14 Versuche bei 180°C in verschiedenen Lösungsmitteln

Die kinetischen Versuche bei 180°C wurden ebenfalls mittels eines Dilatometers durchgeführt. Das verwendete Dilatometervolumen betrug 122,48 mL. Um die Startphase zu Beginn der Polymerisation zu verkürzen, wurde das Monomer (HEMA) mit einer modifizierten Spritze mittels eines flexiblen Kupferrohres kurz über den Boden des Dilatometers in das auf 180°C erhitzte Lösungsmittel eingespritzt. So konnte die Aufheizphase stark reduziert werden. Die Verwendung von Xylol als Lösungsmittel schied wegen seines zu niedrigen Siedepunktes aus, da drucklos gearbeitet werden sollte. Statt dessen wurden andere Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von über 180°C gewählt. Diese sollten in der Polarität und der Struktur möglichst identisch mit dem nachher zu verwendenden Lösungsmittel Xylol sein. Die erste Wahl fiel auf Tetrahydronaphtalin (THN). Der Siedepunkt liegt bei dieser Verbindung bei 207°C. Auch die Dielektrizitätskonstante (DK) liegt mit 2,6 nur unwesentlich höher als bei Xylol mit einer DK von 2,4. Bei diesem Lösungsmittel traten allerdings folgende Probleme auf:

1. Es kann kein Grenzwert der Volumenkontraktion bestimmt werden, da der Grenzwert wie beim Lösungsmittel DMSO bei 60°C von der Konzentration des Monomers abhängt.
2. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist im Verhältnis zur Temperatur sehr niedrig.
3. Eine Erhöhung der Initiatorkonzentration (tert.-Butylhydroperoxid) bewirkt keine wesentlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit.
4. Es wird kein Polymer, sondern nur ein bei Raumtemperatur zähflüssiges Oligomer, erhalten. Das Zahlenmittel des so erzeugten Oligomers beträgt ~ 500 - 1000 $g \cdot mol^{-1}$.
5. Das Oligomer enthält einen wesentlichen Anteil (bis zu ~ 50%) an Aromaten (^1H - NMR- Untersuchung).
6. Die Reaktionsordnung bezüglich des Monomers ist abhängig von der Wahl der Auswertungsmethode. Während bei der Auswertung nach der Differentialmethode wieder eine Ordnung von 1 erhalten wird, ergibt die Auswertung nach der Methode der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit eine wesentlich höhere Reaktionsordnung.

Dies alles zeigt, daß das Lösungsmittel mit den Radikalen reagiert. Der Angriff des Radikals erfolgt hierbei an der alphastelligen Methylengruppe des Lösungsmittels (^{1}H-NMR Untersuchungen). Das Lösungsmittel wirkt so als starker Kettenüberträger. Da aber die Reinitierung des entstandenen relativ stabilen sterisch gehinderten Radikals nur sehr langsam verläuft, ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr langsam. Durch die hohe Konzentration des Lösungsmittels im Vergleich zur Konzentration des Monomers ist die Wahrscheinlichkeit der Übertragung des Radikals auf das Lösungsmittel sehr hoch. Die Kette wird also sehr schnell, durchschnittlich nach zwei bis vier Additionen des Monomers, abgebrochen. Durch den starken Einbau des Lösungsmittels läßt sich auch kein Grenzwert der Volumenkontraktion bestimmen, da bei geringer werdenden Monomerkonzentrationen die Wahrscheinlichkeit des Einbaus des Lösungsmittels stark ansteigt.

Es wurde also nach einem Lösungsmittel gesucht, welches keine Methylengruppe am Aromaten aufweist. Als weiteres, Xylol ähnliches Lösungsmittel wurde nun das 1,2,3,5-Tetramethylbenzol (Isodurol) ausgewählt. Dieses Lösungsmittel unterscheidet sich von dem Xylol nur durch die zusätzlich vorhandenen Methylgruppen, welche für den geforderten höheren Siedepunkt benötigt werden. Allerdings wird auch hier ein Einbau des Lösungsmittels im Polymer beobachtet. Der Austausch des THN durch Isodurol bringt somit keine entscheidenden Vorteile. Um den Effekt der Übertragung des Lösungsmittels zu quantifizieren, wurde als neues Lösungsmittel Diphenylmethan eingesetzt. Dieses Lösungsmittel sollte eine besonders starke Verringerung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch die beiden zur Methylengruppe benachbarten aromatischen Ringe bewirken. In diesem Lösungsmittel wird dann auch eine sehr langsame Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet. Daß trotz der starken Stabilisierung der Radikale eine Polymerisation auftritt, könnte an der sterischen Hinderung der beiden Phenylgruppen am Diphenylmethan liegen. Diese behindern eine Übertragung des Radikals der wachsenden Kette auf das Lösungsmittel.

Als aromatenfreies Lösungsmittel wurde dann Decahydronaphtalin (Decalin) ausgewählt. Dieses Lösungsmittel sollte durch seinen aliphatischen Charakter keine radikalstabilisierende Wirkung aufweisen. Während der Versuche mit Decalin zeigte sich aber, daß das entstehende Polymer bei 180°C unlöslich im Lösungsmittel ist. Es tritt also in Decalin, wie beim Xylol bei 60°C, eine Fällungspolymerisation mit ausgeprägtem Gel- und Glaseffekt auf. Eine weitere kinetische Auswertung dieser Versuche ist damit nicht sinnvoll. Als letztes Lösungsmittel wurde der Diphenylether verwendet. Der Diphenylether sollte das entstehende Polymer lösen und keine Übertragungsreaktionen eingehen, da der Diphenylether keine radikalstabilisierende Gruppen besitzt, welche die wachsenden Radikalketten abbrechen können. Die Polymerisation von HEMA verläuft in Diphenylether nach einer Reaktion erster Ordnung mit einer Reaktionsgeschwindigkeits-konstanten von $1{,}67 \cdot 10^{-6}\ L^{0,5} \cdot mol^{-0,5} \cdot sec^{-1}$ bei einer HEMA-Konzentration von $c_{HEMA} = 1{,}35\ mol \cdot L^{-1}$ (ohne Initiator). Die geringe Gesamtreaktionsgeschwindigkeit läßt sich durch die sehr langsame Autoinitiierung des Monomers HEMA erklären. Diphenylether verhält sich somit bei der Polymerisation von HEMA als ideales Lösungsmittel.

Nachfolgende Tabelle zeigt die verwendeten Lösungsmittel und die beobachteten Reaktionen.

Verwendetes Lösungsmittel	beobachtete Reaktion
Tetrahydronaphtalin	Lösungspolymerisation Übertragungsreaktionen des Lösungsmittels
1,2,3,5-Tetreamethylbenzol	Lösungspolymerisation Übertragungsreaktionen des Lösungsmittels
Diphenylmethan	Lösungspolymerisation Übertragungsreaktionen des Lösungsmittels
Decalin	Fällungspolymerisation; keine Übertragung der Radikale
Diphenylether	Lösungspolymerisation; keine Übertragung der Radikale

Tab. 14.1: Verwendete Lösungsmittel und beobachtete Reaktionen bei der Polymerisation von HEMA bei 180°C

Die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Polymerisation von HEMA bei 180°C sind also, durch das Auftreten von Übertragungsreaktionen und durch das Löslichkeitsverhalten des Polymers im Lösungsmittel, sehr von dem verwendeten Lösungsmittel abhängig.

14.1 Überprüfung der Initiatorabhängigkeit

Zur Überprüfung der Initiatorabhängigkeit der Polymerisation wurde jeweils eine geringe Menge an verschiedenen Initiatoren mit Hilfe einer weiteren modifizierten Spritze in das für die Polymerisation von HEMA bei 180°C geeignete Lösungsmittel Diphenylether hinzugegeben. Als Initiator wurden folgende Peroxide ausgewählt:

Initiator	Halbwertszeit bei 180°C	beobachtete Reaktion
tert-Butylhydroperoxid	314 min	sehr stark beschleunigte Polymerisation
Cumolhydroperoxid	120 min	beschleunigte Polymerisation
Di-*tert*-butylperoxid	2,53 min	extrem beschleunigte Polymerisation

Tab. 14.1.1: Eigenschaften der Initiatoren auf die Polymerisation von HEMA bei 180°C in Diphenylether

Es zeigt sich, daß das Cumolhydroperoxid als Initiator für die Polymerisation von HEMA bei 180°C nur bedingt geeignet ist, da das durch den Zerfall entstehende Radikal stabilisiert ist und sich so an Übertragungsreaktionen beteiligen kann. Im Gegensatz dazu ist das *tert*-Butylradikal ein sehr wirksamer Initiator. Besonders bei der Verwendung von Di-*tert*-butylperoxid ist die Reaktionsgeschwindigkeit, bedingt durch die sehr niedrige Halbwertszeit des Initiators, extrem hoch und die Reaktion schon nach wenigen Minuten beendet. Weitere Untersuchungen zeigten, daß Luftsauerstoff bei diesen hohen Temperaturen im Gegensatz zu niedrigeren Temperaturen /28/ keinen signifikanten Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit hat.

Da bei der Darstellung des Copolymers in Xylol mit starken Übertragungsreaktionen und mit einer starken Selbstinitiierung der Monomere (besonders von Styrol) gerechnet werden mußte, wurden in dem System von Diphenylether als Lösungsmittel keine weiteren Untersuchungen durchgeführt. Auch müßte die Monomer- bzw. die Initiator-konzentration wegen der hohen Reaktionsgeschwindigkeit stark abgesenkt werden, so daß ein Vergleich dieser Versuche mit den Versuchen im kontinuierlichen Rührkessel nicht sinnvoll ist.

14.2 Untersuchungen der Polymerisation in technischem Xylol

Da das technische Xylol aus einem Gemisch aus 10% o-Xylol, 62% p-Xylol und 28% Ethylbenzol besteht, wurden Vorversuche in o-Xylol, p-Xylol und Ethylbenzol bei 180°C unter Druck ohne Initiator durchgeführt Die Auswertung erfolgte gravimetrisch durch Auswiegen des entstandenen Polymers. Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden mit den in Diphenylether gemessenen verglichen. Folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse dieser Versuche:

Lösungsmittel	Übertragungsreaktionen	normierte Polymerisationsgeschwindigkeit
Diphenylether	keine	1
Ethylbenzol	starke	~ 0,5
o-Xylol	keine	~ 1
p-Xylol	geringe	~ 0,9

Tab. 14.2.1: Einflüsse der in technischen Xylol enthaltenen Lösungsmittel auf die Übertragungsreaktionen und die Polymerisationsgeschwindigkeit von HEMA bei 180°C

Im Vergleich mit den Reaktionsgeschwindigkeiten in Diphenylether ist die Reaktionsgeschwindigkeit in Ethylbenzol nur etwa halb so hoch und sehr stark von der Lösungsmittelkonzentration abhängig. Im Gegensatz zu o-Xylol zeigt das p-Xylol eine etwas geringere Reaktionsgeschwindigkeit. Auch sind im Polymer mittels ^{1}H-NMR aromatische Anteile nachzuweisen. Da in technischem Xylol die Anteile der Lösungsmittel schwanken können, muß bei niedrigen Monomerkonzentrationen mit deutlich unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten, je nach verwendeter Charge, gerechnet werden. Ein hoher Anteil an Ethylbenzol erniedrigt die Reaktionsgeschwindigkeit und reduziert durch Übertragungreaktionen das Molekulargewicht. Eine exakte Angabe der Reaktionsgeschwindigkeit und der Reaktionsordnung ist nicht möglich, da durch die stark geschwindigkeitsbestimmenden Übertragungsreaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit und die Reaktionsordnung des Monomers sehr stark vom Verhältnis des Monomers zum Lösungsmittel abhängen. Die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten sind allerdings durch die von der HEMA-Konzentration abhängige niedrige Selbstinitiierung sehr niedrig.

HEMA verhält sich somit nur in Diphenylether bei 180°C ideal. Ein Gel- oder Glaseffekt tritt bei 180°C in keinem Lösungsmittel auf. Somit sind auch die vorher bei niedrigen Umsätzen bestimmten Copolymerisationsparameter auch bei hohen Umsätzen zuverlässig und können eingesetzt werden. Von einem idealen Verhalten kann aber trotzdem nicht ausgegangen werden, da mit einer Erhöhung der Temperatur verstärkt Übertragungsreaktionen der Radikale zum Lösungsmittel auftreten. Diese senken sowohl die Kettenlänge des Polymers, als auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation. Während eine Verkürzung der Polymerketten erwünscht ist, ist die Erniedrigung der Polymerisationsgeschwindigkeit von Nachteil. Eine Erhöhung der Initiatorkonzentration, welche die Polymerisationsgeschwindigkeit wieder erhöht, verkürzt zusätzlich auch die Kettenlänge des Polymers. Da die verschiedenen in tech. Xylol enthaltenen Lösungsmittel (o-Xylol, p-Xylol und Ethylbenzol) eine unterschiedliche Tendenz für Übertragungsreaktionen haben, kann z.B. durch Erhöhung des Ethylbenzolanteils das Ausmaß an Übertragungsreaktionen gesteigert werden. Als Initiator ist das Di-*tert*-butylperoxid am besten geeignet, da mit diesem Initiator die höchste Reaktionsgeschwindigkeit erhalten wird. Zusätzlich zu den erwarteten Abhängigkeiten der Polymerisation von der Reaktionstemperatur, der Monomer bzw. der Initiatorkonzentration und der Verweilzeit tritt hier also noch eine Abhängigkeit von der Lösungsmittelzusammensetzung auf, welche durch das Auftreten von Übertragungsreaktionen bedingt ist.

Um eventuelle Unstimmigkeiten der Polymerisationskinetik zu erkennen, wurden die Konzentrations-Zeit-Kurven, welche in Ethanol bei 60°C gemessen wurden, zusätzlich mit dem Simulationspaket für Polymerreaktionen "PREDICI" von Dr. M. Wulkow, CiT GmbH simuliert, da für dieses Lösungsmittel die meisten Daten zur Verfügung standen.