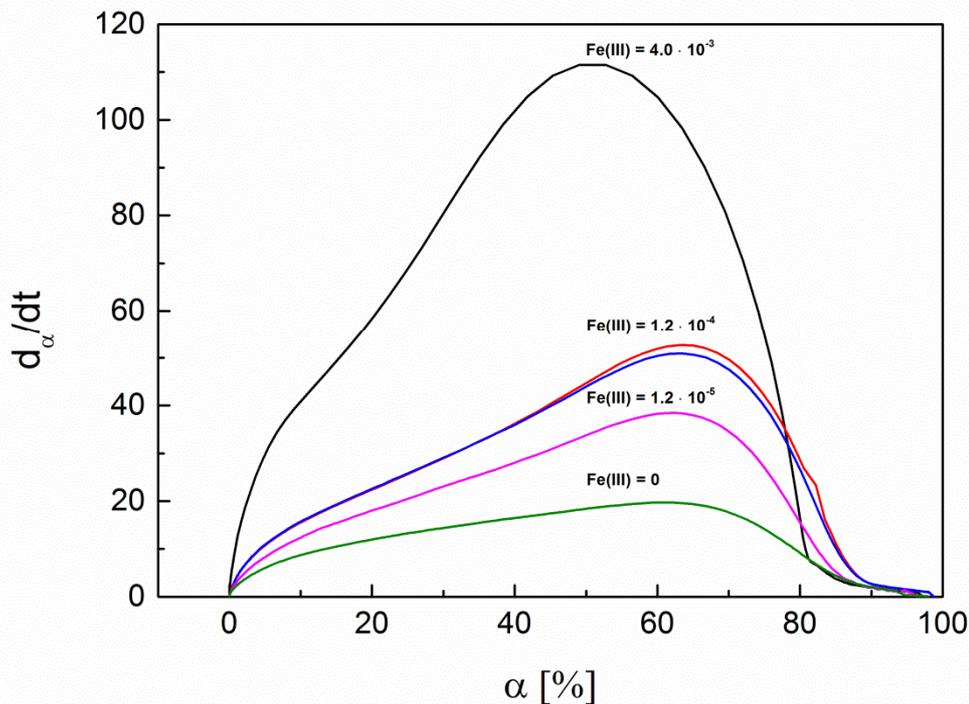


Abb. 113 Darstellung der Umsatzgeschwindigkeit (d_α/dt) in Abhängigkeit des Umsatzes bei verschiedenen molaren Anteilen Fe(III) bezüglich AsAc/NaPS (Reaktionen bei 30°C).

Eine Unterteilung in die Intervalle I + II ist aufgrund des gleichförmigen Verlaufs nicht möglich. Das Umsatzprofil der Reaktion mit der höchsten Katalysatorkonzentration weist hierbei prozessbedingte Verschiebungen der Wendepunkte zu leicht geringeren Umsätzen auf. Der Eintritt in die Monomerverarmungsphase geschieht bei ca. 64% des Gesamtumsatzes. Die finalen 15% des Gesamtumsatzes werden bei deutlich niedrigeren Polymerisationsgeschwindigkeiten erreicht. Hinsichtlich der Produkteigenschaften der finalen Latices kommt es beim Einsatz NaPS-basierter Redoxinitiatoren zu breiten Molmassenverteilungen bei zahlenmittleren Molmassen von ca. $80000 - 90000 \text{ g mol}^{-1}$ (**Abb. 114**). Die hohen Polydispersitäten lassen den Schluss zu, dass beim Einsatz von NaPS im Redoxinitiator in Übereinstimmung mit Literaturdaten zur KPS initiierten Emulsionspolymerisation von Vinylacetat eine kontinuierli-

che Partikelbildung während des Prozesses stattfindet.^[107] Die mittels DLS ermittelte Partikelgröße (Number Mean = 159.3 ± 5.1 nm, PDI = 1.2) liegt im Bereich der mit TBHP basierten Redoxinitiatoren initiierten Reaktionen).

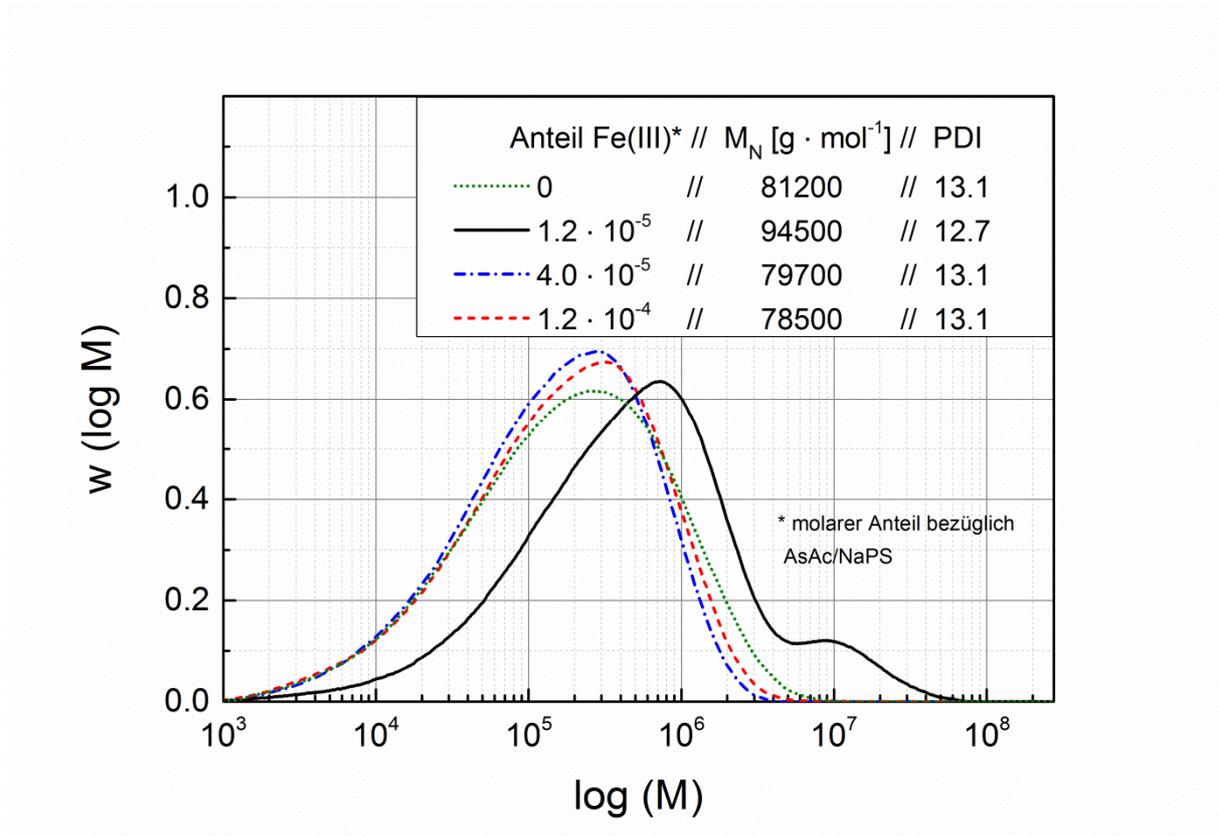


Abb. 114 Molmassenverteilungen des löslichen PVAc-Anteils der Experimente bei 30 °C unter Variation des Fe(III)-Anteils bezüglich AsAc und NaPS.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass die Initiierung mit dem Redoxinitiator AsAc/NaPS/Fe-kat bei einer Temperatur von 30 °C aufgrund der sehr schnellen Polymerisationsgeschwindigkeiten zu Beginn der Reaktion nur eingeschränkt für Prozesse mit geringen Verweilzeiten zu empfehlen ist. Aus den signifikanten Unterschieden der Reaktionsgeschwindigkeiten bei niedrigen und hohen Umsätzen resultieren außerdem zusätzliche Herausforderungen bei der Prozessauslegung. Ein Beispiel bestünde in der Zudosierung eines alternativen Initiators bei Umsätzen $\geq 85\%$, um auch in dieser Reaktionsphase schnelle Umsatzraten zu ermöglichen.

6.6. Fazit zu Emulsionspolymerisationen

Screeningversuche unter Variierung des Fe(III)-Anteils in Batch-Reaktoren haben gezeigt, dass durch die Initiierung mittels des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe-kat PVA-stabilisierte Emulsionscopolymerisationen von VAc/Versa[®] 10 in einem breiten Temperaturbereich (10 - 70 °C) innerhalb kurzer Polymerisationszeiten (10 - 84 min) zu hohen Umsätzen > 90% zu bringen sind. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist dabei über die Einstellung des Fe(III)-Anteils steuerbar. Bei konstanter Temperatur werden unabhängig von der Polymerisationsgeschwindigkeit gleichbleibende Molmassen des löslichen PVAc-Anteils bei geringen Polydispersitäten (PDI = 2.4 - 2.9) erhalten. Hinsichtlich der finalen Partikelgrößen liegt kein Einfluss der Temperatur und des Katalysatoranteils vor.

Obwohl die Datenlage nicht für die Herleitung eines allgemeingültigen Zusammenhanges zwischen Katalysatoranteil, Reaktortemperatur und Reaktionsgeschwindigkeit ausreicht, ist aufgrund der Ergebnisse die Einstellung maßgeschneiderter Reaktionszeiten im Temperaturbereich von 10 °C - 70 °C möglich. Beispielsweise führt die Erhöhung des molaren Katalysatoranteils um den Faktor zehn von $3.0 \cdot 10^{-4}$ auf $3.0 \cdot 10^{-3}$ bezüglich AsAc und TBHP zu gleichen Umsatzprofilen und Reaktionsdauern (34 ± 1 min) bei 70 °C und 30 °C im isothermen Betrieb. Durch Variierungen des Eisenanteils lassen sich gleiche Polymerisationszeiten (10 - 33 min) bei 10 °C (isoperiboler Betrieb, molarer Anteil Fe(III) bez. AsAc/TBHP $6.0 \cdot 10^{-3}$ - $3.0 \cdot 10^{-2}$) und 70 °C (isothermer Betrieb molarer Anteil Fe(III) bez. AsAc/TBHP $3.0 \cdot 10^{-4}$ - $1.0 \cdot 10^{-3}$) einstellen. Grenzbetrachtungen bei einer Manteltemperatur von -1.5 °C zeigen, dass selbst nahe des Gefrierpunktes der Emulsion moderate Reaktionszeiten (25 min) bei einem Umsatz von 90% erreicht werden können. Hervorzuheben ist, dass bei gegebener Temperatur (Bereich 30 °C - 70 °C) sowohl die Molmassenverteilung des löslichen PVAc-Anteils als auch die Partikelgröße der finalen Latices als unabhängig vom Fe(III)-Anteil und somit als entkoppelt von der Polymerisationsgeschwindigkeit ermittelt wurden.

Der Einsatz des Peroxids NaPS an Stelle von TBHP führt zu einer extremen Beschleunigung der Reaktionsraten, Änderungen des Umsatzprofils und breiten Molmassenverteilungen (PDI = 13). Selbst bei geringsten Einsatzverhältnissen des Katalysators $1.2 \cdot 10^{-5}$ bezüglich AsAc und NaPS werden bei 30 °C im isothermen Betrieb Halbwertzeiten < 5 min erreicht. Die Ergebnisse in Abwesenheit von Fe(III) zeigen, dass die Radikalerzeugung aufgrund der direkten Reaktion zwischen AsAc und NaPS bei niedrigen Temperaturen ausreicht, um hohe Umsätze $\geq 98\%$ bei Verweilzeiten < 30 min zu erreichen.

7. Ausblick

Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit bieten sich Ansatzpunkte für weitere Untersuchungen, auf die im Folgenden unterteilt nach UV-VIS-spektroskopischen, RAMAN-spektroskopischen und ESR-spektroskopischen Methoden eingegangen wird. Des Weiteren werden Folgeansätze zu Emulsionspolymerisationen diskutiert.

7.1. Ausblick: UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen

Auf der Grundlage UV-VIS spektroskopischer Untersuchungen zum AsAc-Zerfall des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe-kat konnte zur Variierung des initialen AsAc-Anteils bei konstantem Fe(III)-Anteil und des Fe(III)-Anteils bei konstantem AsAc-Anteil eine statistische Modellierung der AsAc-Zerfallskonstanten in Abhängigkeit genannten Einflussfaktoren erfolgen. Aufgrund zusätzlicher Kreuzversuche bei hohen Fe(III)-Anteilen und niedrigen initialen AsAc-Anteilen sollte die Erstellung eines Gesamtmodells möglich sein, welches auch die Interaktionen zwischen den Komponenten AsAc und Fe(III) miteinbezieht.

Außer den bisher untersuchten Einflussfaktoren auf die AsAc-Abbaukinetik sind zusätzliche Messungen hinsichtlich des Einflusses des initialen pH-Wertes im Bereich von 3.0 - 4.5 sinnvoll, da die Variation dieses relevanten Parameters noch nicht im Fokus eingehender Untersuchungen stand. Des Weiteren können Untersuchungen bei fest eingestellten pH-Werten in gepufferten Lösungen direkte Gegenüberstellung zu Ergebnissen im hochkonzentrierten Bereich ermöglichen.

Farbänderungen während der Reaktionen bei hohen Einsatzkonzentrationen des Redoxinitiators (ca. 0.4 mol L^{-1}) deuteten auf die Bildung von reaktiven AsAc-Fe Komplexen hin. Nach Literaturdaten weisen diese Absorptionsmaxima im Wellenlängenbereich von 450 -650 nm auf (Abschn. 4.2.5) und wären bei ausreichender Konzentration eventuell ebenfalls mit UV-VIS-Spektroskopie detektierbar, ohne dass eine Überlagerung mit dem AsAc-Signal (ca. 260 nm) vorläge.

Bezüglich des Systems AsAc/NaPS/Fe-kat wären die Ergebnisse hinsichtlich Variierungen der AsAc- sowie Fe(III)-Anteile analog zu dem Vorgehen im TBHP-basierten System zu ergänzen, so dass auch hier Trends der Aktivierungsenergien bestimmt und Modelle erstellt werden können.

Zu Einflüssen auf die Bildung des Produktes $3H_2PO$ liegen für beide Redoxinitiatoren sowohl hinsichtlich der Ausbeute, als auch der Bildungskinetik erste Ergebnisse vor. Eingehendere Untersuchungen unter Variierung der wichtigsten Einflussfaktoren (Temperatur, molare Verhältnisse der Komponenten, pH-Wert, O_2 -Gehalt) können Beiträge zur Aufklärung der Mechanismen des AsAc-Abbaus liefern. Schließlich können alle Versuchsreihen in Gegenwart weiterer relevanter Peroxide, oder anderer Metallkatalysatoren (z.B. Cer-basiert) durchgeführt werden.

7.2. Ausblick: RAMAN-spektroskopische Untersuchungen

RAMAN-spektroskopische Untersuchungen des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe-kat unter Variierung des TBHP-Anteils ermöglichen die simultane Bestimmung der Zerfälle sowohl von AsAc als auch von TBHP und führen daher zu zentrale Aussagen über die Gesamtumsätze der Edukte und deren Reaktionsraten. Da im Falle niedrigerer AsAc-Einsatzverhältnisse im Vergleich zu TBHP mehr Peroxid abgebaut wird als AsAc ist, ist die Quantifizierung des Einflusses von Folgereaktionen nach vollständigem AsAc-Abbau von weitergehendem Interesse. Hierzu sollten weitere Versuche über lange Zeiträume unter Variierung der AsAc zu TBHP-Verhältnisse erfolgen und so die endgültigen TBHP-Umsätze in Abhängigkeit der Einsatzverhältnisse der Komponenten ermittelt werden.

Experimente in Gegenwart interner Standards können dabei zu vollquantitativen Aussagen über Umsätze und Reaktionsgeschwindigkeiten führen. Des Weiteren sind Variierungen und die des feste Einstellung des pH-Wertes ebenfalls für die Betrachtung der Zerfälle mittels RAMAN-Spektroskopie von Interesse, da das Angleichen der pH-Werte bei Untersuchungen mit verschiedenen spektroskopischen Methoden zu besser vergleichbaren Ergebnissen führt. Alle für das TBHP-basierte System durchgeführten Variationen und Denkansätze sind auch für den NaPS-basierten Redoxinitiator relevant.

Mittels RAMAN-Spektroskopie ist darüber hinaus auch die Bestimmung der Kinetik alternativer Reduktionsmittel möglich, welche nicht UV-VIS-aktiv sind. Weitergehende Untersuchungen können daher nicht nur unter Variierung der Art des Peroxids, sondern auch des Reduktionsmittels erfolgen.

7.3. Ausblick: ESR-spektroskopische Untersuchungen

Mittels ESR-Spektroskopie wurde bei Reaktionen des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe-kat eine reaktive Spezies detektiert und Abhängigkeiten der Kinetik von den molaren Einsatzverhältnissen der Komponenten ermittelt.

Aufbauend darauf können Messungen in einem erweiterten Frequenzbereich und gefrorenen Proben zur genaueren Zuordnung des Signals beitragen. Untersuchungen hinsichtlich der Art und Ausbeute kurzlebiger Radikalspezies welche beim Bruch peroxidischer O-O-Bindungen entstehen wären durch den Einsatz von Radikalabfangsubstanzen möglich.

Ähnliche Untersuchungen unter Variationen des Peroxids oder des Reduktionsmittels böten Einblicke in die Mechanismen und Radikalerzeugung weiterer Redoxinitiatoren. Insbesondere ESR-spektroskopische Untersuchungen des NaPS-basierten Systems könnten Aufschluss darüber geben, aus welchen Gründen dieses eine vergleichsweise hohe Reaktionsgeschwindigkeit aufweist. So wäre das Auftreten des Ascorbylradikals ein Hinweis auf die direkte Reaktion zwischen AsAc und NaPS (**Abb. 60**).

Schließlich sind simultane ESR und RAMAN-Messungen aussichtsreich, auf deren Grundlage die gleichzeitige Betrachtung mehrerer reaktiver Komponenten vertiefende Einblicke in den Reaktionsmechanismus ermöglichte.

7.4. Ausblick: Redoxinitiierte Emulsionspolymerisation

Die Ergebnisse des Screenings von Polymerisationsraten im absatzweise betriebenen Rührkessel (Stoffsystem VAc/Versa[®] 10) unter Variierung des Fe(III)-Anteils können um Experimente bei zusätzlichen Temperaturen im isoperibolen Betrieb erweitert werden. Auf dieser Grundlage wäre die Erstellung eines Modells möglich, mit dem Polymerisationsgeschwindigkeiten basierend auf dem Fe(III)-Anteil im Redoxinitiator vorhergesagt werden können. Experimente unter Variierung des AsAc-Anteils bieten eine weitere Möglichkeit, die Polymerisationsgeschwindigkeit zu steuern. Aus Kostengründen und unter dem Gesichtspunkt der Entstehung von Nebenprodukten ist eine Minimierung des AsAc-Anteils von Interesse. Eine Ergänzung des in dieser Arbeit durchgeführten Screenings unter Variierung des AsAc-Anteils bietet daher die Möglichkeit einer weiteren Optimierung. Analoge Untersuchungen zu denen dieser Arbeit mit anderen Stoffsystemen und höheren Feststoffanteilen bieten die Möglichkeit, maßgeschneiderte Redoxinitiatoren für industriell relevante Prozesse und ein breites Produktportfolio zu entwickeln.

8. Literaturverzeichnis

- [1] MarketsandMarkets, “Polymer Emulsion Market by Type (Acrylics, Polyurethane Dispersions, SB Latex, Vinyl acetate Polymer and Others), by Application (Adhesives & Sealants, Paints & Coatings, Paper & Paperboard, and Others) - Trends & Forecasts to 2020”, **2015**.
- [2] N. Kohut-Svelko, R. Pirri, J. M. Asua and J. R. Leiza, “Redox Initiator Systems for Emulsion Polymerization of Acrylates”, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 47, 2917–2927, **2009**.
- [3] D. Wong, T. Hellwig, A. H. Halfar, H.-U. Moritz and W. Pauer, “Design of Particle Morphology for Redox-Initiated Spray Polymerization of Acrylic Acid and Sodium Acrylate by Investigating Levitated Single Droplet”, *Macromol. Symp.*, vol. 370, 128–134, **2016**.
- [4] H. Zecha, H.-P. Weitzel, “Method for Producing Vinyl Ester Polymers Having Specifically Settable Dispersity and Low Polydispersity,” US9650507B22017, **2017**.
- [5] A. Agirre, I. Calvo, H.-P. Weitzel, W.-D. Hergeth and J. M. Asua, “Semicontinuous Emulsion Co-polymerization of Vinyl Acetate and VeoVa10”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, 9282–9295, **2013**.
- [6] C. Sayer, M. Palmer and R. Giudici, “Kinetics of Vinyl Acetate Emulsion Polymerization in a Pulsed Tubular Reactor. Comparison between Experimental and Simulation Results”, *Braz. J. Chem. Eng.*, vol. 19, 425–431, **2002**.
- [7] S. Bettermann, B. Schroeter, H.-U. Moritz, W. Pauer, M. Fassbender and G. A. Luinstra, “Continuous Emulsion Copolymerisation Processes at mild Conditions in a 3D-printed tubular bended Reactor.”, *Chem. Eng. J.*, vol. 338, 311-322, **2018**.
- [8] A. Agirre, H.-P. Weitzel, W.-D. Hergeth and J. M. Asua, “Process intensification of VAc-VeoVa10 latex production”, *Chem. Eng. J.*, vol. 266, 34–47, **2015**.
- [9] M. P. Bradshaw, C. Barril, A. C. Clark, P. D. Prenzler and G. R. Scollary “Ascorbic Acid : A Review of its Chemistry and Reactivity in Relation to a Wine Environment ”, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 51, 479–498, **2011**.
- [10] W. D. Harkins, “A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 69, 1428–44, **1947**.
- [11] W. V. Smith and R. H. Ewart, “Kinetics of Emulsion Polymerization”, *J. Chem. Phys.*,

- vol. 16, 592–599, **1948**.
- [12] M. Nomura, H. Tobita, and K. Suzuki, “Emulsion polymerization: Kinetic and mechanistic aspects”, *Adv. Polym. Sci.*, vol. 175, 1–128, **2005**.
- [13] S. C. Thickett and R. G. Gilbert, “Emulsion polymerization : State of the art in kinetics and mechanisms”, *Polymer*, vol. 48, 6965–6991, **2007**.
- [14] C.-S. Chern, “Principles and Applications of Emulsion Polymerization”, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., **2008**.
- [15] T. Melchin, “Kontinuierliche Emulsionscopolymerisation grobteiliger Latices”, University of Hamburg, **2011**.
- [16] C. W. Nörnberg, “Kontinuierliche Emulsionscopolymerisation von Vinylacetat in einem gerührten Rohrreaktor”, University of Hamburg, **2015**.
- [17] M. Babar, “Continuous Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and VeoVa10 Using Taylor Reactor”, University of Hamburg, **2012**.
- [18] B. Schroeter, “Kinetische Untersuchungen eines Redoxinitiatorsystems für die kontinuierliche Emulsionspolymerisation”, University of Hamburg, **2014**.
- [19] G. R. Buettner and B. A. Jurkiewicz, “Catalytic Metals , Ascorbate and Free Radicals : Combinations to Avoid”, *Radiat. Res.*, vol. 145, 532–541, **1996**.
- [20] W. L. Porter, “Paradoxial Behavior of Antioxidants in Food and Biological Systems”, *From Toxicol. Ind. Heal.*, vol. 9, 93–122, **1993**.
- [21] G. Vernin, S. Chakib, S. M. Rogacheva, T. D. Obretenov and C. Párkányi, “Thermal decomposition of ascorbic acid”, *Carbohydr. Res.*, vol. 305, 1–15, **1998**.
- [22] P. Finholt, R. B. Paulssen and T. Higuchi “Rate of Anaerobic Degradation of Ascorbic Acid in Aqueous Solution”, *J. Pharm. Sci.*, vol. 52, 948–954, **1963**.
- [23] J. Löschner, L. Kroh and J. Vogel, “L-Ascorbic acid- A carbonyl component of non-enzymatic browning reactions Browning of L-ascorbic acid in aqueous model system”, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, vol. 191, 302–305, **1990**.
- [24] J.-P. Yuan and F. Chen, “Degradation of Ascorbic Acid in Aqueous Solution”, *J. Agric. Food Chem.*, vol. 46, 5078–5082, **1998**.
- [25] G. R. Buettner and B. A. Jurkiewicz, “Chemistry and biochemistry of ascorbic acid”, *Antioxidants in Health and Disease*, vol. 3, 91–115, **1996**.

- [26] P. Pastore, T. Rizzetto, O. Curcuruto, M. D. Cin, A. Zaramella and D. Marton, “Characterization of dehydroascorbic acid solutions by liquid chromatography/mass spectrometry”, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 15., 2051–2057, **2001**.
- [27] J. C. Danilewicz, “Review of Reaction Mechanisms of Oxygen and Proposed Intermediate Reduction Products in Wine: Central Role of Iron and Copper”, *Am. J. Enol. Vitic.*, vol. 54, 73–85, **2003**.
- [28] J. M. Smoot and S. Nagy, “Effects of Storage Temperature and Duration on Total Vitamin C Content of Canned Single-Strength Grapefruit Juice”, *J. Agric. Food Chem.*, vol. 28, 417–421, **1980**.
- [29] Y. Shinoda, H. Komura, S. Homma and M. Murata, “Browning of Model Orange Juice Solution: Factors Affecting the Formation of Decomposition Products”, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, vol. 69, no. 11, 2129–2137, **2005**.
- [30] P. Finholt, H. Kristiansen, L. Krówczyński and T. Higuchi, “Rate Studies on the Anaerobic Degradation of Ascorbic Acid IV Catalytic Effect of Metal Ions”, *J. Pharm. Sci.*, vol. 55, no. 12, 1435–1438, **1966**.
- [31] T. Kurata and Y. Sakurai, “Degradation of L-Ascorbic Acid and Mechanism of Nonenzymic Browning Reaction”, *Agr. Biol. Chem.*, vol. 31, no. 2, 177–184, **1967**.
- [32] H.-Y. Hsu, Y.-C. Tsai, C.-C. Fu, and J. S.-B. Wu, “Degradation of Ascorbic Acid in Ethanolic Solutions”, *J. Agric. Food. Chem.*, vol. 60, 10696–10701, **2012**.
- [33] P.-T. Chuang, S.-C. Shen, and J. S.-B. Wu, “Browning in Ethanolic Solutions of Ascorbic Acid and Catechin”, *J. Agric. Food. Chem.*, vol. 59, 7818–7824, **2011**.
- [34] A. Schulz, C. Trage, H. Schwarz and L. W. Kroh, “Electrospray ionization mass spectrometric investigations of α -dicarbonyl compounds- Probing intermediates formed in the course of the nonenzymatic browning reaction of L-ascorbic acid”, *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 262, 169–173, **2007**.
- [35] J. R. Johnson, R. J. Braddock and C. S. Chen, “Kinetics of ascorbic-acid loss and nonenzymatic browning in orange juice serum- experimental rate constants”, *J. Food Sci.*, vol. 60, no. 3, 502–505, **1995**.
- [36] M. Karhan, M. Aksu, N. Tetik and I. Turhan, “Kinetic Modeling of Anaerobic Thermal Degradation of Ascorbic Acid in Rose Hip (*Rosa Canina* L) Pulp”, *J. Food Qual.*, vol. 27, 311–319, **2004**.

- [37] I. Van den Broeck, L. Ludhikhuyze, C. Weemaes, A. Van Loey and M. Hendrickx, "Kinetics for Isobaric-Isothermal Degradation of L-Ascorbic Acid", *J. Agric. Food Chem.*, vol. 46, 2001–2006, **1998**.
- [38] R. P. Singh, D. R. Heldman, J. R. Kirk, "Kinetics of Quality Degradation: Ascorbic Acid Oxidation in Infant Formula During Storage", *J. Food Sci.*, vol. 41, 304–308, **1976**.
- [39] G. L. Robertson and C. M. L. Samaniego, "Effect of Initial Dissolved Oxygen Levels on the Degradation of Ascorbic Acid and the Browning of Lemon Juice during Storage", *J. Food Sci.*, vol. 51, no. 1, 184–187, **1986**.
- [40] Y. Shi, X. Zhan, L. Ma, B. Lin, L. Li, C. Li and N. He, "Compressed Oxygen in Drug Stability Experiments", *Chem. Pharm. Bull.*, vol. 55, no. 1, 87–91, **2007**.
- [41] E. Silverblatt, A. K. Robinson and C. G. King, "The Kinetics of the Reaction between Ascorbic Acid and Oxygen in the Presence of Copper Ion", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 65, 137–141, **1943**.
- [42] Y.-H. P. Hsieh and N. D. Harris, "Effect of Sucrose on Oxygen-Uptake of Ascorbic-Acid in a Closed Aqueous System", *J. Agric. Food Chem.*, vol. 41, 259–262, **1993**.
- [43] M. M. T. Khan and A. E. Martell, "Metal Ion and Metal Chelate Catalyzed Oxidation of Ascorbic Acid, I. Cupric and Ferric Ion Catalyzed Oxidation", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 89, no. 16, 4176–4185, **1967**.
- [44] J. C. Bauernfeind, D. M. Pinkert "Food processing with added ascorbic acid", *Adv. Food Res.*, vol. 18, 219–315, **1970**.
- [45] M. Y. Hamed, R. C. Hider and J. Silver, "The Competition between Enterobactin and Glutathione for Iron", *Inorganica Chim. Acta*, vol. 66, 13–18, **1982**.
- [46] M. B. Davies, "Reactions of L-Ascorbic Acid With Transition Metal Complexes," *Polyhedron*, vol. 11, no. 3, 285–321, **1992**.
- [47] G. S. Laurence and K. J. Ellis, "The Detection of a Complex Intermediate in the Oxidation of Ascorbic Acid by Ferric Ion", *J. Chem. Soc. Dalt. Trans. Inorg. Chem.*, no. 15, 1667–1670, **1972**.
- [48] P. Martinez and D. Uribe, "Study of the complexes of the ascorbic acid-iron(III) system", *Zeitschrift fuer Naturforschung, Tl. B Anorg. Chemie, Org. Chemie*, vol. 37B, no. 11, 1446–1449, **1982**.

- [49] J. Xu, R. B. Jordan, "Kinetics and Mechanism of the Reaction of Aqueous Iron(III) with Ascorbic Acid", *Inorg. Chem.*, vol. 29, 4180–4184, **1990**.
- [50] H. Keypour, J. Silver, M. T. Wilson and M. Y. Hamed, "Studies on the Reactions of Ferric Iron with Ascorbic Acid. A Study of Solution Chemistry using Mössbauer Spectroscopy and Stopped-flow Techniques", *Inorganica Chim. Acta*, vol. 125, 97–106, **1986**.
- [51] J. Ortega-Castro, J. Frau, R. Casasnovas, D. Fernández, J. Donoso and F. Munoz, "High- and Low-Spin Fe(III) Complexes of Various AGE Inhibitors", *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, no. 11, 2961–971, **2012**.
- [52] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3rd ed., Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, **2001**.
- [53] R. W. Berg, "Investigation of L (+)-Ascorbic acid with Raman spectroscopy in visible and UV Light", *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 50, 193–239, **2015**.
- [54] T. Moura, D. Gaudy, M. Jacob and G. Cassanas, "pH influence on the stability of ascorbic acid spray-drying solutions", *Pharm. Acta Helv.*, vol. 69, 77–80, **1994**.
- [55] W.-D. Hergeth, "Raman-Streuung an Polymerdispersionen," *Chemie Ing. Tech.*, vol. 70, no. 7, 894–898, **1998**.
- [56] T. Kim, R. S. Assary, L. A. Curtiss, C. L. Marshall and P. C. Stair, "Vibrational properties of levulinic acid and furan derivatives : Raman spectroscopy and theoretical calculations", *J. Raman Spectrosc.*, vol. 42, 2069–2076, **2011**.
- [57] A. Bismondo, P. Di Bernado, P. Zanonato, J. Jiang and L. Rao, "Complexation of thorium (IV) with 2-furoic acid and 2-thenoic acid", *Dalt. Trans.*, 469–474, **2003**.
- [58] G. Socrates, "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd Edition", 3rd ed., Chichester, Wiley VHC, **2004**.
- [59] N. Colthup, L. H. Daly and S. E. Wiberley "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. 2nd Ed", New York, Academic Press, **1975**.
- [60] S. L. Kursan, V. V. Sjereshovets, N. M. Shishlov, A. F. Khalizov and V. D. Komissarov "ESR Studies of Radical Breakdown for Di-t-butyl Trioxide", *React. Kinet. Lett.*, vol. 52, no. 2, 249–254, **1994**.
- [61] J. Van Der Zee, D. P. Barr, and R. P. Mason, "ESR spin trapping investigation of radical formation from the reaction between hematin and tert-butyl hydroperoxide",

- Free Radic. Biol. Med.*, vol. 20, no. 2, 199–206, **1996**.
- [62] Z. Földes-Papp, G. Gerber, R. Stösser and G. Schneider, “Detection of Radicals at the Photolysis of tert-Butyl Hydroperoxide in DMSO and Water”, *Journal f. prakt. Chemie*, vol. 333, no. 2, 293–301, **1991**.
- [63] M. Kohno, M. Yamada, K. Mitsuta, Y. Mizuta and T. Yoshikawa, “Spin-Trapping Studies on the Reaction of Iron Complexes with Peroxides and the Effects of Water-Soluble Antioxidants.”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 64, 1447–1453, **1991**.
- [64] T. Ozawa and T. Kwan, “Detoxification of chlorine dioxide (ClO₂) by ascorbic acid in aqueous solutions: ESR studies”, *Wat. Res.*, vol. 21, no. 2, 229–231, **1987**.
- [65] G. R. Buettner and B. A. Jurkiewicz, “Ascorbate free radical as a marker of oxidative stress: An EPR study”, *Free Radic. Biol. Med.*, vol. 14, 49–55, **1993**.
- [66] S. Pietri, J. R. Séguin, P. D. Arbigny and M. Culcasi “Ascorbyl free radical: a noninvasive marker of oxidative stress in human open-heart surgery”, *Free Radical Biology & Medicine*, vol. 16, no. 4, 523–528, **1994**.
- [67] H. Sato, A. Tani and M. Ikeya, “Electron spin resonance of ascorbyl (Vitamin C) radicals in synthetic CaCO₃ by UV irradiation”, *Jpn J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 2A, 428–433, **2003**.
- [68] E. Bletsa, M. Solakidou, M. Louloudi, and Y. Deligiannakis, “Oxidative catalytic evolution of redox- and spin-states of a Fe-phthalocyanine studied by EPR”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 649, 48–52, **2016**.
- [69] K. Scheffler and H. B. Stegmann, “Elektronenspinresonanz: Grundlagen und Anwendung in der organischen Chemie.”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, **1970**.
- [70] T. Moura, D. Gaudy, M. Jacob and G. Cassanas “pH influence on the stability of ascorbic acid spray-drying solutions”, *Pharm. Acta Helv.*, vol. 69, 77–80, **1994**.
- [71] J. Steffan, “Bestimmung von L-Ascorbinsäure und Dehydro-L-ascorbinsäure in Humanplasma und Leukozyten mit HPLC/UV und HPLC/EC: Methodenentwicklung, Validierung und Anwendung”, Universität Paderborn, **1999**.
- [72] G. L. Robertson and C. M. L. Samaniego, “Effect of initial dissolved oxygen levels on the degradation of ascorbic acid and the browning of lemon juice during storage”, *J. Food Sci.*, vol. 51, no. 1, 987, 184–187, **1986**.

- [73] B. M. Laing and D. L. Schlueter, “Kinetics of Ascorbic Acid At High Temperature and Water Activity”, *J. Food Sci.*, vol. 43, no. 5, 1440–1443, **1978**.
- [74] H. S. Burdurlu, N. Koca and F. Karadeniz “Degradation of vitamin C in citrus juice concentrates during storage”, *J. Food Eng.*, vol. 74, 211–216, **2006**.
- [75] M. S. Uddin, M. N. A. Hawlader, L. Ding, and A. S. Mujumdar, “Degradation of ascorbic acid in dried guava during storage”, *J. Food Eng.*, vol. 51, 21–26, **2002**.
- [76] A. Kaanane, D. Kane and T. P. Labuza, “Time and Temperature Effect on Stability of Moroccan Processed Orange Juice during Storage”, *J. Food Sci.*, vol. 53, no. 5, 1470–1473, **1988**.
- [77] S. H. Lee and T. P. Labuza, “Destruction of Ascorbic Acid As a Function of Water Activity”, *J. Food Sci.*, vol. 40, 370–373, **1975**.
- [78] Y. C. Lee, J. R. Kirk, C. L. Bedford and D. R. Heldman, “Kinetics and computer simulation of ascorbic acid stability of tomato juice as functions of temperature, pH and metal catalyst”, *J. Food Sci.*, vol. 42, no. 3, 640–643, **1977**.
- [79] Y. Sakai, H. Watanabe, R. Takai and T. Hasegawa, “A kinetic model for oxidation of ascorbic acid and beta-carotene”, *J. Food Process. Preserv.*, vol. 11, 197–207, **1987**.
- [80] M. C. Manso, F. A. R. Oliveira, J. C. Oliveira and J. M. Frías, “Modelling ascorbic acid thermal degradation and browning in orange juice under aerobic conditions”, *Int. J. Food Sci. Technol.*, vol. 36, 303–312, **2001**.
- [81] G. Oms-Oliu, I. Odriozola-Serrano, R. Soliva-Fortuny and O. Martín-Belloso “Use of Weibull distribution for describing kinetics of antioxidant potential changes in fresh-cut watermelon”, *J. Food Eng.*, vol. 95, 99–105, **2009**.
- [82] H. Zheng and H. Lu, “Use of kinetic, Weibull and PLSR models to predict the retention of ascorbic acid, total phenols and antioxidant activity during storage of pasteurized pineapple juice”, *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 44, no. 5, 1273–1281, **2011**.
- [83] L. Jiang, H. Zheng and H. Lu, “Use of linear and weibull functions to model ascorbic acid degradation in Chinese winter jujube during postharvest storage in light and dark conditions”, *J. Food Process. Preserv.*, vol. 38, 856–863, **2012**.
- [84] H. Semken, “Kinetische Untersuchungen zu einem Redoxinitiatorsystem für die Emulsionscopolymerisation”, University of Hamburg, **2016**.

- [85] I. M. Borisov, R. S. Luksha and S. T. Rashidova, "Kinetic features of ammonium persulfate decomposition in aqueous medium", *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, vol. 64, no. 10, 2512–2513, **2015**.
- [86] A. M. Santos, P. H. Vindevoghel, C. Graillat, A. Guyot and J. Guillot, "Study of the Thermal Decomposition of Potassium Persulfate by Potentiometry and Capillary Electrophoresis", *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 34, 1271–1281, **1996**.
- [87] M. S. Matheson, "Chain Initiation in Catalyzed Polymerization", *J. Phys. Chem.*, vol. 13, 584–585, **1945**.
- [88] D. Hunkeler and A. E. Hamielec, "Persulfate-Initiated Polymerization of Acrylamide at High Monomer Concentration", *ACS Symp. Ser.*, vol. 467, 105–118, **1991**.
- [89] G. K. Nagaraja, T. Demappa, M. Dasaiah, "Polymerization Kinetics of Acrylonitrile by Oxidation: Reduction System Using Potassium Persulfate/Ascorbic Acid in an Aqueous Medium", *J. Applied Polym. Sci.*, vol. 121, 1299–1303, **2011**.
- [90] C. Liang, C. J. Bruell, M. C. Marley and K. L. Sperry, "Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate–thiosulfate redox couple", *Chemosphere*, vol. 55, 1213–1223, **2004**.
- [91] C. V King and O. F. Steinbach, "Kinetics of the Reaction between Persulfate and Thiosulfate Ions in dilute aqueous solution", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 52, 4779–4795, **1930**.
- [92] R. G. R. Bacon, S. G. Jarret and L. B. Morgan, "Polymeric materials", GB576160 **1946**.
- [93] I. M. Kolthoff and I. K. Miller "The chemistry of Persulfate. II. The Reaction of Persulfate with Mercaptans Solubilized in Solutions of Saturated Fatty Acid Soaps", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, 5118–5122, **1951**.
- [94] J. Hvoslef and P. Kläboe "Vibrational spectroscopic studies of L-ascorbic acid and sodium ascorbate", *Act. Chem. Scand.*, vol. 25, no.8, 3043–3053, **1971**.
- [95] I. P. Zyat'kov, Y. A. Ol'dekop, A. P. Yuvchenko, N. M. Ksenofontova, G. A. Pitsevich, D. I. Sagaidak and V. I. Gogolinskii, "Interpretation of the Vibrational Spectra of Tert-Butyl Hydroperoxide and Dimethylethenylmethyl- Hydroperoxide", *Zhurnal Prikl. Spektrosk.*, vol. 48, 585–592, **1988**.
- [96] A. P. Meshcheryakov, M. I. Batuev and A. D. Mateeva " Synthesis of tert-butyl

- hydroperoxide and di-tert-butyl peroxide and their optical study in light of the problem of structure of hydrogen peroxide”, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science (English Translation)*, 661–666, **1955**.
- [97] P. K. Kipkemboi, P. C. Kiprono and J. J. Sanga, “Vibrational Spectra of t-Butyl Alcohol, t-Butylamine and t-Butyl Alcohol + t-butylamine Binary Liquid Mixtures”, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, vol. 17, no. 2, 211–218, **2003**.
- [98] Online, http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi., **2017**.
- [99] L. A. Vorsina, Y. I. Mikhailov, “Kinetics of thermal decomposition of ammonium persulfate”, *Russ. Chem. Bull.*, vol. 45, no. 3, 539–542, **1996**.
- [100] A. Stapf, C. Gondek, M. Lippold and E. Kroke, “HF-(NH₄)₂S₂O₈-HCl Mixtures for HNO₃- and NO_x-free Etching of Diamond Wire- and SiC-Slurry-Sawn Silicon Wafers: Reactivity Studies, Surface Chemistry, and Unexpected Pyramidal Surface Morphologies”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, 8733–8742, **2015**.
- [101] V. W. Rudolph and S. Schoenherr, “Raman and IR spectroscopic studies on concentrated aluminum salt solutions. II. Sulfate complexes in aluminum sulfate solutions and hydrated melts”, *Zeitschrift fuer Phys. Chemie*, vol. 172, no. 1, 31–48, **1991**.
- [102] R. Battino, T. R. Rettich and T. Tominaga, “The Solubility of oxygen and ozone in liquids”, *J. Phys. Chem. Ref*, vol. 12, no. 2, 163–178, **1983**.
- [103] Bedienungsanleitung, “ME-51710478,” 1–26, **2007**.
- [104] O. Elizalde, M. Azpeitia, M. M. Reis, M. Asua and J. R. Leiza, “Monitoring Emulsion Polymerization Reactors : Calorimetry Versus Raman Spectroscopy”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, 7200–7207, **2005**.
- [105] E. Frauendorfer and W.-D. Hergeth, “Online-Reaktionsverfolgung bei der Polymerisation”, *Chemie Ing. Tech.*, vol. 82, no. 4, 503–507, **2010**.
- [106] W. D. Harkins, “A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 69, 1428–1444, **1947**.
- [107] B. M. Budhlall, E. D. Sudol, V. L. Dimonie and A. Klein, “Role of Grafting in the Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate with Poly (vinyl alcohol) as an Emulsifier . I . Effect of the Degree of Blockiness on the Kinetics and Mechanism of Grafting”, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 39, 3633–3654, **2001**.

- [108] M. J. Unzué, A. Urretabizkaia and J. M. Asua, “Maximizing Production Rate and Scrub Resistance of Vinyl Acetate–VeoVa 10 Latexes”, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 78, 475–485, **2000**.
- [109] GESTIS-Stoffdatenbank, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), **2018**.

9. Publikationen

- Paper** S. Bettermann, B. Schroeter, H.-U. Moritz, W. Pauer, M. Fassbender, G. A. Luinstra, „Continuous emulsion copolymerization processes at mild conditions in a 3D-printed tubular bended reactor“, *Chemical Engineering Journal*, 338, 311-322, **2018**.
- Poster** Konferenzen: ESCRE (Fürstenfeldbruck, **2015**), PRE (Hamburg, **2016**), HIPF (Hangzhou, **2017**), IPCG (Arantzazu, **2017**).
- Vortrag & Poster** Workshops: WPPRE (Fürstenfeldbruck, **2015**), WPPRE (Hamburg, **2016**).

10. Anhang

10.1. Verwendete Chemikalien

Alle Chemikalien wurden synthesesrein eingesetzt und vor dem Einsatz nicht weiter aufgereinigt. Ammoniumeisen(III)-sulfat-Dodecahydrat wurde von der Merck KGaA bezogen. L-Ascorbinsäure wurde von Sigma Aldrich bezogen. Luperox® TBH70X, *tert*-Butylhydroperoxid Lösung, wurde von Sigma Aldrich bezogen. Die Monomere Vinylacetat und Versa® 10 wurden von der Wacker Chemie AG bezogen. Hydrochinon wurde von der Merck KGaA bezogen. PVA (Celvol 504, Hydrolysegrad 88%) wurde von Sigma Aldrich bezogen. Ammoniumpersulfat wurde von Sigma Aldrich bezogen. Natriumpersulfat wurde von Sigma Aldrich bezogen. Kaliumpersulfat wurde von Sigma Aldrich bezogen. Ammoniumeisen(II)-Sulfat Hexahydrat wurde von Sigma Aldrich bezogen. Natrium-EDTA wurde von Sigma Aldrich bezogen. 3-Hydroxy-2-Pyron wurde von der Enamine Ltd. bezogen. Ameisensäure wurde von Sigma Aldrich bezogen. Natriumhydroxid wurde von Sigma Aldrich bezogen.

10.2. Verwendete Gerätschaften

pH-Meter: Labor pH-Meter 765 (Knick)

pH-Sonde: pH-Sensor SE-555 Memosens (Knick)

UV-VIS-Spektrometer: Cary 50 UV-VIS (Varian)

Thermostat: Julabo Sc12

Küvette: HELLMA Typ 109

Sauerstoffsensoren: Mettler Toledo Inpro® 6850i

Transmitter: Mettler Toledo Multiparameter Transmitter M 400

RAMAN-Spektrometer: RAMAN RXN1™ (Kaiser Optical Systems)

RAMAN-Sonde: IO-1/4S-NIR (Kaiser Optical Systems)

ESR-Spektrometer: MiniScope MS 5000 (Magnettech, Freiburg Instruments)

Kalorimeter: Wärmeflusskalorimeter RC1e (Mettler Toledo)

Scheibenzentrifuge: CPS 24000 (LOT QuantumDesign)

DLS: Zetasizer nano ZS (Malvern Panalytical)

10.3. Analytik Polymerisationsprozesse

Für die *inline* RAMAN-spektroskopische Untersuchung wurde ein RAMAN Rxn1™™ der Firma Kaiser Optical Systems, Inc. mit einer Laserwellenlänge von 785 nm und der Sonde IO-1/4S-NIR eingesetzt. Die Messdauer betrug 4 Sekunden und wurde jeweils als Dreifachbestimmung bei einem Messintervall von 15 Sekunden in einem abgedunkelten Messraum durchgeführt.

Die gaschromatographische Umsatzbestimmung erfolgte auf Grundlage einer Messroutine zur simultanen Bestimmung des Vinylacetats- und Versa® 10 Gehaltes auf einem Gaschromatographen (Agilent 7820A). Die Proben wurden wie folgt vorbereitet: Es wurden 500 mg der zu untersuchenden Dispersion mit 70 mg Toluol als interner Standard versetzt und auf 5 mL mit *N,N*-Dimethylacetamid aufgefüllt. Folgende Säule wurde verwendet: Varian CP8760 (30 m x 0.32 mm CP-Sil 5 CB, df = 1.0 µm).

Die Partikelgrößen und deren Verteilung wurden mittels dynamischer Lichtstreuung an einem Malvern Zetasizer nano ZS untersucht. Dazu wurden 1 - 2 Tropfen der zu untersuchenden Dispersion mit 3 mL demineralisiertem Wasser verdünnt und jeweils Dreifachbestimmungen bei 25 °C durchgeführt. Zur Bearbeitung der erhaltenen Daten wurde das Programm Zetasizer v7.02 der Firma Malvern verwendet.

Ergänzende Messungen zur Partikelgrößenverteilung wurden an einer Scheibenzentrifuge CPS 24000 der Firma Quantumdesign durchgeführt. Dazu wurde die nach NÖRNBERG und MELCHIN adaptierte Prozedur verwendet.^{[15], [16]} Die zu untersuchende Dispersion wurde auf jeweils 1% des Festkörper-Massenanteils verdünnt und mit einer 0.3 fachen Menge Methanol aufgefüllt. Es wurde ein Gradient von 15.0 g demineralisiertem Wasser, 0.2 g Methanol und 0.2 mL Dodecan als „Capfluid“ bei einer Drehzahl von 12000 U/min verwendet.

Die Molmassenverteilungen wurden mittels Gelpermeationschromatografie ermittelt. Dazu wurden 500 mg des Produktlatex in 5 g *N,N*-Dimethylacetamid gelöst. Unlösliche Bestandteile wurden mit Hilfe eines 0.45 µm Spritzen-Filters vor der Messung entfernt. Zur Gelpermeationschromatografie wurde folgendes Setup verwendet.

Eluent: THF

Trennsäule: Mixed B-Säule (Typ PL-Gel, 10 µm)

RI-Detektor: Schambeck SFD, RI 2000)

Pumpe: Intelligent Pump (Typ: AI-12-13)

Degasser: Knauer (Typ: Wellchrom K-5002)

Autosampler: Knauer (Typ: Marathon 816)

Probenmenge : 20 μ L

10.4. Rezepturen

Die Angabe der molaren Verhältnisse der Rezepturen zu UV-VIS-spektroskopischen Untersuchungen (**Tab. 62** - **Tab. 65**) bezieht sich auf die jeweilige Peroxidkomponente.

Tab. 62 Rezepturen zu UV-VIS-spektroskopischen AsAc-Zerfallsmessungen, Redoxinitiator AsAc/TBHP/Fe(III), Variation des AsAc-Anteils.

H ₂ O [g]	AsAc [mg]	TBHP 70% [μL]	Fe(III) [mg]	Fe(III) Lösung [g]	Molares Verhältnis AsAc/TBHP/Fe(III)
499	77.0	30	31.5	1.00	2.00 : 1.00 : 3.00 · 10 ⁻³
499	38.5	30	31.5	1.00	1.00 : 1.00 : 3.00 · 10 ⁻³
499	28.9	30	31.5	1.00	0.75 : 1.00 : 3.00 · 10 ⁻³
499	19.3	30	31.5	1.00	0.50 : 1.00 : 3.00 · 10 ⁻³
499	11.6	30	31.5	1.00	0.30 : 1.00 : 3.00 · 10 ⁻³

Tab. 63 Rezepturen zu UV-VIS-spektroskopischen AsAc-Zerfallsmessungen, Redoxinitiator AsAc/TBHP/Fe(III), Variation des Fe(III)-Gehaltes.

H ₂ O [g]	AsAc [mg]	TBHP 70% [μL]	Fe(III) [mg]	Fe(III) Lösung [g]	Molares Verhältnis AsAc/TBHP/Fe(III)
498	38.5	30	31.5	3.00	1.00 : 1.00 : 9.00 · 10 ⁻³
497	38.5	30	31.5	4.00	1.00 : 1.00 : 1.20 · 10 ⁻²
496	38.5	30	31.5	5.00	1.00 : 1.00 : 1.50 · 10 ⁻²
491	38.5	30	31.5	10.0	1.00 : 1.00 : 3.00 · 10 ⁻²

Tab. 64 Rezepturen zu UV-VIS-spektroskopischen AsAc-Zerfallsmessungen, Redoxinitiator AsAc/NaPS/Fe(III), Variation des AsAc-Gehaltes.

H ₂ O [g]	AsAc [mg]	NaPS [mg]	Fe(III) [mg]	Fe(III) Lösung [g]	Molares Verhältnis AsAc/TBHP/Fe(III)
499	48.2	52.2	31.5	1.00	1.25 : 1.00 : 3.00 · 10 ⁻³
499	38.5	52.2	31.5	1.00	1.00 : 1.00 : 3.00 · 10 ⁻³
499	28.9	52.2	31.5	1.00	0.75 : 1.00 : 3.00 · 10 ⁻³
499	19.3	52.2	31.5	1.00	0.50 : 1.00 : 3.00 · 10 ⁻³
499	11.6	52.2	31.5	1.00	0.30 : 1.00 : 3.00 · 10 ⁻³

Tab. 65 Rezepturen zu UV-VIS-spektroskopischen AsAc-Zerfallsmessungen, Redoxinitiator AsAc/NaPS/Fe(III), Variation des Fe(III)-Gehaltes.

H ₂ O [g]	AsAc [mg]	NaPS [mg]	Fe(III) [mg]	Fe(III) Lösung [g]	Molares Verhältnis AsAc/TBHP/Fe(III)
499	38.5	52.2	31.5	1.00	$1.00 : 1.00 : 3.00 \cdot 10^{-3}$
496	38.5	52.2	31.5	3.00	$1.00 : 1.00 : 9.00 \cdot 10^{-3}$
495	38.5	52.2	31.5	4.00	$1.00 : 1.00 : 1.20 \cdot 10^{-2}$
491	38.5	52.2	31.5	5.00	$1.00 : 1.00 : 1.50 \cdot 10^{-2}$
490	38.5	52.2	31.5	10.0	$1.00 : 1.00 : 3.00 \cdot 10^{-2}$

Tab. 66 Rezepturen der Polymerisationen unter isoperibolen Bedingungen bei 10 °C und -1,5 °C im 250 mL Doppelmantelglasreaktor.

Komponente	Menge [g]	Massenanteil [%] [*]
VAc	39.8	16
Versa® 10	10.2	4.1
PVA	4	1.6
Wasser	195	78
Fe(III) [*]	variabel ^{**}	Bis $1.72 \cdot 10^{-2}$
AsAc	0.52	0.21
TBHP 70% ^{***}	0.38	0.15
Summe	250	100

^{*}Ammonium Eisen(III)-Sulfat Dodecahydrat, ^{**} $4.31 \cdot 10^{-3} - 4.31 \cdot 10^{-2}$ g, ^{***}Wässrige Lösung mit 70% TBHP-Massenanteil bezüglich Wasser

10.5. Ergänzende Kalibrier- und Messdaten

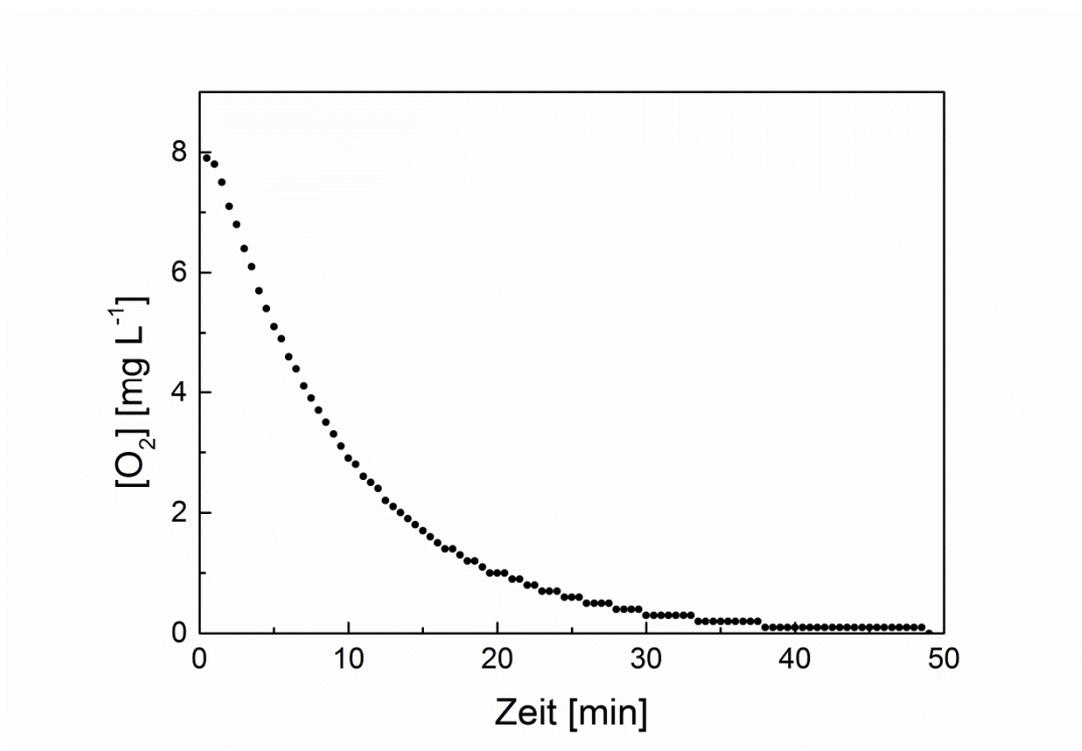


Abb. 115 Abnahme der Sauerstoffkonzentration in 500 g bidest. H_2O bei $T = 24\ ^\circ C$ und $p = 1$ bar bei der Standard-Sauerstoffentfernung mit Argon 5.0 in Stammlösungen für UV-VIS spektroskopische Untersuchungen.

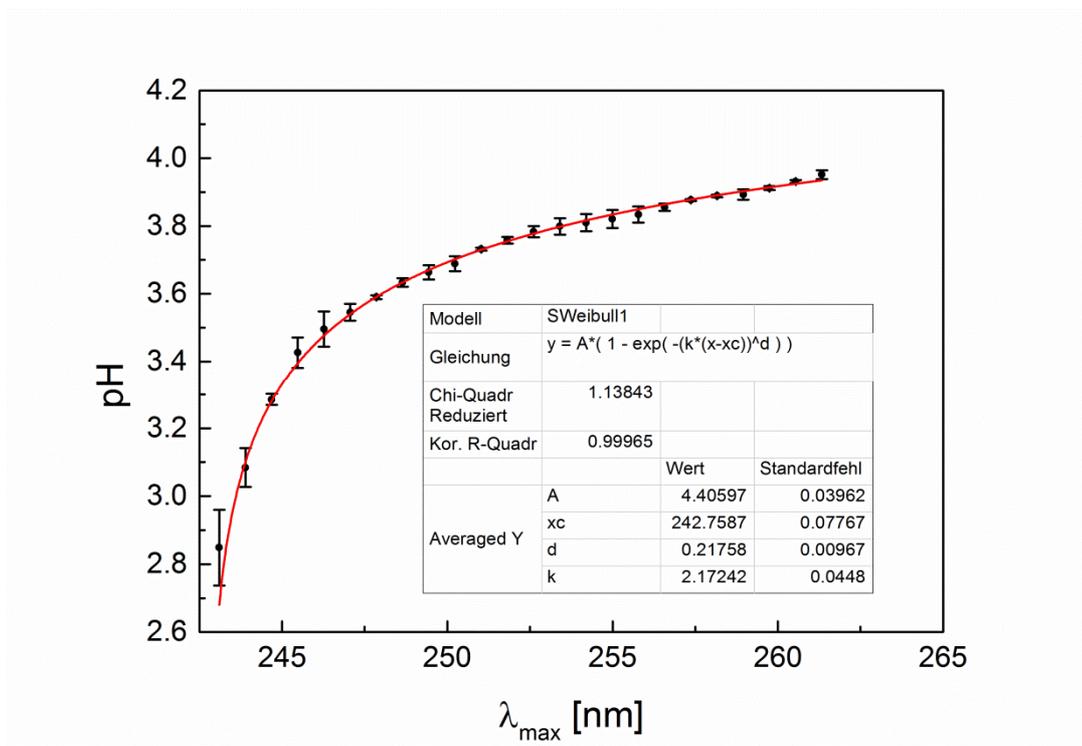


Abb. 116 Kalibrierung der Lage des AsAc-Absorptionsmaximums (UV-VIS) in Abhängigkeit des pH-Werts bei $25\ ^\circ C$. Die Messreihe wurde als Doppelbestimmung durchgeführt.

Tab. 67 pH-Werte zu Beginn und am Ende der Reaktionen bei unterschiedlichen AsAc-Initialkonzentrationen (UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen). Angegeben sind die Mittelwerte aller Messungen (temperaturunabhängig).

AsAc-Anteil*	pH _{start}	± Fehler**	pH _{ende}	± Fehler**
0.30	3.87	$9.8 \cdot 10^{-2}$	3.95	$4.6 \cdot 10^{-2}$
0.50	3.81	$2.0 \cdot 10^{-2}$	3.95	$1.4 \cdot 10^{-2}$
0.75	3.78	$4.6 \cdot 10^{-2}$	3.93	$1.4 \cdot 10^{-2}$
1.00	3.75	$3.5 \cdot 10^{-2}$	3.87	$3.5 \cdot 10^{-2}$

*molarer Anteil bezüglich TBHP, **Standardabweichung des Mittelwertes

Tab. 68 Geschwindigkeitskonstanten des AsAc-Zerfalls im Redoxinitiator AsAc/TBHP/Fe(III), UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen, Variierung des initialen molaren AsAc-Anteils.

AsAc-Anteil*	Temperatur [°C]	$k_{1, \text{Ord. 33\%}}$ [min ⁻¹]	k_{WEIBULL} [min ⁻¹]
1.00	35	$6.7 \cdot 10^{-3} \pm 6.6 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-3} \pm 4.9 \cdot 10^{-4}$
0.75	35	$6.6 \cdot 10^{-3} \pm 2.7 \cdot 10^{-4}$	$5.5 \cdot 10^{-3} \pm 1.8 \cdot 10^{-4}$
0.50	35	$9.7 \cdot 10^{-3} \pm 2.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2} \pm 2.6 \cdot 10^{-3}$
0.30	35	$1.3 \cdot 10^{-2} \pm 2.3 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-2} \pm 2.7 \cdot 10^{-3}$
1.00	45	$1.7 \cdot 10^{-2} \pm 3.6 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-2} \pm 6.2 \cdot 10^{-3}$
0.75	45	$1.7 \cdot 10^{-2} \pm 3.1 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-2} \pm 4.0 \cdot 10^{-4}$
0.50	45	$1.8 \cdot 10^{-2} \pm 1.9 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-2} \pm 2.5 \cdot 10^{-2}$
0.30	45	$2.4 \cdot 10^{-2} \pm 2.5 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-2} \pm 2.8 \cdot 10^{-3}$
1.00	55	$2.5 \cdot 10^{-2} \pm 8.3 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-2} \pm 2.7 \cdot 10^{-3}$
0.75	55	$2.9 \cdot 10^{-2} \pm 4.7 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-2} \pm 2.5 \cdot 10^{-3}$
0.50	55	$6.6 \cdot 10^{-2} \pm 2.2 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-2} \pm 1.5 \cdot 10^{-4}$
0.30	55	$6.3 \cdot 10^{-2} \pm 1.4 \cdot 10^{-2}$	$9.5 \cdot 10^{-2} \pm 1.9 \cdot 10^{-2}$
1.00	65	$5.7 \cdot 10^{-2} \pm 2.1 \cdot 10^{-2}$	$4.9 \cdot 10^{-2} \pm 1.6 \cdot 10^{-2}$
0.75	65	$8.3 \cdot 10^{-2} \pm 1.2 \cdot 10^{-2}$	$7.8 \cdot 10^{-2} \pm 1.6 \cdot 10^{-2}$
0.50	65	$8.8 \cdot 10^{-2} \pm 4.0 \cdot 10^{-2}$	$7.5 \cdot 10^{-2} \pm 3.7 \cdot 10^{-2}$
0.30	65	$1.4 \cdot 10^{-1} \pm 1.3 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-1} \pm 1.8 \cdot 10^{-2}$
1.00	75	$1.8 \cdot 10^{-1} \pm 5.3 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-1} \pm 5.0 \cdot 10^{-3}$
0.75	75	$1.8 \cdot 10^{-1} \pm 2.0 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-1} \pm 1.8 \cdot 10^{-2}$
0.50	75	$2.3 \cdot 10^{-1} \pm 1.7 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-1} \pm 4.5 \cdot 10^{-3}$
0.30	75	$3.0 \cdot 10^{-1} \pm 4.9 \cdot 10^{-2}$	$2.3 \cdot 10^{-1} \pm 2.4 \cdot 10^{-2}$

*molarer Anteil bezüglich TBHP

Tab. 69 Geschwindigkeitskonstanten des AsAc-Zerfalls im Redoxinitiator AsAc/TBHP/Fe(III), UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen, Variierung des initialen molaren Fe-Anteils.

Fe(III)-Anteil*	Temperatur [°C]	$k_{1, \text{Ord. 33\%}}$ [min ⁻¹]	k_{WEIBULL} [min ⁻¹]
0.009	35	$4.5 \cdot 10^{-2} \pm 7.1 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-2} \pm 1.8 \cdot 10^{-3}$
0.012	35	$4.5 \cdot 10^{-2} \pm 4.0 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-2} \pm 4.7 \cdot 10^{-3}$
0.015	35	$4.8 \cdot 10^{-2} \pm 4.2 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-2} \pm 5.1 \cdot 10^{-3}$
0.030	35	$9.6 \cdot 10^{-2} \pm 5.3 \cdot 10^{-3}$	$7.1 \cdot 10^{-2} \pm 7.3 \cdot 10^{-3}$
0.009	45	$6.0 \cdot 10^{-2} \pm 5.8 \cdot 10^{-4}$	$4.4 \cdot 10^{-2} \pm 6.9 \cdot 10^{-3}$
0.012	45	$7.1 \cdot 10^{-2} \pm 8.7 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{-2} \pm 9.4 \cdot 10^{-2}$
0.015	45	$9.8 \cdot 10^{-2} \pm 1.2 \cdot 10^{-2}$	$6.9 \cdot 10^{-2} \pm 6.5 \cdot 10^{-3}$
0.030	45	$1.5 \cdot 10^{-1} \pm 2.0 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-1} \pm 9.2 \cdot 10^{-3}$
0.009	65	$1.2 \cdot 10^{-1} \pm 1.8 \cdot 10^{-2}$	$8.5 \cdot 10^{-2} \pm 1.9 \cdot 10^{-2}$
0.012	65	$1.4 \cdot 10^{-1} \pm 2.9 \cdot 10^{-1}$	$1.1 \cdot 10^{-1} \pm 3.0 \cdot 10^{-2}$
0.015	65	$1.8 \cdot 10^{-1} \pm 1.4 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-1} \pm 1.4 \cdot 10^{-2}$
0.030	65	$3.2 \cdot 10^{-1} \pm 5.1 \cdot 10^{-2}$	$2.7 \cdot 10^{-1} \pm 1.1 \cdot 10^{-1}$
0.009	75	$1.8 \cdot 10^{-1} \pm 1.4 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-1} \pm 1.8 \cdot 10^{-2}$
0.012	75	$2.0 \cdot 10^{-1} \pm 2.1 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-1} \pm 3.8 \cdot 10^{-2}$
0.015	75	$1.7 \cdot 10^{-1} \pm 1.7 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-1} \pm 1.8 \cdot 10^{-2}$
0.03	75	$4.5 \cdot 10^{-1} \pm 2.0 \cdot 10^{-2}$	$4.4 \cdot 10^{-1} \pm 2.1 \cdot 10^{-2}$

*molarer Anteil bezüglich AsAc und TBHP

Tab. 70 Geschwindigkeitskonstanten des AsAc-Zerfalls im Redoxinitiator AsAc/NaPS/Fe(III), UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen, Variierung des initialen molaren Fe-Anteils.^[84]

AsAc-Anteil*	Temperatur [°C]	$k_{1, \text{Ord. 33\%}}$ [min ⁻¹]	k_{WEIBULL} [min ⁻¹]
1.25	55	$6.9 \cdot 10^{-1} \pm 8.1 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-1} \pm 7.7 \cdot 10^{-3}$
1.00	55	$1.2 \cdot 10^{-1} \pm 2.4 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-1} \pm 2.1 \cdot 10^{-2}$
0.75	55	$2.1 \cdot 10^{-1} \pm 2.2 \cdot 10^{-2}$	$2.2 \cdot 10^{-1} \pm 2.0 \cdot 10^{-2}$
0.50	55	$4.0 \cdot 10^{-1} \pm 4.0 \cdot 10^{-2}$	$4.3 \cdot 10^{-1} \pm 1.1 \cdot 10^{-2}$
0.30	55	$5.0 \cdot 10^{-1} \pm 1.4 \cdot 10^{-1}$	$5.9 \cdot 10^{-1} \pm 1.1 \cdot 10^{-1}$

*molarer Anteil bezüglich NaPS

Tab. 71 Geschwindigkeitskonstanten des AsAc-Zerfalls im Redoxinitiator AsAc/NaPS/Fe(III), UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen, Variierung des initialen Fe-Anteils.^[84]

Fe(III)-Anteil*	Temperatur [°C]	$k_{1, \text{Ord. 33\%}}$ [min ⁻¹]	k_{WEIBULL} [min ⁻¹]
0.003	55	$1.2 \cdot 10^{-1} \pm 2.4 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-1} \pm 2.1 \cdot 10^{-2}$
0.009	55	$3.0 \cdot 10^{-1} \pm 2.2 \cdot 10^{-2}$	$3.1 \cdot 10^{-1} \pm 2.3 \cdot 10^{-2}$
0.012	55	$3.8 \cdot 10^{-1} \pm 2.3 \cdot 10^{-2}$	$3.8 \cdot 10^{-1} \pm 2.9 \cdot 10^{-2}$
0.015	55	$5.0 \cdot 10^{-1} \pm 2.1 \cdot 10^{-3}$	$4.9 \cdot 10^{-1} \pm 1.3 \cdot 10^{-2}$

*molarer Anteil bezüglich AsAc und NaPS

Tab. 72 Geschwindigkeitskonstanten des AsAc-Zerfalls im Redoxinitiator AsAc/NaPS/Fe(III), UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen, Variierung der Temperatur.^[84]

Temperatur [°C]	$k_{1, \text{Ord. 33\%}}$ [min ⁻¹]	k_{WEIBULL} [min ⁻¹]
25	$1.4 \cdot 10^{-2} \pm 6.7 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-2} \pm 5.3 \cdot 10^{-4}$
35	$2.0 \cdot 10^{-2} \pm 1.8 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-2} \pm 2.4 \cdot 10^{-3}$
45	$5.4 \cdot 10^{-2} \pm 9.3 \cdot 10^{-3}$	$5.4 \cdot 10^{-2} \pm 7.3 \cdot 10^{-3}$
55	$1.2 \cdot 10^{-1} \pm 2.4 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-1} \pm 2.1 \cdot 10^{-2}$
65	$2.5 \cdot 10^{-1} \pm 1.0 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-1} \pm 1.1 \cdot 10^{-2}$

*konstantes molares Einsatzverhältnis AsAc/NaPS/Fe(III) = 1.0 : 1.0 : 3.0 · 10⁻³

Tab. 73 Eingabefaktoren Modell 1.

Run	AsAc-Anteil*	T [°C]	k [min ⁻¹]
1	1	15	$4.3 \cdot 10^{-4}$
2	1	25	$1.3 \cdot 10^{-3}$
3	1	35	$3.7 \cdot 10^{-3}$
4	1	45	$9.7 \cdot 10^{-3}$
5	1	55	$2.4 \cdot 10^{-2}$
6	1	65	$5.7 \cdot 10^{-2}$
7	1	75	$1.3 \cdot 10^{-1}$
8	0.75	15	$6.4 \cdot 10^{-4}$
9	0.75	25	$1.8 \cdot 10^{-3}$
10	0.75	35	$4.9 \cdot 10^{-3}$
11	0.75	45	$1.2 \cdot 10^{-2}$
12	0.75	55	$2.9 \cdot 10^{-2}$
13	0.75	65	$6.5 \cdot 10^{-2}$
14	0.75	75	$1.4 \cdot 10^{-1}$
15	0.5	15	$1.5 \cdot 10^{-3}$
16	0.5	25	$3.9 \cdot 10^{-3}$
17	0.5	35	$9.5 \cdot 10^{-3}$
18	0.5	45	$2.2 \cdot 10^{-2}$
19	0.5	55	$4.8 \cdot 10^{-2}$
20	0.5	65	$1.0 \cdot 10^{-1}$
21	0.5	75	$2.0 \cdot 10^{-1}$
22	0.3	15	$3.3 \cdot 10^{-3}$
23	0.3	25	$7.5 \cdot 10^{-3}$
24	0.3	35	$1.6 \cdot 10^{-2}$
25	0.3	45	$3.4 \cdot 10^{-2}$
26	0.3	55	$6.7 \cdot 10^{-2}$
27	0.3	65	$1.3 \cdot 10^{-1}$
28	0.3	75	$2.3 \cdot 10^{-1}$

*molarer Anteil bezüglich TBHP

Tab. 74 Eingabefaktoren Modell 2.

Run	Fe-Kat-Anteil*	T [°C]	k [min ⁻¹]
1	0.003	15	$4.3 \cdot 10^{-4}$
2	0.009	15	$6.6 \cdot 10^{-3}$
3	0.012	15	$1.1 \cdot 10^{-2}$
4	0.015	15	$1.5 \cdot 10^{-2}$
5	0.03	15	$2.6 \cdot 10^{-2}$
6	0.003	25	$1.3 \cdot 10^{-3}$
7	0.009	25	$1.2 \cdot 10^{-2}$
8	0.012	25	$1.9 \cdot 10^{-2}$
9	0.015	25	$2.5 \cdot 10^{-2}$
10	0.030	25	$4.5 \cdot 10^{-2}$
11	0.003	35	$3.7 \cdot 10^{-3}$
12	0.009	35	$2.0 \cdot 10^{-2}$
13	0.012	35	$3.0 \cdot 10^{-2}$
14	0.015	35	$4.0 \cdot 10^{-2}$
15	0.030	35	$7.3 \cdot 10^{-2}$
16	0.003	45	$9.7 \cdot 10^{-3}$
17	0.009	45	$3.2 \cdot 10^{-2}$
18	0.012	45	$4.7 \cdot 10^{-2}$
19	0.015	45	$6.4 \cdot 10^{-2}$
20	0.030	45	$1.2 \cdot 10^{-1}$
21	0.003	55	$2.4 \cdot 10^{-2}$
22	0.009	55	$5.2 \cdot 10^{-2}$
23	0.012	55	$7.1 \cdot 10^{-2}$
24	0.015	55	$9.8 \cdot 10^{-2}$
25	0.030	55	$1.8 \cdot 10^{-1}$
26	0.003	65	$5.7 \cdot 10^{-2}$
27	0.009	65	$8.1 \cdot 10^{-2}$
28	0.012	65	$1.1 \cdot 10^{-1}$
29	0.015	65	$1.5 \cdot 10^{-1}$
30	0.030	65	$2.7 \cdot 10^{-1}$
31	0.003	75	$1.3 \cdot 10^{-1}$
32	0.009	75	$1.2 \cdot 10^{-1}$
33	0.012	75	$1.5 \cdot 10^{-1}$

Run	Fe-Kat-Anteil*	T [°C]	k [min ⁻¹]
34	0.015	75	$2.1 \cdot 10^{-1}$
35	0.030	75	$3.9 \cdot 10^{-1}$

*molarer Anteil bezüglich AsAc und TBHP

Tab. 75 Verifikationsmessungen Modell 1.

AsAc-Anteil*	Temperatur [°C]	k _{WEIBULL} [min ⁻¹]
0.3 ^{***}	21	$7.2 \cdot 10^{-3} \pm 6.2 \cdot 10^{-5}$
0.4 ^{****}	35	$1.8 \cdot 10^{-2} \pm 9.3 \cdot 10^{-3}$
0.4 ^{****}	45	$3.8 \cdot 10^{-2} \pm 2.4 \cdot 10^{-2}$
0.4 ^{****}	65	$1.2 \cdot 10^{-1} \pm 3.3 \cdot 10^{-2}$
0.4 ^{****}	75	$2.4 \cdot 10^{-1} \pm 2.2 \cdot 10^{-2}$
1.0 ^{**}	44	$1.1 \cdot 10^{-2} \pm 1.1 \cdot 10^{-3}$
1.0 ^{**}	59	$3.5 \cdot 10^{-2} \pm 1.1 \cdot 10^{-2}$
1.0 ^{***}	60	$4.9 \cdot 10^{-2} \pm 3.4 \cdot 10^{-4}$
1.0 ^{***}	60	$4.3 \cdot 10^{-2} \pm 2.4 \cdot 10^{-4}$

*molarer Anteil bezüglich TBHP, ** Literatur^[18] *** Einzelbestimmung von k, d.h. Fehlerangabe auf Grundlage der Güte der individuellen Fits. **** Dreifachbestimmung von k, d.h. Fehlerangabe als Standardabweichung des Mittelwertes.

Tab. 76 Verifikationsmessungen Modell 2.

Fe-kat-Anteil*	Temperatur [°C]	k _{WEIBULL} [min ⁻¹]
0.003	60	$4.3 \cdot 10^{-2} \pm 2.4 \cdot 10^{-4}$
0.009	25	$1.3 \cdot 10^{-2} \pm 4.5 \cdot 10^{-5}$
0.009	60	$5.9 \cdot 10^{-2} \pm 2.4 \cdot 10^{-4}$
0.009	60	$6.6 \cdot 10^{-2} \pm 2.2 \cdot 10^{-4}$
0.015	20	$2.0 \cdot 10^{-2} \pm 4.8 \cdot 10^{-5}$
0.015	20	$1.3 \cdot 10^{-2} \pm 2.9 \cdot 10^{-5}$
0.030	60	$1.6 \cdot 10^{-1} \pm 7.9 \cdot 10^{-4}$

*molarer Anteil bezüglich AsAc und TBHP, Einzelbestimmung von k, d.h. Fehlerangabe auf Grundlage der Güte der individuellen Fits.

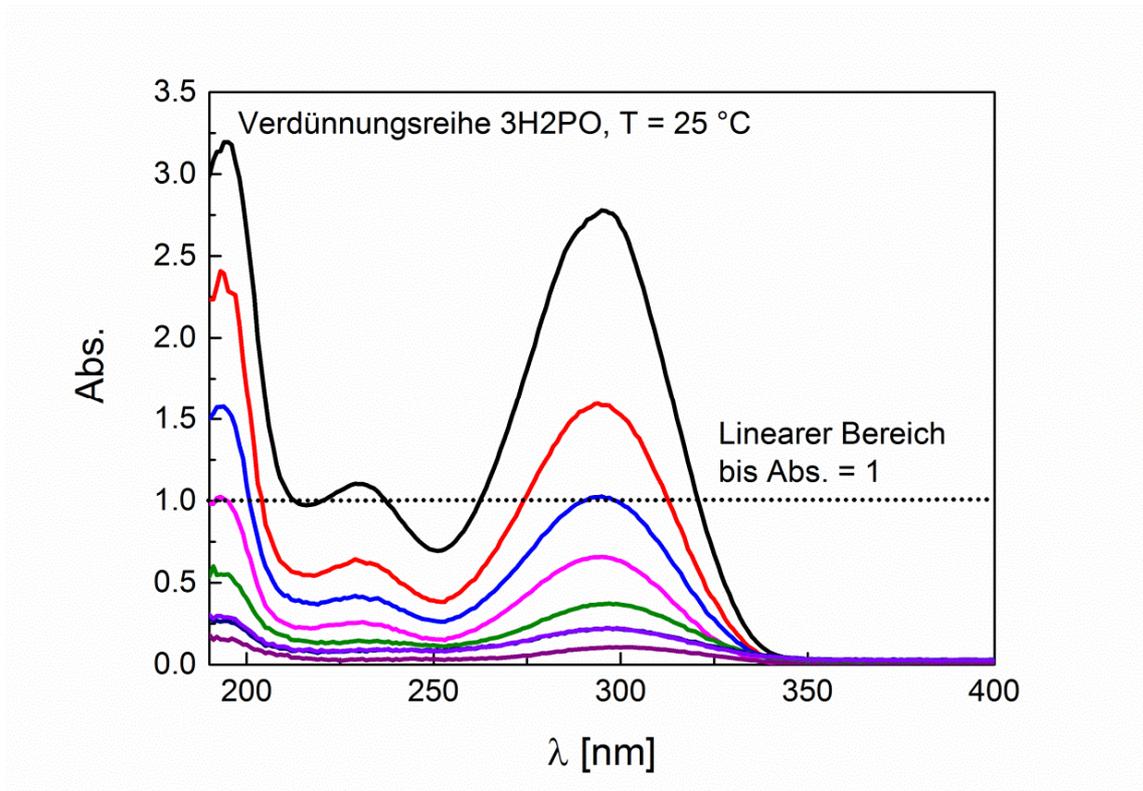


Abb. 117 UV-VIS Spektren von 3-Hydroxy-2-Pyron ($2.2 \cdot 10^{-5}$ - $6.0 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹) in Wasser.

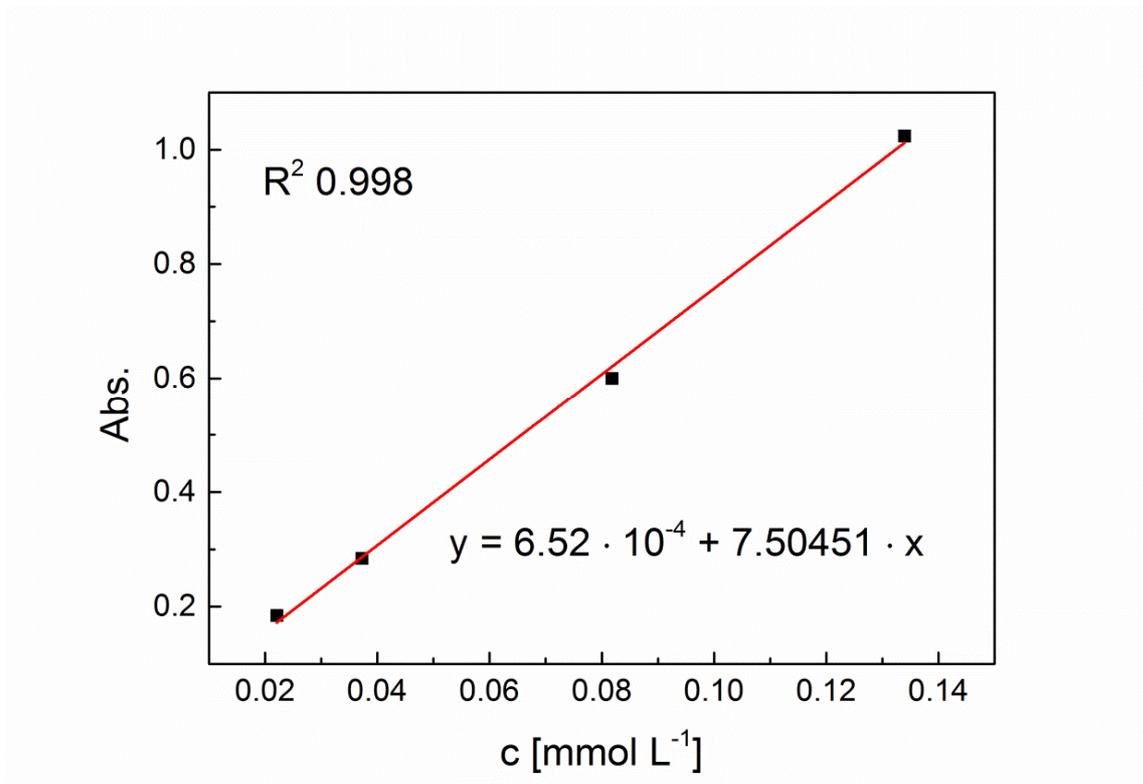


Abb. 118 Kalibrierung des Intensität des Absorptionsmaximums (294.8 nm) von 3-Hydroxy-2-Pyron in Wasser auf die Konzentration.

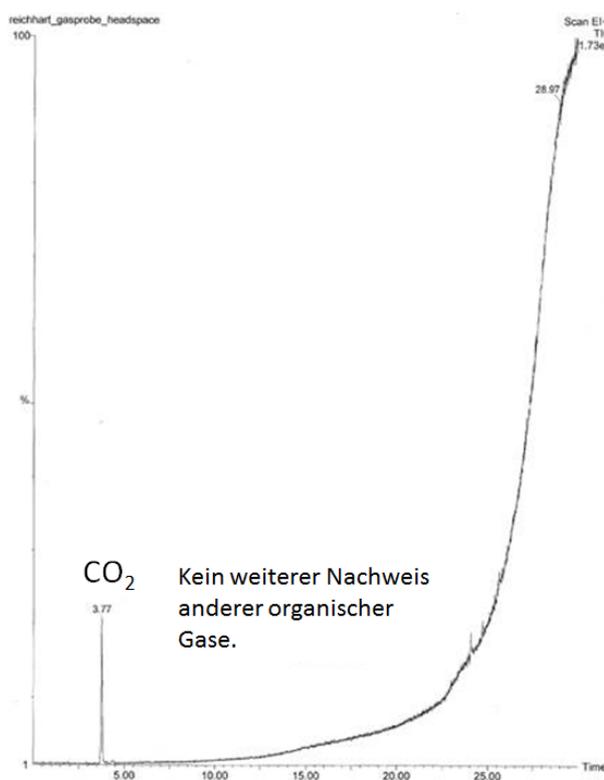


Abb. 119 Nachweis der CO₂-Entwicklung bei der Reaktion des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe(III) mittels Headspace-GC.

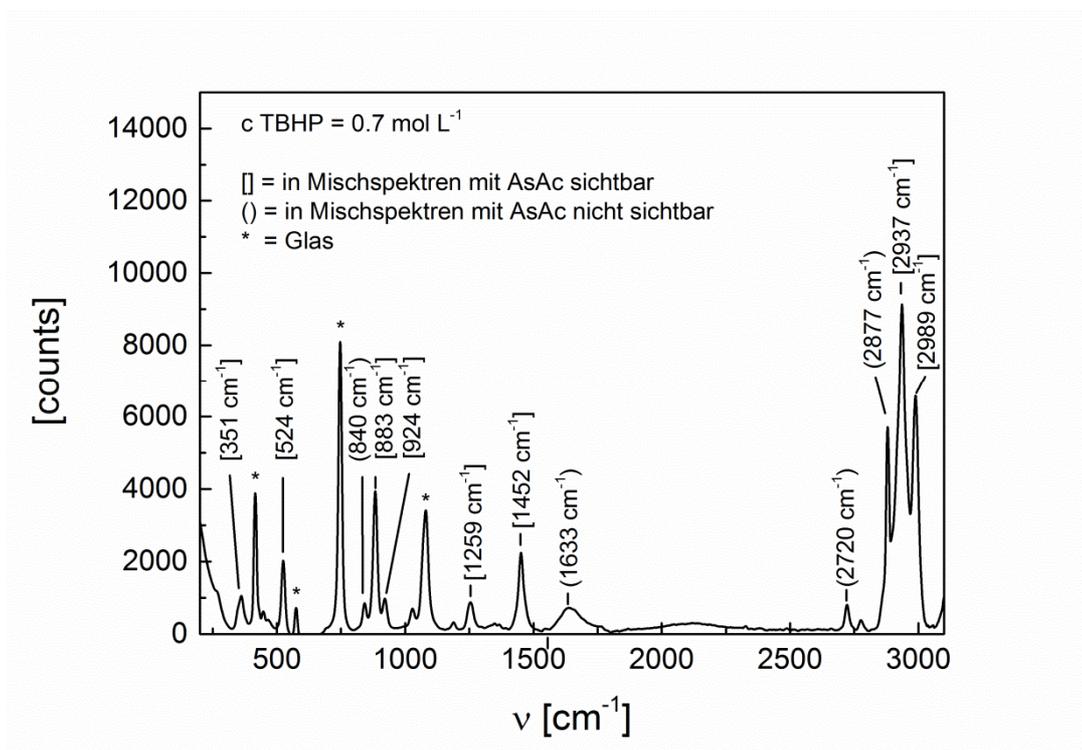


Abb. 120 RAMAN-Spektrum von TBHP in H₂O.

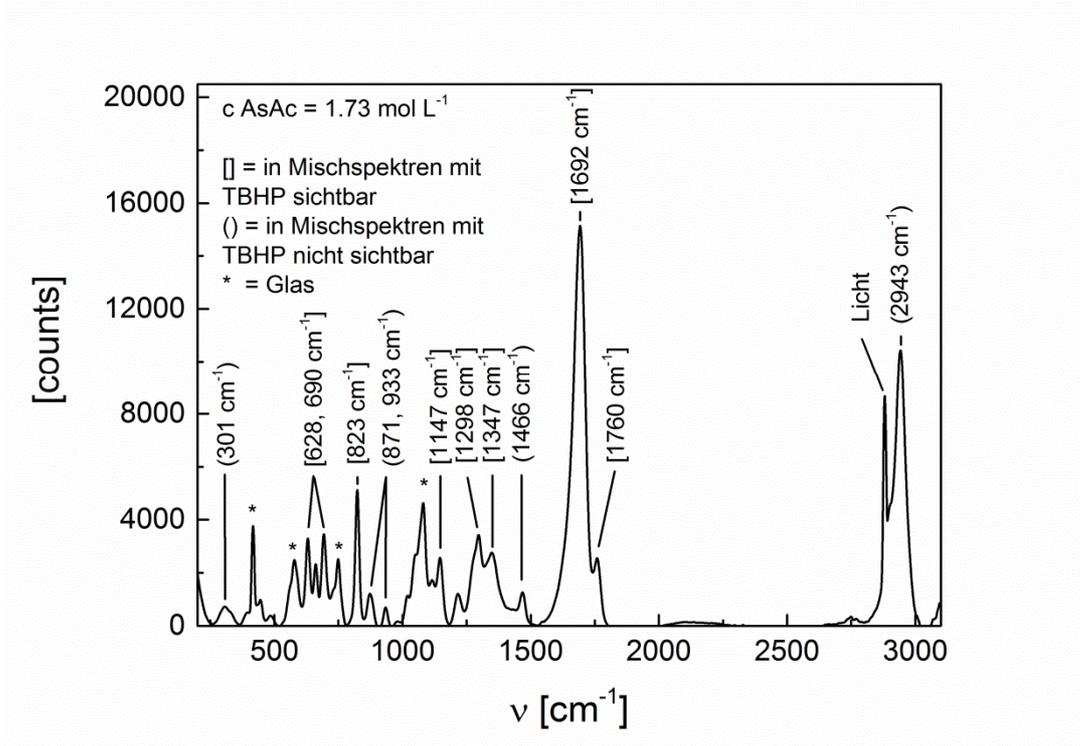


Abb. 121 RAMAN-Spektrum von AsAc in H_2O .

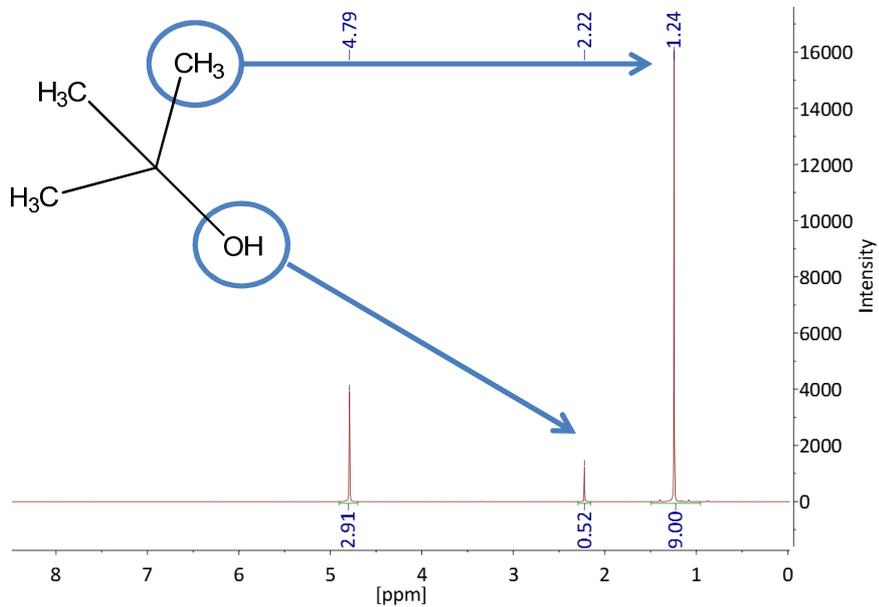


Abb. 122 1H -NMR-Spektrum in D_2O eines bei 70 - 72 °C nach Beendigung der Reaktion erhaltenen Destillats des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe(III), Nachweis von tert-Butanol.

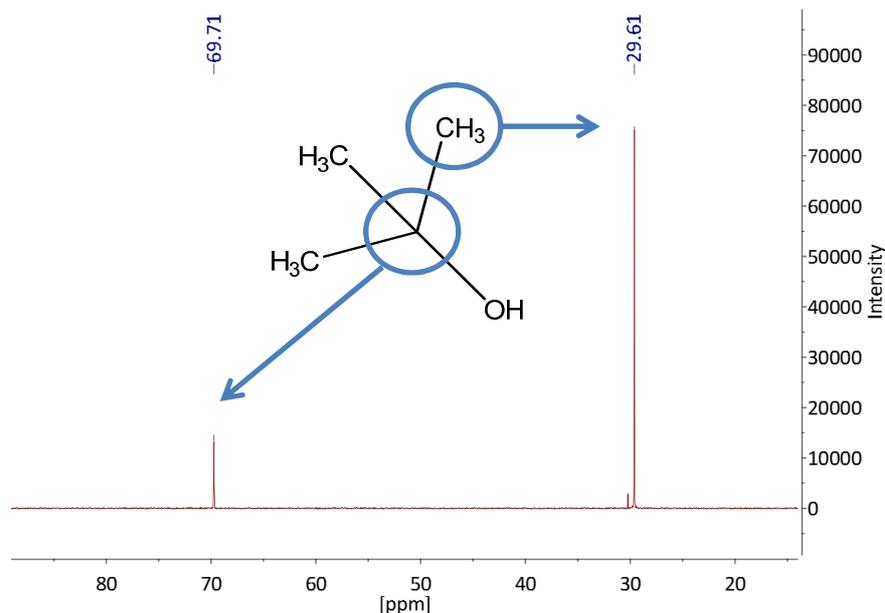


Abb. 123 ^{13}C -NMR-Spektrum in D_2O eines bei 70 - 72 °C nach Beendigung der Reaktion erhaltenen Destillats des Redoxinitiators AsAc/TBHP/Fe(III), Nachweis von tert-Butanol.

Tab. 77 pH-Werte zu Beginn und am Ende der Reaktionen bei unterschiedlichen AsAc-Initialkonzentrationen (RAMAN-spektroskopische Untersuchungen).

Molarer Peroxid-Anteil*	pH _{start}	pH _{ende}
0.5**	2.38	2.37
1.0**	2.36	2.09
2.0**	2.39	1.69
1.0***	1.41	0.88

*molarer Anteil bezüglich AsAc, **Peroxid TBHP, ***Peroxid NaPS

Tab. 78 pH-Werte zu Beginn und am Ende der Reaktionen bei unterschiedlichen AsAc-Initialkonzentrationen (ESR-spektroskopische Untersuchungen).

Molarer AsAc-Anteil*	pH _{start}	pH _{ende}
0.5**	2.93	2.57
1.0**	2.48	1.71

*molarer Anteil bezüglich TBHP

10.6. Auflistung der verwendeten Gefahrstoffe nach GHS

Tab. 79 Liste der verwendeten Substanzen, ihrer GHS-Gefahrenstoffkennung und ihrer H-Sätze und P-Sätze.^[109]

Name	Kennzeichnung	H Sätze P Sätze
Aceton		H: 225-319-336 P: 210-261-305+351 + 338
Ameisensäure 97%		H: 226-302-314-331 P: 210-280-303+361+353-304+340+310-305+351+338-403+233
Ammonium Eisen(III)-sulfat-Dodecahydrat		H: 315-319 P: 305+351+338
Ammoniumpersulfat		H: 272-302-315-317-319-334-335 P: 220-261-280-305+351+338-342+311
Argon		H: 280 P: 403
L-Ascorbinsäure	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008	
Dem. Wasser	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008	
Ammonium Eisen(II)-sulfat-Hexahydrat	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008	
3-Hydroxy-2-Pyron	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008	
Polyvinylalkohol	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008	
Dodecan		H: 304 P: 301+310-331
Ethylendiamintetra-essigsäure		H: 319 P: 305+351+338

Name	Kennzeichnung	H Sätze P Sätze
Hydrochinon		H : 351-341-302-318-317-400 P: 273-280-305+351+338-302+352-313
Luperox® TBH70X, <i>tert.</i> -Butylhydroperoxid-Lösung		H: 226-242-302-311-314-317-331-341-411 P: 220-261-273-280-305+351+338-P310
Kaliumpersulfat		H: 226-242-302-311-314-317-331-341-411 P: 220-261-280-305+351+338-342+311
Methanol		H: 225-331-311-301-370 P: 210-233-280-302+352-304+340-308+310-403+235
Natriumhydroxid		H: 290-314 P: 280-301+330+331-305+351+338-308+310
Natriumpersulfat		H: 272-302-315-317-319-334-335 P: 210-261-280-302+352-305+351+338-308+313
N,N-Dimethylacetamid		H: 360D-312+332-319 P: 201-302+352-305+351+338-308+313
Tetrahydrofuran		H: 225-302-319-335-351 P: 210-280-301+312+330-305+351+338-370+378-403+235
Toluol		H: 225-361d-304-373-315-336 P: 210-240-301+310+330-302+352-308+313-314-403+233
Versa® 10		H: 410 P: 273-501
Vinylacetat CAS: 108-05-4		H: 225-332-335-351-412 P: 210-261-273-304+340+312-403+235

10.7. Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Tab. 80 Verwendete Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
APS	Ammoniumpersulfat
AsAc	Ascorbinsäure
bidest.	zweifach destilliert
DAsAc	Dehydroascorbinsäure
dem.	demineralisiert
DLS	Dynamische Lichtstreuung
ESR	Elektronenspinresonanz
Fe(II)	Ammoniumeisen(II)-Sulfat Hexahydrat
Fe(III)	Ammoniumeisen(III)-Sulfat Dodecahydrat
Fe-kat	Fe(II) oder Fe(III)
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
3H ₂ PO	3-Hydroxy-2-Pyron
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
KPS	Kaliumpersulfat
NaPS	Natriumpersulfat
PDI	Polydispersitätsindex
PVA	Polyvinylalkohol
PVAc	Polyvinylacetat
TBHP	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
THF	Tetrahydrofuran
VAc	Vinylacetat
VOC	<i>volatile organic compound</i>

Tab. 81 Verwendete Symbole

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
A	Hyperfeinkopplungskonstante	T
A_0	Frequenzfaktor	
Abs	Absorption	
c	Konzentration	mol L ⁻¹
c_0	Konzentration zu Reaktionsbeginn	mol L ⁻¹
c_p	Wärmekapazität	J K ⁻¹
E	Energie	J
E_a	Aktivierungsenergie	kJ mol ⁻¹
F_i	Feedstrom	g min ⁻¹
h	Planck-Konstante	$6.6 \cdot 10^{-34}$ J s
g	Landé-Faktor	
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	J mol ⁻¹
$\Delta H_{1/2}$	Halbwertsbreite	
I	Strahlungsintensität	
i	normierte Signalintensität (RAMAN-Spektren)	
i_{\min}, i_{\max}	Intensitätsminimum, Intensitätsmaximum (ESR-Spektren)	
$i_{0, \max}$	Maximale Signalintensität zu Reaktionsbeginn (ESR-Spektren)	
k	Geschwindigkeitskonstante	min ⁻¹ / mol L ⁻¹ min ⁻¹ / L mol ⁻¹ min ⁻¹
l	Länge	cm
m	Masse	g
M	molare Masse	g mol ⁻¹

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
m_l	Magnetquantenzahl	
M_n	Zahlenmittlere Molmasse	g mol^{-1}
M_p	Monomerkonzentration in den Partikeln	mol L^{-1}
n	molarer Stoffmengenanteil	
N_A	Avogadro-Zahl	$6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
N_M	zahlenmittlere Partikelgröße	nm
N_p	Anzahl der Partikel	L^{-1}
p	Druck	mpas
P	Leistung	W
\dot{Q}	Wärmestrom	$\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-3}$
t	Zeit	min
$t_{1/2}$	Halbwertszeit	min
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C} / \text{K}$
T_{Mantel}	Temperatur im Reaktormantel	$^{\circ}\text{C}$
T_R / T_{Reaktor}	Temperatur des Reaktorinhaltes	$^{\circ}\text{C}$
R	Universelle Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
R^2	Bestimmtheitsmaß	
R_p	Polymerisationsgeschwindigkeit	$\% \text{ min}^{-1}$
$U_{1.\text{order}}$	AsAc-Umsatz bis zu dem die Reaktion einer Kinetik erster Ordnung folgt	%
α	WEIBULL Skalierungsfaktor	
α	thermischer Umsatz	%
β	WEIBULL Formkonstante	β
ε	molarer Extinktionskoeffizient	ε

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
λ	Wellenlänge	nm
ν	Wellenzahl	cm^{-1}
σ	Abschirmkonstante	
ν	Frequenz	s^{-1}
χ	Umsatz	%

Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg _____
(Datum)

(Unterschrift)