16 Autoklavenversuche

16.1 Beschreibung des Reaktors

Der Reaktor besteht aus einem 1 Liter großen Stahlautoklaven mit einem innen zentriert liegenden Überlaufrohr, durch das das Reaktionsprodukt abfließen kann. Das Flüssigkeitsvolumen im Reaktor wird durch das Überlaufrohr bei stillstehendem Rührer auf 251,7 mL begrenzt. Beim Einschalten des Rührers bildet sich eine von der Drehzahl des Rührers abhängige Trombe, wobei der Flüssigkeitspegel durch die Trombe an den Seiten hochsteigt und innen absinkt. Damit das Reaktionsprodukt aus dem Reaktor bei kontinuierlicher Fahrweise durch das Überlaufrohr ausfließen kann, muß zusätzliche Reaktionsflüssigkeit in den Reaktor hineinfließen. Somit ist das Reaktionsvolumen, bei kontinuierlicher Fahrweise, eine Funktion der Rührerdrehzahl. Das Reaktionsvolumen berechnet sich dann nach folgender Gleichung, wobei U die Umdrehungsgeschwindigkeit in min^{-1} ist:

$$V_R = 3{,}23 \cdot 10^{-4} \cdot U^2 + 0{,}1153 \cdot U + 251{,}7 \qquad (55)$$

Folgendes Diagramm zeigt das Reaktionsvolumen (kontinuierliche Fahrweise) im Verhältnis zur Drehzahl des Rührers:

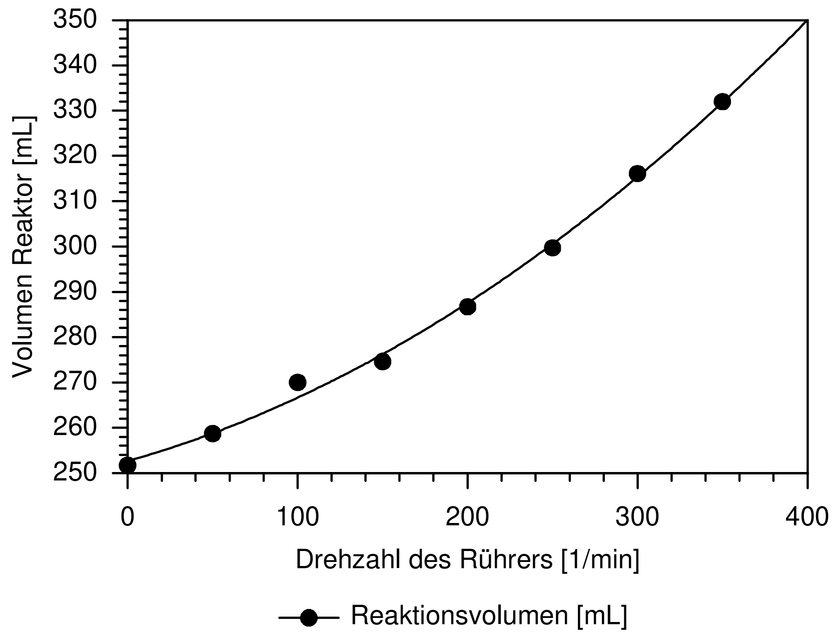
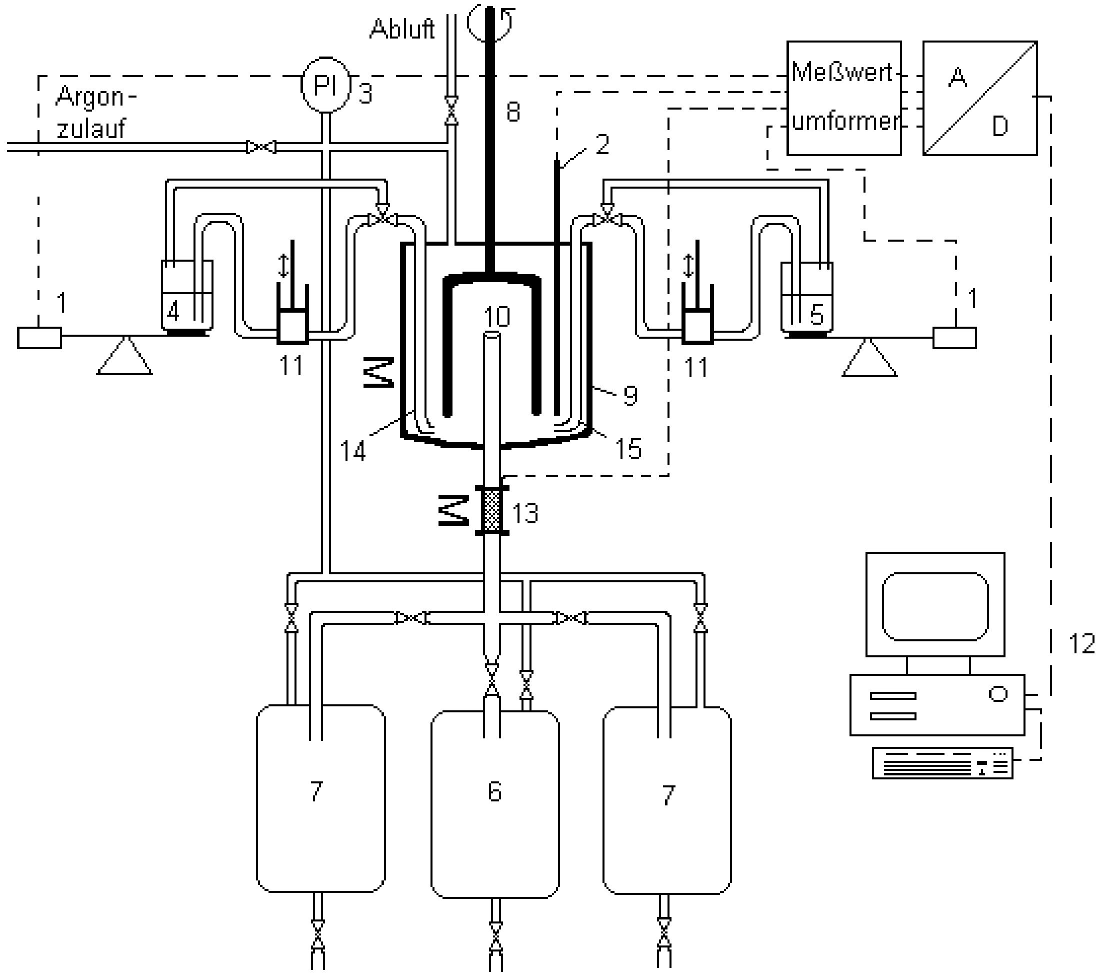


Abb. 16.1.1: Abhängigkeit des Reaktionsvolumens (kontinuierliche Fahrweise) von der Drehzahl des Rührers

Alle Versuche wurden bei 250 Umdrehungen pro min durchgeführt. Der Reaktionsvolumen beträgt bei dieser Umdrehungsgeschwindigkeit 301 ml. Der Zulauf zum Stahlautoklaven erfolgt über zwei Zulaufrohre, welche in die Reaktionslösung eintauchen. Der im Lösungsmittel gelöste Initiator wird dabei aus dem Vorratsbehälter (4), welcher auf einer elektrischen Waage steht, mit einer Membranpumpe (Pro Minent) zugepumpt. Über einen Dreiwegehahn, der zur Entlüftung der Pumpe dient, wird nun die Lösung durch das Zulaufrohr (14) in den Reaktor gepumpt. Im zweiten Vorratsbehälter (5) befindet sich die Monomermischung. Auch hier wird der durch die Pro Minent Membranpumpe gepumpte Massenstrom durch eine elektrische Waage registriert. Durch einen zweiten Dreiwegehahn kann auch die zweite Membranpumpe entlüftet werden.

Das Monomergemisch besteht dabei aus den Monomeren mit einem etwa 10%igen Lösungsmittelanteil. Das Lösungsmittel verringert die Viskosität der Lösung, die Verweilzeit und damit auch die Temperatur im Zulaufrohr (15). Um die Verweilzeit im Zulaufrohr zu bestimmen, müssen das Volumen des Zulaufrohres und der Volumenstrom der Monomermischung bekannt sein. Das Zulaufrohr hat einen Innendurchmesser von 4 mm und ragt etwa 70 mm in die heiße Lösung ein. Daraus ergibt sich ein Volumen, in dem die Polymerisation schon im Zulaufrohr stattfinden könnte, von etwa 1 mL. Da etwa

6 - 10 g Monomermischung pro min in den Reaktor durch das Zulaufrohr gepumpt werden, ergibt sich bei einer angenommen durchschnittlichen Dichte von etwa 0,8 g · mL^{-1} (Durchschnittstemperatur ~ 130°C) ein Volumenstrom von 8-12 mL · min^{-1}, wobei allerdings berücksichtigt werden muß, daß sich, bedingt durch die Erwärmung der Monomermischung die Dichte erniedrigt, und sich damit im unteren Teil des Zulaufrohres die Strömungsgeschwindigkeit stark erhöht. Im oberen Teil ist dadurch bedingt die Strömungsgeschwindigkeit niedriger. Die Verweilzeit im Zulaufrohr beträgt unter Berücksichtigung dieser Annahmen höchstens 10 sec. Durch diese kurze Verweilzeit heizt sich die Monomermischung erst im letzten Teil auf die Reaktortemperatur auf. Es ist so keine Polymerisation durch thermischen Start zu erwarten, da aufgrund des Inhibitors die Reaktion verzögert einsetzt. Die im Reaktor entstehende Polymerlösung verläßt über ein Überlaufrohr den kontinuierlichen Rührkessel, der durch einen Thermostaten auf die erforderliche Betriebstemperatur erhitzt wird. Das Copolymer fließt dann durch ein Stahlrohr mit 10 mm Außendurchmesser, welches mittels eines elektronisch gesteuerten Heizbandes auf 250°C erhitzt wird, zu einen Schauglas. Hier können etwaige Störungen des Polymerisationsverhalten anhand des Polymerflußes erkannt werden. Die Polymerlösung fließt anschließend über ein weiteres auf 250°C erwärmtes Stahlrohr in einen Verteiler. Durch entsprechende Stellung der Hähne können nun aus dem Polymerfluß einzelne Fraktionen aufgefangen werden. Die einzelnen Fraktionen werden in den Auffanggefäßen 7 gesammelt, welche auch abgenommen werden können, ohne die Polymerisation zu unterbrechen. Das Polymer, welches beim Anfahren der Reaktion und zwischen den einzelnen Fraktionen entsteht, wird in das Auffanggefäß 6 überführt. Dieses Gefäß muß im Laufe des Versuches von Zeit zu Zeit entleert werden, wobei darauf zu achten ist, daß der dadurch bedingte Druckabfall durch Zugabe von Argon als Schutzgas ausgeglichen wird. Die Verweilzeit der Polymerlösung im Stahlrohr und beim Durchfließen des Schauglases beträgt dabei etwa 5-10 sec. Folgendes Diagramm zeigt schematisch den verwendeten Reaktor:



1	elektrische Waage mit analogem Ausgang	5	Vorratsgefäß Monomer-mischung	9	1 Liter Stahlautoklav		Bearbeitung und Anzeige der Meßwerte
2	Temperaturfühler	6	Auffanggefäß Polymer	10	Überlaufrohr	13	Schauglas
3	Manometer	7	Auffanggefäß Fraktionen	11	Pro Minent Membran-pumpe	14	Zulaufrohr Initiatorlösung
4	Vorratsgefäß Initiatorlösung	8	Rührer 250 [U/min]	12	Computer zur Aufnahme	15	Zulaufrohr Monomerlösung

Abb. 16.1.2: verwendeter Reaktor

16.2 Beschreibung der Versuche im Autoklaven

Folgende Auflistung zeigt, was bei der Copolymersisation zu beachten ist /31,32/ und was bei den Versuchen variiert wurde:

1. Die Reaktortemperatur wurde zwischen 165°C und 210°C variiert, um den Temperatureinfluß auf die Kettenlänge und den Umsatz der Monomere zu bestimmen.
2. Als Initiator diente Di-*tert*-Butylperoxid.
3. Die Temperatur des Stahlrohres, des Schauglases und des Polymerverteilers betrug immer 250°C. Diese Temperatur im Stahlrohr wurde eingestellt, um den Initiator aus dem im Reaktor dargestellten Copolymer vollständig zu entfernen. Die Halbwertszeit des verwendeten Initiators beträgt bei dieser Temperatur weniger als eine Sekunde.
4. Das Verhältnis von Initiator zu Monomer, welches auch einen entscheidenden Einfluß auf die Kettenlänge und den Umsatz der Polymere hat, wurde von 0,0040 bis zu 0,0475 variiert.
5. Das benutzte Lösungsmittel (tech. Xylol) besteht aus einen Gemisch aus 10,3% o-Xylol, 62,2% p-Xylol und 27,5% Ethylbenzol.
6. Um den Einfluß des Ethylbenzols als Übertragungsreagenz zu quantifizieren, wurde auch eine Versuchsreihe in reinem Ethylbenzol durchgeführt.
7. Der Lösungsmittelanteil, welcher von 30 -35 Ma-% variieren durfte, betrug bei allen Versuchen, außer beim ersten, etwa 34 Ma-%.
8. Das Monomerverhältnis wurde so eingestellt, daß der HEMA-Anteil bei etwa 30 mol-% lag und somit eine optimale Löslichkeit des harten bzw. weichen Copolymers eintrat.
9. Es wurden zwei Zulaufrohre (für die Initiatorlösung und für die Monomermischung) zu dem Reaktor gewählt, da sonst die Polymerisation schon im Zulaufrohr erfolgte.
10. Durch Änderung der Verweilzeit konnten sowohl der Umsatz, als auch der Anteil an Übertragungsreaktionen und somit der Polymerisationsgrad gesteuert werden.
    Es wurden sowohl Versuche mit einem styrolreichen Monomer, als auch mit einem n- BA- reichen Monomer durchgeführt.
11. Die Auswertung der Versuche erfolgte mittels GC, wobei Diphenylether als Standard eingesetzt wurde.

16.3 Versuche mit Styrol als Hauptbestandteil

Folgende Versuche wurden mit Styrol als Hauptbestandteil durchgeführt:

Versuche in Xylol	Monomermischung Versuch 1 - 4		Versuche in Xylol	Monomermischung Versuch 5 - 7	
Monomer	Mol-%	Ma-%	Monomer	Mol-%	Ma-%
n-BA	5,93	6,7	n-BA	7,21	8,1
HEMA	28,70	33,0	HEMA	28,63	32,9
Styrol	65,37	60,2	Styrol	64,16	59,0
Lösungsmittelanteil			Lösungsmittelanteil		
Versuch 1	-	56,9 %	Versuch 5 + 6	-	36,3
Versuch 2 - 4	-	31,5 %	Versuch 7	-	34,8

Tab. 16.3.1a: Verwendete Bestanteile bei den Reaktorversuchen mit Styrol als Hauptbestandteil

Versuche in reinem Ethylbenzol	Monomermischung Versuch 8-10		Versuche in Xylol	Monomermischung Versuch 11-13	
Monomer Versuch	Mol-%	Ma-%	Monomer Versuch	Mol-%	Ma-%
n-BA	7,1	8,0	n-BA	7,1	8,0
HEMA	28,4	32,6	HEMA	28,4	32,6
Styrol	64,5	59,4	Styrol	64,5	59,4
Lösungsmittelanteil			Lösungsmittelanteil		
Versuch 8	-	34,6	Versuch 8	-	34,1
Versuch 9-10	-	33,5	Versuch 9-10	-	35,3

Tab. 16.3.1b: Verwendete Bestanteile bei den Reaktorversuchen mit Styrol als Hauptbestandteil

Ver-such	Tem-peratur	Ver-weil-zeit	Umsatz	Umsatz	Umsatz	Umsatz	Verhält-nis mol /mol	Mol-masse	Unein-heit-lichkeit
	[°C]	[min]	n-BA	Styrol	HEMA	Ethyl-benzol	Initiator/ Monomer	M_n [$g \cdot mol^{-1}$]	U
1	186	14,0	0,66	0,80	0,84	0,01	0,0070	5400	1,3
2	187	8,0	0,87	0,90	0,92	0,00	0,0475	1730	1,2
3	181	12,4	0,88	0,92	0,96	0,01	0,0473	1640	1,3
4	183	31,7	0,97	0,98	0,99	0,02	0,0495	1390	1,3
5	165	23,6	0,80	0,85	0,90	0,01	0,0139	8210	1,2
6	180	23,3	0,85	0,88	0,92	0,01	0,0164	"2721"	3,6 !
7	195	24,1	0,90	0,90	0,94	0,01	0,0149	2060	1,3
8	165	34,0	0,80	0,82	0,88	-	0,0046	9016	1,1
9	180	35,5	0,82	0,85	0,90	-	0,0043	3834	1,9
10	195	35,1	0,85	0,87	0,91	-	0,0043	3934	1,2
11	165	33,5	0,81	0,84	0,90	0,00	0,0052	8950	1,2
12	180	34,4	0,86	0,88	0,92	0,01	0,0057	6270	1,1
13	195	35,0	0,86	0,89	0,92	0,01	0,0056	6462	1,4

Tab. 16.3.2: Versuchsergebnisse in der styrolreichen Monomermischung

Wie zu erwarten war, hängt das erhaltene Zahlenmittel stark von der Initiatorkonzentration ab. Der Ersatz des technischen Xylols durch das Ethylbenzol verringert das erforderliche Initiator-Monomerverhältnis um etwa 25%, ohne daß der Umsatz der Monomere stark abfällt. Ein sehr hohes Initiator-Monomerverhältnis (> 0,05) hat keinen entscheidenden Einfluß mehr auf den Polymerisationsgrad. In diesen Fällen wird allerdings ein fast vollständiger Umsatz, bei einer Verweilzeit von 35 min, erreicht. Demgegenüber hat eine Verlängerung der Reaktionszeit nicht nur eine deutliche Umsatzsteigerung, sondern auch einen, durch die Übertragung auf das Ethylbenzol, geringeren Polymerisationsgrad zur Folge. Eine Verlängerung der Verweilzeit bewirkt, wie eine Erhöhung der Initiatorkonzentration, sowohl eine Reduzierung des Polymerisationsgrades, als auch eine Erhöhung des Monomerumsatzes. Die Temperaturerhöhung von 165°C auf 180°C hat sowohl einen Einfluß auf den Monomerumsatz, als auch auf den Polymerisationsgrad. Dies wird vor allen Dingen in reinem Ethylbenzol deutlich, in dem bei sonst identischen Bedingungen der Polymerisationsgrad auf nahezu die Hälfte reduziert wird. Dies läßt sich auf die Übertragung des Ethylbenzols zurückführen, welche erst bei Temperaturen über 165°C in verstärktem Maße auftritt. Eine Temperaturerhöhung auf über 180°C führt jedoch weder zu einer erheblichen Reduktion des Polymerisationsgrades, noch zu einer deutlichen Umsatzsteigerung. Eine mögliche technische Realisierung der Copolymerisation würde in technischen Xylol bei 180 °C bei einem Initiator-Monomerverhältnis von 0,01 und einer Verweilzeit von 30 min. einen Monomerumsatz von über 90% erzielen. Das Zahlenmittel des so erzeugten Copolymers beträgt dabei etwa 3000 g/mol. Durch Verlängerung der Verweilzeit läßt sich die erforderliche Initiatormenge nochmals deutlich reduzieren, ohne daß sich der Polymerisationsgrad oder der Umsatz des Polymers ändert. Ein nachgeschaltetes Rohr mit einer Verweilzeit von ebenfalls etwa 30 min. mit linear ansteigender Temperatur könnte den Monomerumsatz noch einmal deutlich erhöhen. Anschließend sei noch erwähnt, daß ^{1}H-NMR Untersuchungen /33/ auf eine deutliche Anhäufung des Styrolanteils hinweisen.

16.4 Versuche mit n-BA als Hauptbestandteil

Folgende Versuche wurden mit n-BA als Hauptbestandteil durchgeführt:

Versuche in Xylol	Monomermischung Versuch 14-16		Versuche in Xylol	Monomermischung Versuch 17-20	
Monomer Versuch	Mol-%	Ma-%	Monomer Versuch	Mol-%	Ma-%
n-BA	63,9	64,2	n-BA	63,9	64,2
HEMA	29,9	30,7	HEMA	29,9	30,7
Styrol	6,2	5,1	Styrol	6,2	5,1
Lösungsmittelanteil			Lösungsmittelanteil		
Versuch 14+15	-	33,4	Versuch 17 + 18	-	33,5
Versuch 16	-	34,6	Versuch 19	-	36,8
			Versuch 20	-	40,3

Tab. 16.4.1a: Verwendete Bestanteile bei den Reaktorversuchen mit n-BA als Hauptbestandteil

	Monomermischung Versuch 21-23		Lösungsmittel-anteil	Mol-%	Ma-%
Monomer Versuch	Mol-%	Ma-%			
n-BA	63,4	63,6	Versuch 21	-	35,7
HEMA	30,5	31,4	Versuch 22	-	33,8
Styrol	6,1	5,0	Versuch 23	-	34,7

Tab. 16.4.1b: Verwendete Bestanteile bei den Reaktorversuchen mit n-BA als Hauptbestandteil

Für die Versuche mit n-BA als Hauptbestandteil wurden folgende Umsätze erzielt:

Versuch	Temperatur	Verweilzeit	Umsatz	Umsatz	Umsatz	Umsatz	Verhältnis mol /mol	Molmasse	Uneinheitlichkeit
	[°C]	[min]	n-BA	Styrol	HEMA	Ethylbenzol	Initiator/ Monomer	M_n [$g \cdot mol^{-1}$]	U
14	165	38,1	0,86	0,96	0,93	0,01	0,0028	6182	2,2
15	180	38,1	0,86	0,96	0,93	0,02	0,0029	4712	1,1
16	195	38,7	0,83	0,96	0,90	0,02	0,0030	2256	1,5
17	165	20,8	0,77	0,96	0,91	0,01	0,0027	9519	1,7
18	180	20,5	0,80	0,96	0,91	0,01	0,0028	5593	1,7
19	195	21,7	0,82	0,96	0,91	0,02	0,0035	2295	1,8
20*	210	17,9	0,79	0,93	0,87	0,02	0,0043	836	2,1
21	165	10,0	0,82	0,86	0,93	0	0,0181	9000	1,6
22	180	10,1	0,86	0,96	0,93	0	0,0176	4600	1,5
23	195	10,7	0,85	0,95	0,89	0	0,0168	2090	1,5

(* Bei Temperaturen, die höher als 200°C sind, zersetzt sich der Initiator zum Teil schon im Zulaufrohr, da die Halbwertszeit des Initiators dann weniger als 10 sec. beträgt.)

Tab. 16.4.2: Versuchsergebnisse in der n-BA-reichen Monomermischung

Im direkten Vergleich zu dem styrolreichen Copolymer ist die Polymerisationsgeschwindigkeit in der n-BA-reichen Monomermischung deutlich schneller. Da auch das Zahlenmittel des Copolymers wesentlich niedriger als in der styrolreichen Monomermischung ist, wurde, um vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeiten und Molmassen zu erhalten, die Initiatorkonzentration gegenüber den Versuchen in der styrolreichen Monomermischung halbiert. Bei Temperaturen über 180°C wurden Molmassen von deutlich unter 3000 $g \cdot mol^{-1}$ erhalten. Durch Verlängerung der Verweilzeit konnte im Gegensatz zu den Versuchen in der styrolreichen Monomermischung weder eine deutliche Erniedrigung des Molekulargewichtes, noch eine wesentliche Umsatzsteigerung erzielt werden. Eine höhere Temperatur führt zu deutlich niedrigeren Molekulargewichten, da dann die Übertragungsreaktionen einsetzen. Das Ersetzen des tech. Xylols durch reines Ethylbenzol ist hier allerdings nicht sinnvoll, da das dann eingebaute Ethylbenzol als harter "Styrolbestandteil" auftritt. Eine technische Realisierung der Copolymerisation würde bei Temperaturen um 180°C durchgeführt werden. Die Verweilzeiten würden, ähnlich wie bei der styrolreichen Monomermischung, etwa 30 min betragen. Das Verhältnis von Initiator zu Monomer könnte aber auf 0,005 reduziert werden. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 195°C erniedrigt sich die erforderliche Initiatormenge auf ein Verhältnis von ~ 0,003, ohne daß das Molekulargewicht ansteigt. Die Umsätze an Monomer betragen wieder ~ 90%. Um höhere Umsätze, besonders des n-BA, zu erzielen, muß allerdings die Verweilzeit im Reaktor deutlich erhöht werden, da eine Beschleunigung der Reaktion durch Erhöhung des Initiator- Monomerverhältnisses zu einem zu starken Abfall der Molmasse des Copolymers führt. Eine weitere Möglichkeit den Monomerumsatz zu erhöhen ist die Nachschaltung eines Reaktionsrohres mit einer Verweilzeit von etwa 30 min. mit linear ansteigender Temperatur.

16.5 Untersuchungen des hergestellten Lackes

Beide dargestellten Copolymere sind in jedem Verhältnis ineinander löslich und haften hervorragend auf Metallen. Nach einer Trocknungsphase von ~ 1 Stunde bei 50°C ist der entstandene klare Lack kratz- und schlagfest. Erst bei Temperaturen von mehr als 250°C beginnt sich der Lack zu zersetzen. Durch Acetylierung eines Teils der OH-Gruppen kann die Hydrophile des Produktes zusätzlich verringert werden.

16.6 Zusammenfassung der Reaktorversuche

Das Molekulargewicht der Copolymere hängt stark von der Initiatorkonzentration und auch von der Verweilzeit im Reaktor ab. Durch das im tech. Xylol erhaltene Ethylbenzol tritt eine deutliche Reduzierung des Molekulargewichtes auf. Halbwertszeiten von 30 min. haben sich für die Copolymerisation als günstig erwiesen. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur auf Temperaturen über 180°C führt allerdings zu keiner wesentlichen Verbesserung der Produkteigenschaften. Die erforderliche Initiatormenge ist im styrolreichen Copolymer (0,01 Mol-%) höher als im n-BA-reichen Copolymer (0,005 Mol-%). Bei beiden Copolymerisationen werden Monomerumsätze von etwa 90% erzielt. Ein nachgeschaltetes Rohr könnte den Monomerumsatz noch einmal deutlich erhöhen.