

Über die Bestimmung von Copolymerisationsparametern

in der radikalischen Copolymerisation

von Acrylnitril mit Butadien

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie
der Universität-Gesamthochschule-Essen

vorgelegt von
Thomas Cherubin
aus Herne

Herne 1999

Vorsitzender:	Prof. Dr. G. Peschel
1. Gutachter:	Prof. Dr. F. Bandermann
2. Gutachter:	Prof. Dr. H.-W. Siesler
Tag der mündlichen Prüfung:	18.01.2000

Die Durchführung der Versuche erfolgte in der Zeit von Mai 1991 bis November 1993 im Institut für Technische Chemie der Universität-Gesamthochschule-Essen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Bandermann.

Herrn Prof. Bandermann gilt mein besonderer Dank für wertvolle Anregungen zu dieser Arbeit und für die gewährte Freiheit und großzügige Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Weiterhin danke ich:

Herrn Prof. Dr. H.-W. Siesler für die freundliche Übernahme des Korreferates,

Herrn Dipl. Ing. D. Jacobi für die gewissenhafte Aufnahme der Molmassenverteilungen,

Herrn Dipl. Ing. H. Bandmann für die Aufnahme der NMR-Spektren am 300 MHz-Gerät und Frau Ursula Giebel für die Aufnahmen am 200 MHz-Gerät,

Herrn Dipl. Ing. G. Joppich für viele praktische Hilfestellungen,

allen Mitarbeitern des Institutes für die gute Arbeitsatmosphäre und die interessanten Diskussionen.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
I Zusammenfassung	I
1. Einleitung	1
1.1 Allgemeines	1
1.2 Kautschuk	1
1.2.1 NBR-Kautschuk	2
1.3 Verfahrenstechnische Aspekte der Kautschukproduktion	4
2. Problemstellung	6
3. Beschreibung der radikalischen Copolymerisation	8
3.1 Allgemeines	8
3.2 Mechanismus der radikalischen Copolymerisation	9
3.3 Copolymerisationsparameter	12
3.3.1 Grundlagen	12
3.3.2 Bestimmung von Copolymerisationsparametern	15
3.3.3 Diskussion	24
3.4 Versuchsplanung und Durchführung	25
3.4.1 Allgemeines	25
3.4.2 Wahl des Lösungsmittels	27
3.4.3 Wahl des Initiators	27
3.4.4 Wahl der Konzentrationen	30
3.4.5 Versuchsaapparatur	31
3.4.6 Versuchsdurchführung	31
3.4.7 Recycling	33
3.4.8 Bestimmung der Copolymerzusammensetzung	34
3.5 Ergebnisse	39
3.5.1 Beschreibung der erhaltenen Copolymere	39

3.5.2	Copolymerisationsparameter	39
3.5.3	Arrhenius-Diagramm	48
3.6	Diskussion	52
3.6.1	... der Copolymerisationsparameter	52
3.6.2	Vergleich der Copolymerisationsparameter mit Literaturdaten	55
3.7	Abschließende Betrachtung	63
4.	Wittmers Theorie zur Volumenkontraktion	65
4.1	Einleitung	65
4.2	Grundlagen	66
4.3	Dichtemessungen	72
4.4	Ergebnisse	74
4.4.1	Bindungshäufigkeiten	74
4.4.2	Gemessene Dichten	78
4.4.3	Gegenüberstellung der molaren Volumenkontraktionen	79
4.5	Diskussion	86
4.5.1	... der Bindungshäufigkeiten	86
4.5.2	... der Dichten	87
4.5.3	... der molaren Volumenkontraktionen	87
4.6	Zusammenfassung	90
5.	Weitere Untersuchungen	91
5.1	Einleitung	91
5.2	Die Verzweigungsfrequenz	91
5.2.1	Grundlagen der Verzweigungsberechnung	92
5.3	Versuchsbedingungen	94
5.4	Molmassen, Uneinheitlichkeiten und Verzweigungen	94
5.5	Diskussion der Molmassen, Uneinheitlichkeiten und Verzweigungen	95
6.	Ausblick	97

7.	Experimentelles	99
7.1	Chemikalien	99
7.2	NMR-Spektroskopie	99
7.3	Bestimmung der Molmassen	100
8.	Anhang	101
8.1	Anhang A: Programm zur Berechnung der Copolymerisationsparameter nach KELEN und TÜDOS	101
8.2	Anhang B: Wertetabelle zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter	102
8.3	Anhang C: Zahlenmittel der Molmassen, Uneinheitlichkeiten und Verzweigungen	104
8.4	Anhang D. Bindungshäufigkeiten	108
9.	Literaturverzeichnis	110

I. Zusammenfassung

Hintergrund dieser und weiterer Arbeiten am Institut für Technische Chemie der Universität Essen war die Untersuchung der Mikrokinetik der radikalischen Copolymerisation von Acrylnitril mit 1,3-Butadien in Lösung.

Ziel war es, die Herstellung von Nitrilkautschuk (NBR) vom Verfahren der Emulsionspolymerisation zum Verfahren der Lösungscopolymerisation umzustellen, ohne große Eigenschaftsverluste des produzierten Kunststoffes hinnehmen zu müssen. Das gewählte Lösungsmittel sollte geeignet sein, das NBR darin weiterzuverarbeiten zum hydrierten Nitrilkautschuk HNBR, so daß eine Verfahrensstufe des früheren Produktionsprozesses entfällt.

Eine Umstellung zur Lösungscopolymerisation bedeutete eine Optimierung dieser Reaktion, da die Emulsionspolymerisation für gewöhnlich höhere Molmassen liefert. Eine Optimierung kann nur mit Hilfe möglichst aller kinetischen Daten des Systems geschehen.

Diese Arbeit trägt dazu die Ermittlung der Copolymerisationsparameter im Lösungsmittel Methylethylketon (2-Butanon) in Abhängigkeit von der Temperatur bei. Dazu wurde das Verfahren von KELEN und TUDOS angewendet, welches bestätigte, daß für das System Acrylnitril/1,3-Butadien das Terminal-Modell gültig ist, wenn auch Einschränkungen hingenommen werden müssen. Die Qualität der Daten wird mit den Werkzeugen von KELEN und TUDOS beschrieben.

Diese sind das 95% Vertrauensintervall, der Parameter δ zur Einstufung in eine Klasse von Copolymerisationen sowie der Parameter Q zur Beurteilung der experimentellen Daten. Die gefundenen Werte sind die besten derzeit publizierten Copolymerisationsparameter für dieses System, wie bei einem Vergleich mit Literaturdaten festgestellt wurde (s.S. 51 ff).

Die folgende Tabelle zeigt die gefundenen Werte:

Tabelle I.1: Copolymerisationsparameter des Systems Acrylnitril/1,3-Butadien bei verschiedenen Temperaturen in 2-Butanon mit 95% Vertrauensintervall sowie den Bewertungsparametern δ und Q

r_1	r_2	δ	Q	T
$0,122 \pm 0,036$	$0,411 \pm 0,032$	0,023	0,3039	313,15 K
$0,067 \pm 0,034$	$0,413 \pm 0,038$	0,047	0,1787	323,15 K
$0,059 \pm 0,046$	$0,408 \pm 0,029$	0,055	0,0763	333,15 K

Die Theorie von WITTMER, nach der auch Copolymerisationen über deren Volumenkontraktionen quantitativ verfolgt werden können, konnte in dieser Arbeit weder bestätigt noch verworfen werden. Die Meßanordnung ließ keine genaueren Werte zur Bestimmung der molaren Volumenkontraktion zu, so daß eine Übertragung der genannten Theorie auf ein System, in dem ein Monomer gasförmig ist (1,3-Butadien), erst mit weiteren Versuchen in einer anderen Meßapparatur bestätigt werden könnte.

I. Zusammenfassung

Hintergrund dieser und weiterer Arbeiten am Institut für Technische Chemie der Universität Essen war die Untersuchung der Mikrokinetik der radikalischen Copolymerisation von Acrylnitril mit 1,3-Butadien in Lösung.

Ziel war es, die Herstellung von Nitrilkautschuk (NBR) vom Verfahren der Emulsionspolymerisation zum Verfahren der Lösungscopolymerisation umzustellen, ohne große Eigenschaftsverluste des produzierten Kunststoffes hinnehmen zu müssen. Das gewählte Lösungsmittel sollte geeignet sein, das NBR darin weiterzuverarbeiten zum hydrierten Nitrilkautschuk HNBR, so daß eine Verfahrensstufe des früheren Produktionsprozesses entfällt.

Eine Umstellung zur Lösungscopolymerisation bedeutete eine Optimierung dieser Reaktion, da die Emulsionspolymerisation für gewöhnlich höhere Molmassen liefert. Eine Optimierung kann nur mit Hilfe möglichst aller kinetischen Daten des Systems geschehen.

Diese Arbeit trägt dazu die Ermittlung der Copolymerisationsparameter im Lösungsmittel Methylethylketon (2-Butanon) in Abhängigkeit von der Temperatur bei. Dazu wurde das Verfahren von KELEN und TUDOS angewendet, welches bestätigte, daß für das System Acrylnitril/1,3-Butadien das Terminal-Modell gültig ist, wenn auch Einschränkungen hingenommen werden müssen. Die Qualität der Daten wird mit den Werkzeugen von KELEN und TUDOS beschrieben.

Diese sind das 95% Vertrauensintervall, der Parameter δ zur Einstufung in eine Klasse von Copolymerisationen sowie der Parameter Q zur Beurteilung der experimentellen Daten. Die gefundenen Werte sind die besten derzeit publizierten Copolymerisationsparameter für dieses System, wie bei einem Vergleich mit Literaturdaten festgestellt wurde (s.S. 51 ff).

Die folgende Tabelle zeigt die gefundenen Werte:

Tabelle I.1: Copolymerisationsparameter des Systems Acrylnitril/1,3-Butadien bei verschiedenen Temperaturen in 2-Butanon mit 95% Vertrauensintervall sowie den Bewertungsparametern δ und Q

r_1	r_2	δ	Q	T
$0,122 \pm 0,036$	$0,411 \pm 0,032$	0,023	0,3039	313,15 K
$0,067 \pm 0,034$	$0,413 \pm 0,038$	0,047	0,1787	323,15 K
$0,059 \pm 0,046$	$0,408 \pm 0,029$	0,055	0,0763	333,15 K

Die Theorie von WITTMER, nach der auch Copolymerisationen über deren Volumenkontraktionen quantitativ verfolgt werden können, konnte in dieser Arbeit weder bestätigt noch verworfen werden. Die Meßanordnung ließ keine genaueren Werte zur Bestimmung der molaren Volumenkontraktion zu, so daß eine Übertragung der genannten Theorie auf ein System, in dem ein Monomer gasförmig ist (1,3-Butadien), erst mit weiteren Versuchen in einer anderen Meßapparatur bestätigt werden könnte.

1. Einleitung

1.1 Allgemeines

Kunststoffe sind Segen und Fluch zugleich; zum einen ersetzen sie mit zum Teil noch besseren Eigenschaften andere Werkstoffe wie Holz oder Stahl, zum anderen verrotten sie nicht so leicht wie diese und werden so zum Problem auf Müllhalden, was uns Verbrauchern den grünen Punkt einbrachte. Am Dualen System erkennt man, daß man die Kunststoffe nun nicht wieder loswerden möchte, sondern daß man den Müllberg durch Recycling (Herstellen von Parkbänken aus geschredderten Kunststoffen des grünen Punktes, Verwertung als Brennstoff bei der Stahlerzeugung) begrenzen möchte. Den Kunststoffproduzenten steht also weiterhin der Markt offen und man versucht, Kunststoffe noch preiswerter zu produzieren, was zum einen umweltverträglicher sein kann (Entfallen eines Produktionsschrittes samt dessen Chemikalien/Energieaufwand) und zum anderen die Gewinnmarge erhöht.

Auch diese Arbeit hat den Hintergrund der Kostensenkung in der Produktion von synthetischem Gummi. Allerdings sollen die kritischen Bemerkungen des obigen Abschnitts nicht dazu führen, betriebswirtschaftliche Belange in den Vordergrund zu stellen, da die vorliegende Arbeit schließlich an einem Institut für Technische Chemie durchgeführt wurde. Es soll einfach nur ein etwas größerer Rahmen bei der Einbindung dieser Arbeit in die Vorgänge um uns herum gespannt werden.

1.2 Kautschuk

Kautschuke sind hochmolekulare Stoffe natürlichen oder synthetischen Ursprungs. Sie sind bei Raumtemperatur weitgehend amorph und weisen eine niedrige Glas temperatur auf. Im weitmaschig vernetzten Zustand stellen sie Elastomere dar.

Natürlicher Kautschuk, der im Milchsaft verschiedener Pflanzen vorkommt, ist ein Polymerisat von Isopren, also ein Polyterpen (Polymerisationsgrad etwa 5000) /1/. Der

durch Ausfällen der in der wäßrigen Flüssigkeit des Milchsafte (Latex) suspendierten Tröpfchen und anschließendes Trocknen und Räuchern gewonnene Rohkautschuk ist nur wenig wärme- und chemikalienbeständig und thermoplastisch. Durch die Vulkanisation (Erhitzen mit Schwefel) werden die Makromoleküle teilweise vernetzt, und man erhält das wesentlich beständigere Elastomer "Gummi".

Synthesekautschuke werden aus vielen (chemisch) verschiedenen Monomeren hergestellt /2/. Es gibt Homopolymere wie z.B. Polychloropren (CR) und Polybutadien (BR) sowie Bi- und Terpolymere, wie z.B. Poly(acrylnitril -r-butadien) (NBR), Poly(styrol-r-butadien) (SBR) und Poly(ethylen-r-propylen-r-dienmonomer). Die Abkürzungen in Klammern stehen für das zugrundeliegende Monomer mit dem englischen Zusatz R für "Rubber".

Die Vielfalt der einsetzbaren Monomeren führt zu einem breiten Spektrum von physikalischen bzw. technologischen Eigenschaften der daraus hergestellten Kautschuke bzw. Elastomere /3/. Daher entfällt ca. 2/3 der Weltproduktion an Kautschuken auf die Synthesekautschuke und nur 1/3 auf den Naturkautschuk /4/. Gemeinsame Basis aller Synthesekautschuke ist das Erdöl.

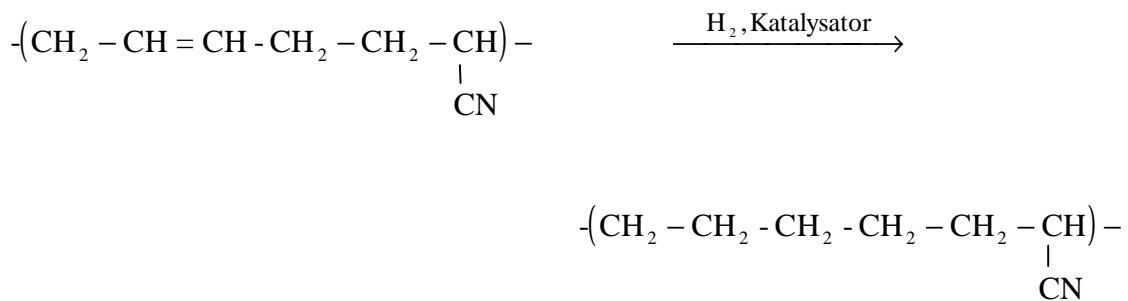
1.2.1 NBR-Kautschuk

NBR-Kautschuk wurde 1930 bei der Firma Bayer in Leverkusen entwickelt und auf den Markt gebracht /5/. Im Jahre 1935 begann die großtechnische Herstellung unter dem eingetragenen Warenzeichen BUNA N. Bereits 1941 erfolgte die Umstellung auf ein kontinuierliches Verfahren, wobei eine Rührkesselkaskade zum Einsatz kam. Die heutige Verkaufsbezeichnung ist Perbunan N /6/.

Acrylnitril-Butadien-Kautschuke finden im Maschinen- und Apparatebau, in der Mineralölbranche sowie in der Fahrzeug- und Flugzeugindustrie aufgrund ihrer hohen Öl-, Fett- und Kraftstoffbeständigkeit Verwendung. Weitere wertvolle Eigenschaften sind die hohe Wärmebeständigkeit und Verschleißfestigkeit.

Die Quellbeständigkeit gegen Benzin, Öle und Fette steigt in erster Linie durch den Gehalt an Acrylnitril; es werden daher Kautschuke mit Acrylnitril -Gehalten zwischen 18 und 51% angeboten /7/.

Werden bezüglich Hitzefestigkeit und Beständigkeit gegen bestimmte aggressive Medien höhere Anforderungen an technische Gummiartikel gestellt, so kann dies durch selektive Hydrierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen im Acrylnitril -Butadien-Kautschuk erreicht werden :



Zur Herstellung dieses hydrierten Nitrilkautschuks (HNBR) muß das Copolymer z.B. in Chlorbenzol gelöst werden, um dann in Gegenwart von Tris -(triphenylphosphan) -rhodium(I)chlorid mit Wasserstoff hydriert zu werden /8/.

Man unterscheidet vollhydrierte Typen (Doppelbindungsgehalt < 1% bezogen auf das Ausgangs-NBR) von teilhydrierten Typen (Doppelbindungsante il 4-6%). Die Eigenschaften dieses unter dem Namen Therban verkauften Produktes ähneln nun denen des hochhitzefesten Fluorelastomeren FPM /9/.

1.3 Verfahrenstechnische Aspekte der Kautschukproduktion

Geht man davon aus, daß die Polymerisation nach einem radikalischen Mechanismus durchgeführt werden soll, so hat man die Auswahl zwischen vier verschiedenen Polymerisationsverfahren :

- a) Polymerisation in Substanz
- b) Polymerisation in Lösung
- c) Suspensionspolymerisation
- d) Emulsionspolymerisation

Die Polymerisation in Substanz bietet sich an, wenn man hochreine Produkte wie z.B. Plexiglasscheiben herstellen möchte, da sich dann im Reaktionsansatz nur Monomer und eventuell ein stofflicher Initiator befinden. Allerdings bereitet die Wärmeabfuhr bei dieser Art der Reaktionsführung aufgrund der rasch ansteigenden Viskosität große Probleme, so daß dieser Typus der radikalischen Polymerisation in der Technik nur selten Anwendung findet. Eine Ausnahme davon bildet die Hochdruckpolymerisation von Ethylen, die im großen Umfang betrieben wird.

Die Polymerisation in Lösung könnte das Problem der Wärmeabfuhr beseitigen, jedoch kann es nun durch Übertragungsreaktionen auf das Lösungsmittel und aufgrund der geringeren Monomerkonzentration als bei der Substanzpolymerisation zu niedrigeren Molmassen kommen, was sich nachteilig auf die anwendungstechnischen Eigenschaften des Polymeren auswirken könnte.

Auch bei der Suspensionspolymerisation entstehen keine Probleme mit der Wärmeabfuhr, da das wasserunlösliche Monomere hierbei in der 3-4 fachen Menge Wasser suspendiert wird. Die so gebildeten Monomertröpfchen werden durch Zusatz eines Schutzkolloids (zum einen wasserlösliche Verbindungen wie Gelatine, Polyvinylalkohole oder Polyacrylate, zum anderen wasserunlösliche Verbindungen wie Calciumphosphat oder Bariumsulfat) am Zusammenfließen gehindert. Durch Zugabe eines monomerlöslichen Initiators und

Erwärmen kann das System gestartet werden. Nachteil dieses Verfahrens ist die geringere Reinheit des Polymeren im Vergleich zur Substanzpolymerisation.

Bei der Emulsionspolymerisation wird ein wasserunlösliches Monomer durch Zusatz eines Emulgators (entweder anionische, kationische oder nichtionische Substanzen) in einer wäßrigen Phase fein verteilt. Dies geschieht dadurch, daß die Emulgatorkonzentration so hoch gewählt wird, daß die Emulgatormoleküle Aggregate (sogenannte Micellen) bilden, in denen sich das Monomer einlagert. Gibt man nun, im Gegensatz zur Suspensionspolymerisation, einen wasserlöslichen Initiator hinzu, so diffundiert ein Radikal in eine solche Micelle, wo es eine Polymerisation auslöst, die erst endet, wenn ein weiteres Radikal in die Micelle eintritt. Dadurch kommt es zu hohen Molmassen und hohen Umsätzen. Auch bei diesem Verfahren bestehen keine Probleme bei der Wärmeabfuhr, doch erhält man auch hier unreinere Produkte (Verbleib des Emulgators im Polymeren) als bei einer Substanzpolymerisation.

NBR-Kautschuk wird großtechnisch ausschließlich in Emulsion hergestellt [2], so daß die Herstellung von HNBR die Isolierung und das Wiederauflösen des NBR erfordert.

2. Problemstellung

Die Herstellung von Therban (HNBR) erfordert die Isolierung und das Wiederauflösen des mittels Emulsionspolymerisation hergestellten NBR zum Zwecke der Hydrierung. Die genannten verfahrenstechnischen Schritte sind teuer und zeitintensiv. Daher muß überlegt werden, ob die Copolymerisation von Acrylnitril mit Butadien nicht gleich in einem der zur Hydrierung geeigneten Lösungsmittel wie Chlorbenzol oder Aceton durchgeführt werden kann. Eine, wie auch immer geartete, Weiterverarbeitung könnte sich dann direkt anschließen. Außerdem erhält man ein reineres Produkt, da kein Emulgator ausgewaschen werden muß.

NBR-Kautschuk und auch seine Monomere sind sowohl in Aceton als auch in Chlorbenzol löslich, so daß man nun den Fall einer Lösungscopolymerisation betrachten muß. Wie schon erwähnt (s. Abschn. 1.3), liefert dieses Verfahren aufgrund von Übertragungsreaktionen und einer niedrigeren Monomerkonzentration geringere Molmassen als die Emulsionspolymerisation. Um nun ein qualitativ gleichwertiges Produkt zu erhalten, muß die Lösungspolymerisation hinsichtlich hoher Polymerisationsgrade bei gleichzeitig hohen Umsätzen optimiert werden.

Dies geschieht dadurch, daß man kinetische Modelle für Start-, Wachstums-, Abbruch- und Übertragungsreaktionen aufstellt und mit mathematischen Gleichungen beschreibt. Anschließend können mit einem Optimierungsprogramm die notwendige Initiator-Zerfallskonstante, die Konzentrationsverläufe der Monomeren und die optimale Temperatur für eine kurze Reaktionszeit ermittelt werden.

Die in den kinetischen Modellen enthaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind für das System Acrylnitril/Butadien jedoch teilweise nicht bekannt oder mit großen Fehlern behaftet.

In der vorliegenden Arbeit sollen daher fehlende Größen ermittelt bzw. fehlerhafte Größen mit modernen Meßmethoden verbessert werden. Dazu zählt die Ermittlung der Copolymerisationsparameter in Abhängigkeit von der Temperatur, was zu einer Verbesserung und Erweiterung der bisher vorhandenen Literaturwerte führen soll.

Darüber hinaus soll in denselben Versuchen eine Theorie von WITTMER /10/ überprüft werden:

WITTMER untersuchte, wie man Copolymerisationssysteme quantitativ auswerten kann, denn die in Dilatometerversuchen gefundenen Volumenkontraktionen geben noch nicht die exakte Copolymerisationsgeschwindigkeit an, sondern sind nur ein Indikator dafür, daß Umsätze von wenigen Prozenten nicht überschritten werden. Erst die genaue Bestimmung der molaren Volumenkontraktion, die sich nach WITTMERs Theorie aus drei Inkrementen (zwei für die beiden Volumenkontraktionen zwischen zwei Molekülen Monomer 1 bzw. zwei Molekülen Monomer 2 und einem für die Bindung zwischen Monomer 1 und Monomer 2) zusammensetzt, läßt unter Berücksichtigung der Sequenzlängenverteilung der Copolymeren die Berechnung der Copolymerisationsgeschwindigkeit zu. Mit dieser Größe ließen sich dann weitere kinetische Konstanten, wie z.B. das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Wachstumsreaktion zur Geschwindigkeitskonstanten der Abbruchreaktion $k_w / k_t^{1/2}$ für eines der beiden Monomeren bestimmen.

Es soll daher überprüft werden, ob die Theorie der molaren Volumenkontraktion auf ein System mit einem gasförmigen Reaktionspartner (1,3 -Butadien) übertragen werden kann.

Es sollen die kinetischen Modelle in ihren mathematischen Gleichungen vorgestellt, die Bestimmungsmöglichkeiten der fehlenden Größen diskutiert und anschließend ein Vergleich der Literaturwerte mit den experimentell gefundenen Werten durchgeführt werden unter Einbindung der am Institut für Technische Chemie der Universität Essen bereits durchgeführten Arbeiten /11-24/, die sich mit der Ermittlung und zum Teil auch Anwendung weiterer Geschwindigkeitskonstanten des Systems Acrylnitril/1,3 -Butadien beschäftigten.

3. Beschreibung der radikalischen Copolymerisation

3.1 Allgemeines

Bringt man eine Mischung verschiedener Monomere zur Polymerisation, so erhält man in der Regel Makromoleküle (Copolymere), an deren Aufbau alle Monomeren der Mischung beteiligt sind [25]. Die Anordnung der Comonomeren, z.B. A und B, in der Copolymerkette kann dabei recht unterschiedlich sein :

-A-A-B-B-B-A-B-A-B-B-

statistische-

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

alternierende-

-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-

Block-

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-

Pfropfcopolymere

B	B
B	B
B	B

Die Copolymerisation spielt in der Natur (Polysaccharidsynthese) und in der Technik eine bedeutsame Rolle, weil es mit ihrer Hilfe möglich ist, die Eigenschaften der einzelnen Polymere miteinander zu verbinden und zu überbrücken. So läßt sich z.B. ein hartes Polymer wie Polyvinylchlorid durch Copolymerisation mit Monomeren, deren Polymerisate kautschukelastisch sind, weichmachen ("innere Weichmachung") ; Monomere mit hohem Chlor- oder Bromgehalt können dazu beitragen, die Brennbarkeit von Polymeren herabzusetzen und Polyacrylnitrilfasern lassen sich erst durch Copolymerisation von Acrylnitril mit geringen Mengen Acrylsäure oder Acrylamid gut einfärben.

Manche Monomere, wie die Fumarester, Maleinester und Vinylether, haben erst durch die Copolymerisation Bedeutung erlangt, da sie allein radikalisch nicht oder nur schlecht

polymerisieren. Auch der Einbau von funktionellen Gruppen in ein Polymermolekül, z.B. um Pfropfcopolymere herzustellen, kann mit Hilfe der Copolymerisation erreicht werden.

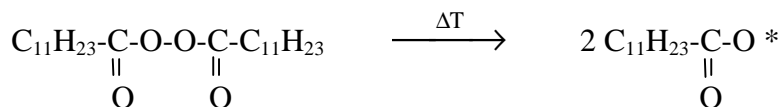
3.2 Mechanismus der radikalischen Copolymerisation

Der Mechanismus der radikalischen Copolymerisation besteht aus folgenden Teilschritten :

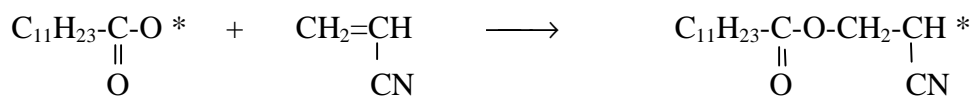
a) Kettenstart; d.h. es müssen Radikale gebildet werden, die die Polymerisation initiieren, was auf folgenden Wegen möglich ist:

1. Durch Zerfall stofflicher Initiatoren
2. Durch Bestrahlung der Monomeren mit UV -Licht, Röntgenstrahlen oder radioaktiven Strahlenquellen
3. Durch Reaktion von Monomeren unter einander (thermischer Start)
4. Durch Elektrolyse

Die größte Bedeutung kommt den stofflichen Initiatoren zu, welche beim Erwärmen in Radikale zerfallen. Es handelt sich dabei meistens um Azo - oder Peroxydverbindungen (Beispiel: Lauroylperoxid):



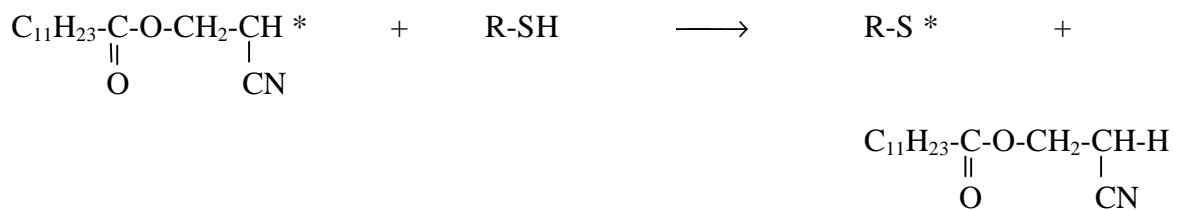
Ein weiterer Teil des Kettenstarts besteht in der Anlagerung des ersten Monomermoleküls, da nicht jedes gebildete Radikal zu einem Kettenstart führen muß (z.B. durch Abreaktion mit Luftsauerstoff oder Verunreinigungen):



Durch radikalische Polymerisation bekommt man Ketten mit gemischter Struktur, durch ionische oder koordinative Polymerisation erhält man je nach Reaktionsbedingungen bevorzugt 1,2- oder 1,4-Polymerisate /26/.

c) Kettenübertragung

Das Kettenwachstum kann dadurch gestoppt werden, daß der radikalische Charakter der wachsenden Kette auf ein anderes Molekül übertragen wird :



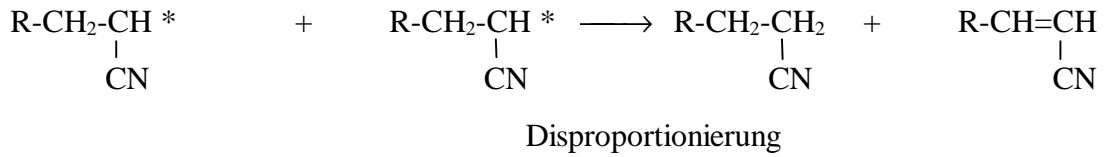
Dabei kann das neu entstandene Radikal durchaus befähigt sein, eine neue Kette zu starten. Überträgersubstanzen können alle im Reaktionsgemisch vorhandenen Komponenten sein, wie z.B. Lösungsmittel, Initiator, Monomer, Polymer oder absichtlich zugesetzte Regler, die den Polymerisationsgrad begrenzen sollen. Als Regler werden häufig Mercaptane eingesetzt, da diese Substanzklasse ein leicht abspaltbares Wasserstoffatom am Schwefel besitzt.

d) Kettenabbruch

Für den Abbruch der Wachstumsreaktion durch aktive Kettenenden sind die folgenden beiden Reaktionen verantwortlich:



Rekombination

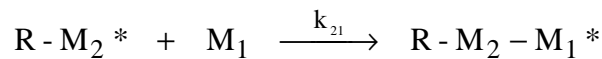
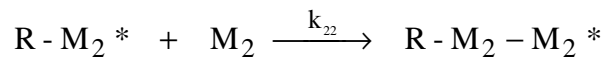
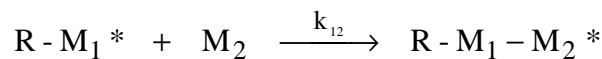
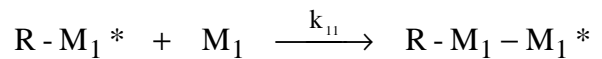


Dabei ist zu bemerken, daß die Rekombination fast ohne Aktivierungsenergie abläuft, wohingegen die Abtrennung eines Wasserstoffatoms eine größere Aktivierungsenergie benötigt. Daher spielt der Abbruch durch Disproportionierung erst bei höheren Temperaturen eine Rolle.

3.3 Copolymerisationsparameter

3.3.1 Grundlagen

Die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 einer binären Monomermischung (M_1 und M_2) sind, bei Annahme des "terminal -models" /27/, d.h. nur die letzte Monomereinheit einer Kette bestimmt deren Reaktivität, folgendermaßen definiert :



$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (3.3.1.1)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (3.3.1.2)$$

Diese Copolymerisationsparameter sind also Verhältnisse von Geschwindigkeitskonstanten der Homo- zur Copolymerisation. Sie bieten die Möglichkeit, mit Hilfe der Copolymerisationsgleichung (s.u.) die Zusammensetzung der Copolymerisate bei gegebenen Monomermischungen im voraus zu berechnen. Daneben enthalten sie Informationen über die Primärstruktur der Polymerkette, nämlich die mittlere Sequenzlänge und die Sequenzlängenverteilung /25/.

Es ist daher nicht verwunderlich, daß große Tabellenwerke entstanden, die das Polymerisationsverhalten vieler Monomere dokumentieren /28/.

Grundlage vieler Verfahren zur Bestimmung von Copolymerisationsparametern ist die Copolymerisationsgleichung /29/30/:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + r_1 [M_1] / [M_2]}{1 + r_2 [M_2] / [M_1]} \quad (3.3.1.3)$$

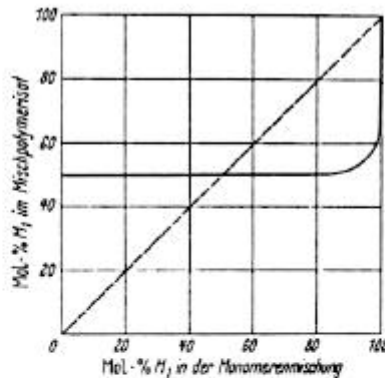
Darin ist $d[M_1] / d[M_2]$ das molare Konzentrationsverhältnis der beiden Monomeren M_1 und M_2 im Copolymerisat, $[M_1]/[M_2]$ das molare Konzentrationsverhältnis der beiden Monomeren im Ausgangsgemisch. r_1 und r_2 sind die Copolymerisationsparameter des Systems.

Diese, auf statistischem als auch auf kinetischem Wege /25/ herleitbare Gleichung beschreibt die Zusammensetzung des Copolymerisats als Funktion der Zusammensetzung der Monomermischung.

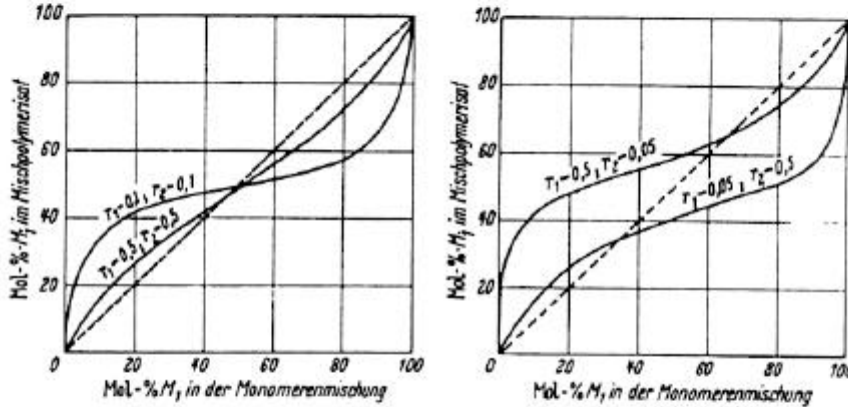
Voraussetzung für die Gültigkeit der Copolymerisationsgleichung ist die Irreversibilität der Wachstumsschritte, eine genügend große Kettenlänge, damit die Start-, Übertragungs- und Abbruchreaktionen gegenüber der Wachstumsreaktion vernachlässigt werden können, Gültigkeit des "terminal-models", sowie geringe Umsätze, da die Zusammensetzung des Monomergemischs während der Reaktion praktisch als konstant angesehen wird.

Natürlich kann man auch Copolymerisationsgleichungen für den Fall reversibler Wachstumsschritte /31-33/ sowie für den Fall der Ungültigkeit des "terminal-models" /27/34/35/ aufstellen.

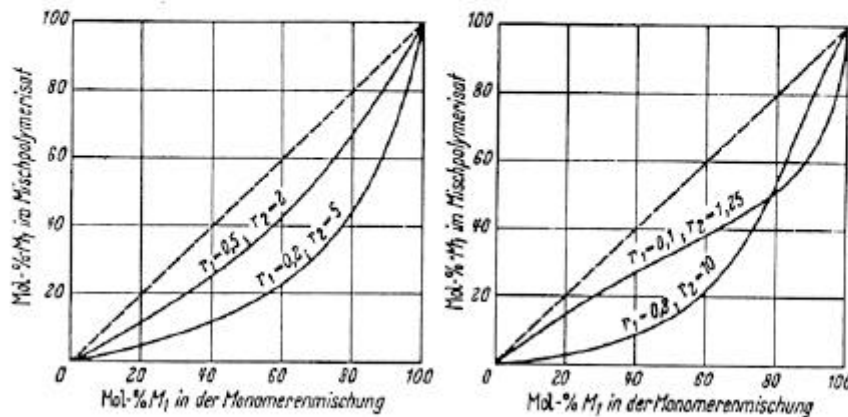
Zu einer ersten Abschätzung der Größenordnung von r_1 und r_2 gelangt man durch Erstellen eines Copolymerisationsdiagramms. Dazu trägt man aus den Copolymerisationsversuchen Gewichts- oder Molprozent M_1 in der Monomermischung gegen Prozent M_1 im Polymerisat auf. So erhält man charakteristische Kurven, deren Gestalt an die Siedediagramme binärer Gemische erinnert /36/ und die einen Hinweis auf die Größe der Copolymerisationsparameter liefern :



Copolymerisationsdiagramm für das System Styrol-Maleinsäureanhydrid: $r_1 \approx 0.0095$, $r_2 \approx 0$.



Copolymerisationskurven mit Wendepunkt: $r_1 < 1$ und $r_2 < 1$.
Gestrichelte Linie: $r_1 = 1$ und $r_2 = 1$



Copolymerisationsdiagramme ohne Wendepunkt: $r_1 < 1$, $r_2 > 1$

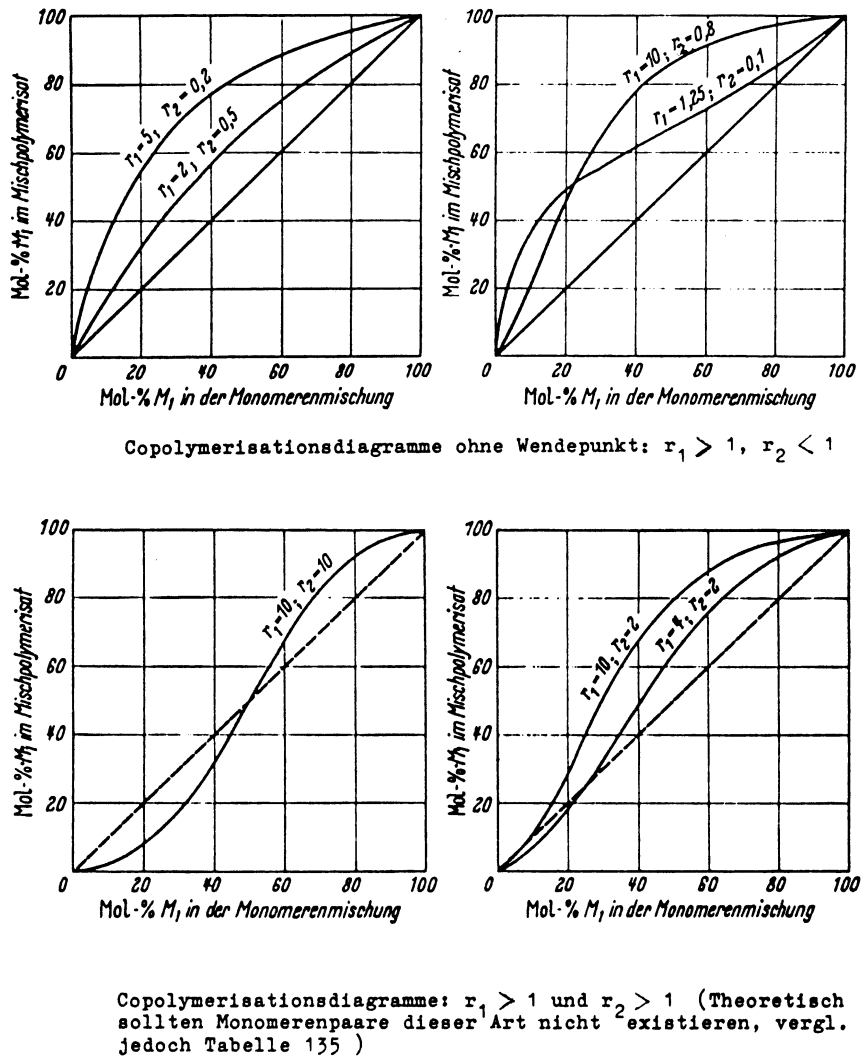


Abb. 3.3.1.1: Zusammenhang zwischen Größe der Copolymerisationsparameter und Aussehen der Kurve im Copolymerisationsdiagramm (Abb. aus /25/)

3.3.2 Bestimmung von Copolymerisationsparametern

Es gibt eine Vielzahl von Methoden zur Bestimmung von Copolymerisationsparametern, von denen einige hier exemplarisch und in chronologischer Reihenfolge genannt werden sollen.

LEWIS und MAYO 1944 /30/:

LEWIS und MAYO benutzten eine linearisierte Form der Copolymerisationsgleichung, indem sie diese nach r_2 auflösten:

$$r_2 = r_1 * \frac{([M_1]/[M_2])^2}{d[M_1]/d[M_2]} + \left(\frac{[M_1]/[M_2]}{d[M_1]/d[M_2]} - [M_1]/[M_2] \right) \quad (3.3.2.1)$$

Es werden mehrere Versuche mit verschiedenen $[M_1]/[M_2]$ -Verhältnissen durchgeführt und die Zusammensetzung des entstandenen Copolymerisats wird bestimmt. Für jedes Monomeranfangsgemisch (und dessen Copolymerzusammensetzung) bekommt man nun Werte für r_2 , wenn man für r_1 willkürliche Werte (z.B. von 0 - 1) einsetzt. Dadurch erhält man für jedes Gemisch eine Gerade im r_1 gegen r_2 -Diagramm.

Trägt man nun r_1 gegen r_2 auf, so erhält man eine Schar von Geraden, deren Schnittpunkt die wahren Copolymerisationsparameter ergibt:

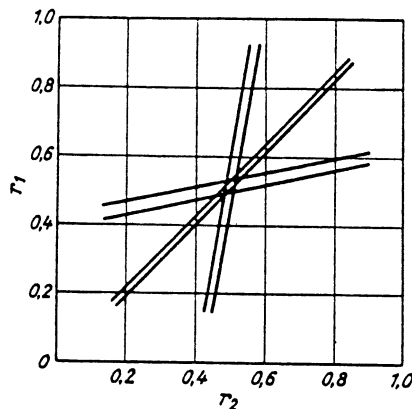


Abb. 3.3.2.1: Graphische Bestimmung von r_1 und r_2 nach LEWIS und MAYO am Beispiel des Systems Styrol (M_1)/Methylmethacrylat (Abb. aus /25/)

FINEMAN und ROSS 1950 /37/:

FINEMAN und ROSS benutzten die folgende linearisierte Form der Copolymerisationsgleichung:

$$\left[\frac{[M_1]}{[M_2]} - \left(\frac{[M_1]/[M_2]}{d[M_1]/d[M_2]} \right) \right] = r_1 * \frac{([M_1]/[M_2])^2}{d[M_1]/d[M_2]} - r_2 \quad (3.3.2.2)$$

Dies entspricht wiederum einer Geradengleichung, aus der man r_1 und r_2 erhält, indem man die experimentellen Werte für verschiedene Ausgangsgemische und deren Copolymerzusammensetzungen einsetzt und die Gerade zeichnet. Trägt man den linken Term der FINEMAN-ROSS-Gleichung als Ordinate gegen den Faktor von r_1 als Abszisse auf, so bekommt man r_1 aus der Steigung und r_2 als Ordinatenabschnitt:

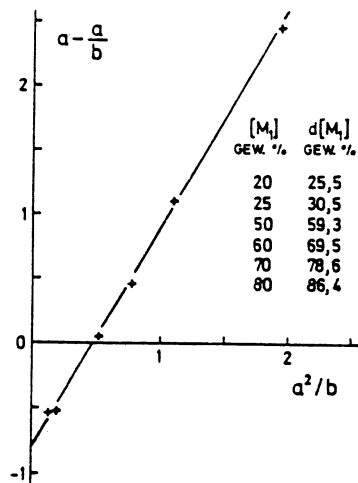


Abb. 3.3.2.2: Graphische Bestimmung von r_1 und r_2 nach der Methode von FINEMAN und ROSS am Beispiel des Systems Acrylsäure (M_1)/Acrylnitril (Abb. aus /25/)

V. JAACKS 1967 /38/:

Auch JAACKS hat ein graphisches Verfahren entwickelt, bei dem man aus der Steigung zweier Geraden die beiden r -Werte bekommt. Dazu benutzte er folgende stark vereinfachte Form der Copolymerisationsgleichung, die man erhält, wenn man M_1 im großen Überschuß einsetzt.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 * \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (3.3.2.3)$$

Nach Trennung der Variablen und Integration in den Grenzen $[M_1]_0$ und $[M_1]_t$ bzw. $[M_2]_0$ und $[M_2]_t$ erhält man daraus

$$\lg ([M_1]_t / [M_1]_0) = r_1 * \lg ([M_2]_t / [M_2]_0) \quad (3.3.2.4)$$

Man braucht nun nur einen einzigen Versuch durchzuführen, bei dem man mit einem geeigneten Analyseverfahren die Konzentration von M_1 (in mol% !) zu verschiedenen Zeiten t bestimmt, wodurch man wegen $[M_1] + [M_2] = 100 \text{ mol\%}$ auch die dazugehörigen $[M_2]_t$ bekommt. Durch den Auftrag von $\lg ([M_1]_t / [M_1]_0)$ gegen $\lg ([M_2]_t / [M_2]_0)$ kann man dann den r_1 -Wert als Steigung der Geraden ermitteln. (In analoger Weise bestimmt man r_2 durch Copolymerisation mit großem M_2 -Überschuß):

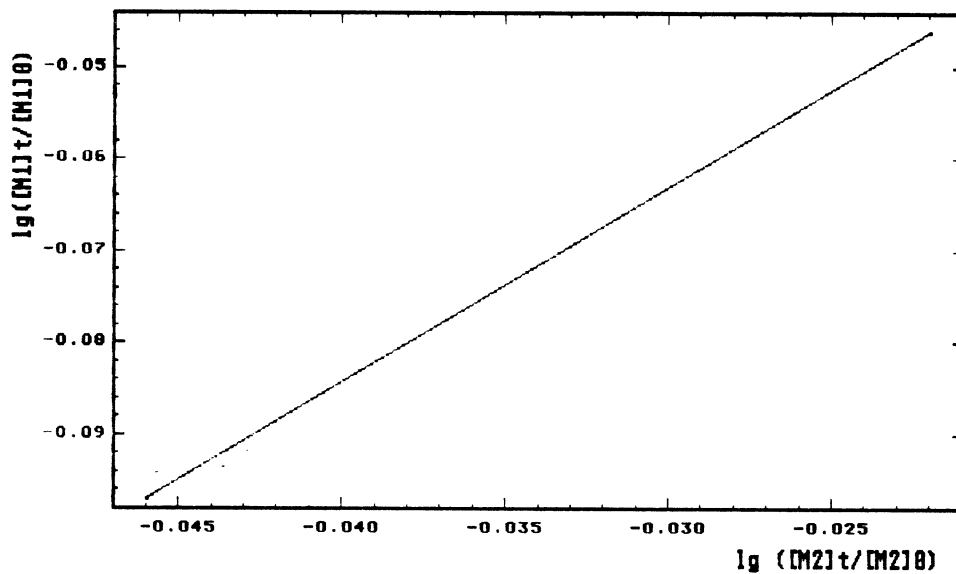


Abb. 3.3.2.3: Graphische Bestimmung von r_1 nach dem Verfahren von JAACKS

KELEN und TUDOS 1975 /39/:

Das lineare Verfahren von KELEN und TUDOS benutzt ähnliche Gleichungen wie das Verfahren von FINEMAN und ROSS:

$$[M_1]/[M_2] = x \quad (3.3.2.5)$$

und
$$d [M_1]/d [M_2] = y \quad (3.3.2.6)$$

Einsetzen der Variablen in die Copolymerisationsgleichung und Auflösen nach $x - (x/y)$ ergibt die FINEMAN/ROSS-Gleichung in folgender Form:

$$G = r_1 * F - r_2 \quad (3.3.2.7)$$

mit
$$G = x - (x/y) \quad (3.3.2.8)$$

und
$$F = x^2/y \quad (3.3.2.9)$$

Die auf diese Weise gewonnenen r -Werte sind nach TIDWELL und MORTIMER /40/41/ fehlerbehaftet, da die experimentellen Grenzwerte (geringe M_2 - oder M_1 -Konzentration im Monomeransatz) den größten Einfluß auf die Steigung der erhaltenen Geraden besitzen. Nicht nur aus diesem Grund (s. Abschn. 3.3.3) wurden die Gleichungen von FINEMAN und ROSS weiterentwickelt zu:

$$\frac{G}{\alpha + F} = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) * \frac{F}{\alpha + F} - \frac{r_2}{\alpha} \quad (3.3.2.10)$$

Darin ist α ein Symmetrisierungs-Parameter, der dafür sorgt, daß die Wertepaare gleichmäßig über das Intervall (von 0 bis 1) verteilt liegen, so daß eine ungleiche Gewichtung wie bei FINEMAN und ROSS entfällt.

Die einzelnen Schritte der Herleitung dieser Copolymerisationsgleichung finden sich in /15/. Auch bei diesem Verfahren gelangt man zu einer Geradengleichung zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter, wenn man folgende Substitutionen vornimmt :

Mit
$$\eta = \frac{G}{\alpha + F} \quad (3.3.2.11)$$

und
$$\xi = \frac{F}{\alpha + F} \quad (3.3.2.12)$$

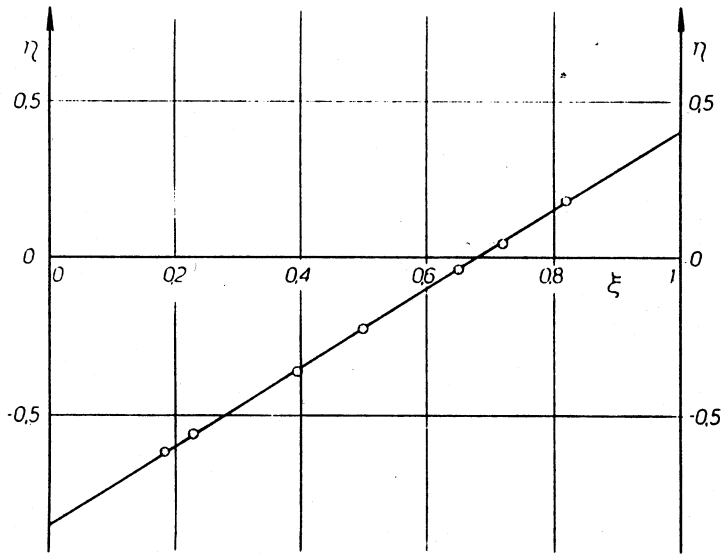
folgt
$$\eta = r_1 * \xi - \frac{r_2}{\alpha} * (1 - \xi) \quad (3.3.2.13)$$

wobei
$$\alpha = \sqrt{(F_{\min} * F_{\max})} \quad (3.3.2.14)$$

Es werden nun wiederum mehrere Versuche mit verschiedenen M_1/M_2 -Verhältnissen durchgeführt und deren Copolymerzusammensetzungen bestimmt. Daraus erhält man dann einen Wert für α sowie verschiedene Werte für η und ξ . Die Copolymerisationsparameter bekommt man nun dadurch, daß man η (Ordinate) gegen ξ (Abszisse) aufträgt. Die dabei erhaltene Gerade wird auf $\xi = 0$ und $\xi = 1$ extrapoliert, wodurch man $-r_2/\alpha$ und r_1 erhält (beide als Achsenabschnitte, da ξ nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann).

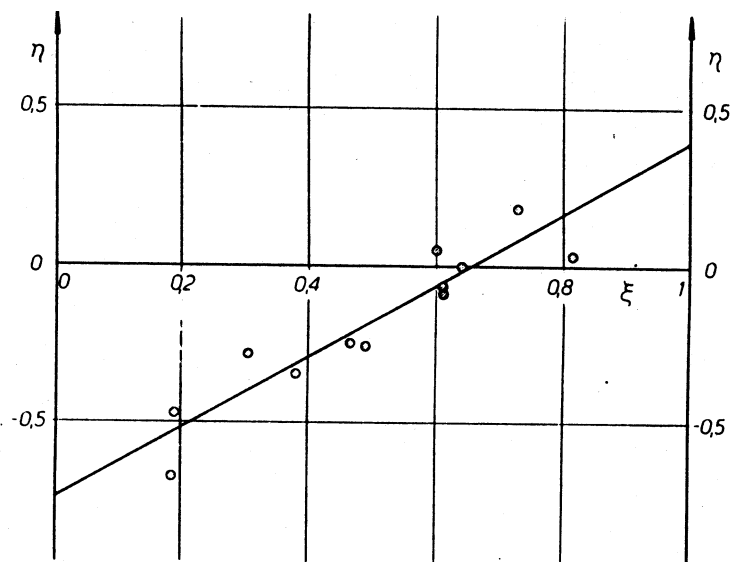
Die folgende Abbildung zeigt, daß der Auftrag von η gegen ξ nicht nur die gesuchten Copolymerisationsparameter liefert, sondern darüber hinaus auch noch wichtige Informationen über die Anwendbarkeit des Zweiparameter-Modells (terminal-model, d.h. nur zwei verschiedene Radikale und damit auch nur zwei Copolymerisationsparameter müssen berücksichtigt werden) hergibt /42/.

Die der Abbildung zugrunde liegenden Daten entstammen der Literatur. Gestrichelte Linien in Teil c) und d) der Abbildung wurden mit den (falschen) Copolymerisationsparametern der Originalliteratur berechnet.



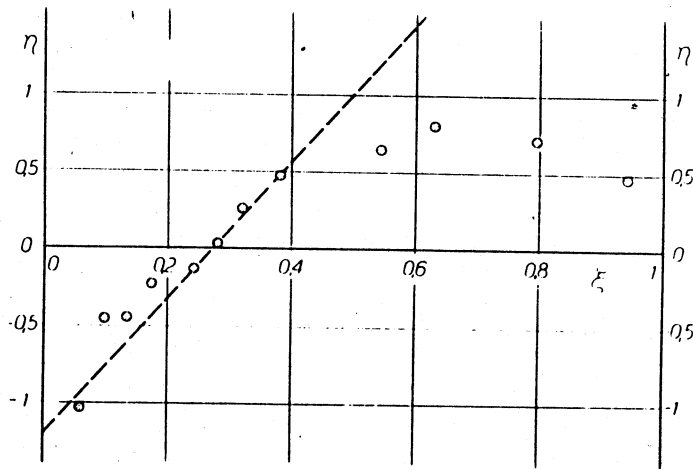
a) Der η vs ξ -Plot für ein typisches Klasse I System:

Styrol/p-Chlorstyrol/ $\text{AlBr}_3/\text{CCl}_4$ ($\alpha = 1,80$)



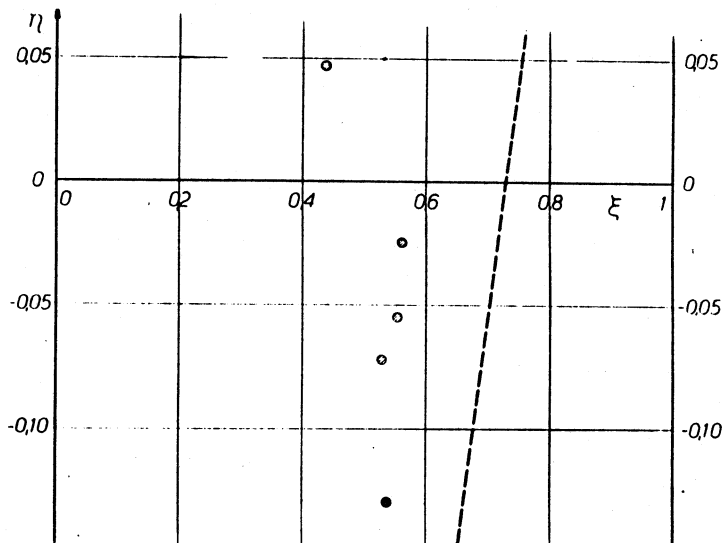
b) Der η vs ξ -Plot für ein typisches Klasse I (!) System:

Styrol/p-Chlorstyrol/ $\text{AlBr}_3/\text{Nitrobenzol}$ ($\alpha = 2,96$)



c) Der η vs ξ -Plot für ein typisches Klasse II System:

Isobutylen/Styrol/ TiCl_4 /n-Hexan-Methylenchlorid 50:50 ($\alpha = 2,27$)



d) Der η vs ξ -Plot für ein typisches Klasse III System:

Isobutylen/Isobutylvinylether/ AlBr_3 /n-Hexan- $1,94 \cdot 10^{-2}$ molar in DMF ($\alpha = 34,6$)

Abb. 3.3.2.4: Einteilung der Copolymerisationssysteme in vier verschiedene Klassen anhand des η vs ξ -Plots (Abb. aus /42/)

Die in Abbildung 3.3.2.4 gezeigten Copolymerisationssysteme lassen sich folgendermaßen beschreiben:

- Klasse I: Das Zweiparameter-Modell ist streng gültig. Die erhaltenen Copolymerisationsparameter können für quantitative Berechnungen herangezogen werden. Man erhält im η vs ξ -Plot eine definierte Gerade, auf der alle Meßwerte liegen.
- Klasse I (!): Auch hier kann man das System mit dem Zweiparameter -Modell beschreiben. Das Ausrufezeichen deutet jedoch darauf hin, daß bei quantitativen Berechnungen mit den erhaltenen Copolymerisationsparametern Vorsicht geboten ist. Man erkennt dieses System an der deutlichen Abweichung der Meßwerte von der Regressionsgeraden.
- Klasse II: Das Zweiparameter-Modell (und damit auch die einfache Copolymerisationsgleichung, s.S. 13) ist ungültig. Die Meßwerte beschreiben eine Kurve, es können keine Copolymerisationsparameter bestimmt werden.
- Klasse III: Dieses System erkennt man an der wahllosen Verteilung der Meßwerte im η vs ξ -Plot. Es können keine Copolymerisationsparameter bestimmt werden und in einigen Fällen muß sogar bezweifelt werden, daß überhaupt Copolymere vorliegen.

WEITERE VERFAHREN:

Neben den hier genannten linearen und graphischen Methoden gibt es noch weitere, weniger bekannte Verfahren, die nur kurz erwähnt werden sollen.

1964 formulierte BEHNKEN /43/ erstmals einen nichtlinearen Ansatz zur Bestimmung von Copolymerisationsparametern. Auch TIDWELL und MORTIMER /40/ 1965 sowie HAGIOPOL, FRANGU und DUMITRU /44/ 1989 benutzten nichtlineare Ansätze zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter. Diese sind jedoch schwieriger zu handhaben als die bereits erwähnten linearen Methoden.

Eine weitere lineare Methode, die jedoch nicht graphisch lösbar ist, wurde 1968 von YEZRIELEV, BROKHINA und ROSKIN /45/ entwickelt. Sie basiert auf ähnlichen Gleichungen wie die von FINEMAN und ROSS, ist jedoch symmetrisch in Bezug auf r_1 und r_2 , d.h. ein Wechsel von Monomer 1 zu Monomer 2 ergibt keine anderen Copolymerisationsparameter.

Computerprogramme zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter benutzten BRAUN, BRENDLEIN und MOTT /46/ 1973 sowie DUBE und O'DRISCOLL /47/ 1991, wobei erstere einfach eine Kurvenanpassung des theoretischen an den experimentellen Verlauf im Copolymerisationsdiagramm vornahmen.

Desweiteren muß ein Verfahren von LAURIER, O'DRISCOLL und REILLY /48/ aus dem Jahr 1985 erwähnt werden, bei dem unbekannte Copolymerisationsparameter über Q -e-Werte abgeschätzt werden.

3.3.3 Diskussion

Die Copolymerisationsgleichung in der differentiellen Form (Gl. 3.3.1.3) darf nur bei differentiell kleinen Umsätzen ($< 3\%$) benutzt werden, da sonst die Annahme einer konstanten Monomerzusammensetzung nicht mehr gegeben ist und damit die Copolymerisationsparameter nicht mehr berechnet werden können.

Von dieser Methode machen die Verfahren von LEWIS und MAYO, FINEMAN/ROSS und KELEN/TÜDOS Gebrauch. Die untere Grenze für den Umsatz wird durch die Analytik bestimmt.

Auch bei höheren Umsätzen ($< 40\%$) können die Copolymerisationsparameter mit den Verfahren von JAACKS und dem hier nicht aufgeführten erweiterten KELEN/TÜDOS - Verfahren /49/ bestimmt werden.

Nachteile der genannten Verfahren sind:

- LEWIS und MAYO: "Ausprobieren" der r_1 -Werte, Geraden müssen sich nicht in einem Punkt, sondern können sich auch in einem mehr oder weniger großen Bereich schneiden
- FINEMAN/ROSS: Experimentelle Grenzwerte haben großen Einfluß auf die Ermittlung der r -Werte, Umbenennung von Monomer 1 zu Monomer 2 und umgekehrt ergibt andere r -Werte
- JAACKS: Vereinfachte Copolymerisationsgleichung ist nur streng gültig bei $r_1 * r_2 = 1$, schwierige quantitative $[M_1]_t$ -Bestimmung bei großem M_2 -Überschuß
- KELEN/TÜDOS: Nur anwendbar, wenn angenommener Mechanismus (nur 4 verschiedene Wachstumsschritte, s. Kap. 3.3.1) richtig ist

Das einfachste und zuverlässigste Verfahren ist das von KELEN und TÜDOS, da es nicht nur durch ein einfaches graphisches Verfahren die r -Werte liefert, sondern zugleich die Gültigkeit der Copolymerisationsgleichung für das vorliegende Polymerisationssystem anzeigt, indem es im η gegen ξ -Diagramm eine Gerade liefert. Es wird daher zunächst mit diesem Verfahren gearbeitet, um das Copolymerisationssystem Acrylnitril (M_1)/Butadien (M_2) in eine der genannten vier Klassen einordnen zu können. Stellt sich dabei heraus, daß das System der Klasse II oder III zuzuordnen ist, so muß im ersteren Fall ein Mehrparameter-Modell herangezogen werden, im zweiten Fall eine gänzlich neue Untersuchung erfolgen.

3.4 Versuchsplanung und Durchführung

3.4.1 Allgemeines

Es sollen die Copolymerisationsparameter des Systems Acrylnitril (M_1)/Butadien (M_2) bei der radikalischen Copolymerisation in Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen werden. Die Vorgabe, das Verfahren von KELEN und TÜDOS [39] zur

Bestimmung dieser Parameter verwenden zu wollen, erfordert die Einhaltung geringer Umsätze (möglichst < 3%), so daß die Copolymerisation hinsichtlich des Umsatzes ständig beobachtbar sein muß. Da außerdem Zahlenwerte für die Volumenkontraktion bei einer Copolymerisation gemessen werden sollen, um die Theorie von WITTMER /10/ auf das vorliegende System anzuwenden, bietet sich die Dilatometrie /50/ geradezu an, um auf diesem Wege in einem einzigen Versuch für beide Parameter Daten zu erhalten.

Um möglichst viele Daten zur Beschreibung der Geraden im η vs ξ -Diagramm zu bekommen, muß das Monomeranfangsverhältnis in weiten Grenzen variiert werden (es wird angestrebt, das Verhältnis von Monomer 1 zu Monomer 2 von 90 : 10 Molprozent in 10 Prozent-Schritten bis zum Verhältnis 10 : 90 zu variieren).

Anschließend muß jedes entstandene Copolymer hinsichtlich seiner Zusammensetzung aus Monomer 1 und Monomer 2 exakt analysiert werden (nur im azeotropen Punkt und bei idealer Copolymerisation hat das Copolymer die gleiche Zusammensetzung wie das Ausgangsgemisch), denn nur aus diesen beiden Variablen, $M_1/M_2 = x$ und $dM_1/dM_2 = y$, werden η , ξ und α berechnet.

Um das Copolymerisationsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur beschreiben zu können, wird die Arrhenius -Gleichung benutzt:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{A_{11}}{A_{12}} * \exp\left(\frac{\Delta E_{12} - \Delta E_{11}}{RT}\right) \quad (3.4.1.1)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{A_{22}}{A_{21}} * \exp\left(\frac{\Delta E_{21} - \Delta E_{22}}{RT}\right) \quad (3.4.1.2)$$

A = Stoßzahl, ΔE = Aktivierungsenergie, R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur

Dazu müssen mindestens drei Temperaturen vermessen werden. Welche Temperaturen dabei in Frage kommen, wird durch die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Stoffe und durch die zu benutzende Apparatur vorgegeben.

3.4.2 Wahl des Lösungsmittels

Es ist bekannt, daß die Hydrierung des Acrylnitril -Butadien-Kautschuks je nach Firma entweder in Aceton oder in Chlorbenzol durchgeführt wird. Das zu wählende Lösungsmittel sollte also diesen Vorgaben sehr ähnlich sein. In Anlehnung an das Aceton -Verfahren wurde in dieser Arbeit das Methylethylketon (MEK) ausgesucht, da es sich vom Aceton nur um eine CH_2 -Gruppe unterscheidet und außerdem einen höheren Siedepunkt als dieses besitzt, so daß der Arbeitsbereich hinsichtlich der Temperatur erweitert wird.

Neben den beiden Monomeren Acrylnitril und 1,3 -Butadien ist nun also auch das Lösungsmittel bestimmt. Ausgewählte physikalische Daten dieser drei Stoffe zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 3.4.2.1: Ausgewählte physikalische Daten der verwendeten Stoffe

	Molmasse [g/mol]	Siedepunkt [K]	Lit.
Acrylnitril	53,06	350-351	/51/
1,3-Butadien	54,09	269	/51/
Methylethylketon	72,11	352-353	/51/

Damit ist aber auch eine maximale Arbeitstemperatur (ca. 350 K) gegeben, da bei Normaldruck und im flüssigen Zustand gearbeitet werden soll (Butadien liegt unter diesen Bedingungen natürlich gasförmig vor, löst sich allerdings sehr gut in Methylethylketon), wobei die Art der Apparatur (Materialwahl) noch nicht berücksichtigt wurde.

3.4.3 Wahl des Initiators

Es standen zwei Azo- und zwei Peroxidverbindungen zur Verfügung, die im angestrebten Temperaturbereich zwischen 313,15 K und 333,15 K zerfallen:

2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN)

2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) (VAZO-52)

Dibenzoylperoxid (BPO)

Dilauroylperoxid (LPO)

Um zwischen diesen Verbindungen weiter zu differenzieren, wurde deren Zerfallscharakteristik überprüft. Die zeitlichen Konzentrationsverläufe lassen sich folgendermaßen berechnen:

$$[I]_t = [I_0] * \exp(-k_d * t) \quad (3.4.3.1)$$

Die entsprechenden Konstanten k_d der einzelnen Initiatoren sind in folgender Tabelle zusammengefaßt :

Tabelle 3.4.3.1: Molmassen und Arrhenius -Gleichungen verschiedener Initiatoren (gemessen in Toluol, LPO in Benzol)

Initiator	M [g/mol]	Arrhenius -Gleichung	Lit.
AIBN	164,21	$k_d = 1,58 * 10^{15} \exp(-15499,4/T)$	/52/
VAZO-52	248,42	$k_d = 6,98 * 10^{14} \exp(-14593,6/T)$	/53/
BPO	242,23	$k_d = 7,36 * 10^{13} \exp(-14895,5/T)$	/54/
LPO	398,63	$k_d = 5,23 * 10^{14} \exp(-15096,9/T)$	/55/

Die graphische Darstellung der Konzentrationsverläufe ist in Abbildung 3.4.3.1 für eine Temperatur von 333,15 K dargestellt:

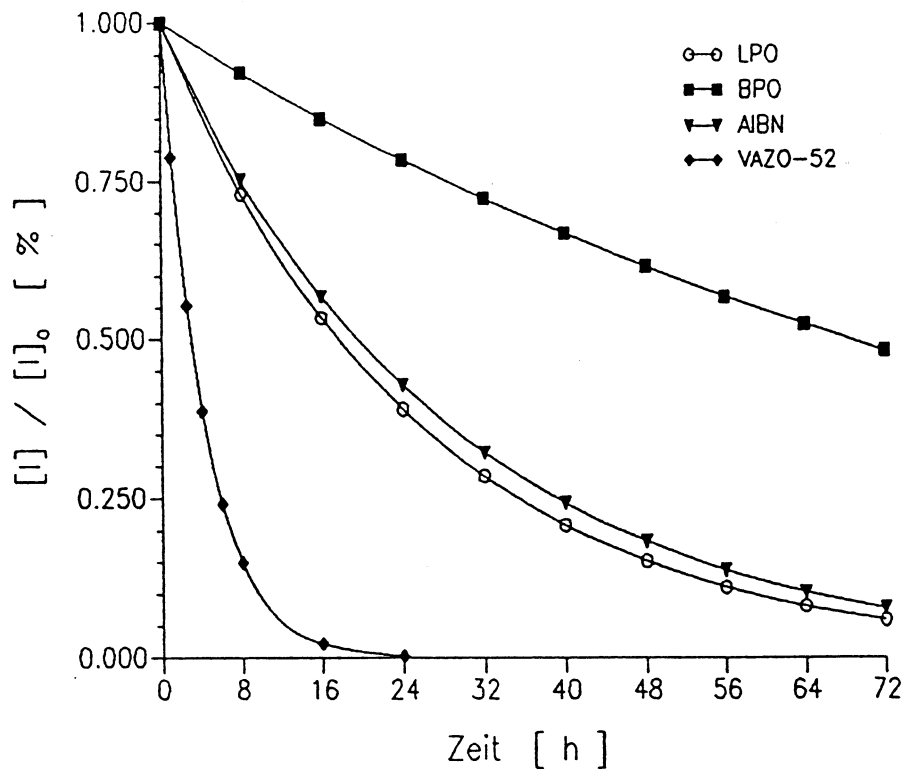


Abb. 3.4.3.1: Zeitlicher Verlauf des Zerfalls verschiedener Initiatoren (berechnet nach Gl. 3.20)

Aus der Abbildung 3.4.3.1 ist zu entnehmen, daß VAZO -52 am schnellsten zerfällt, was nicht wünschenswert ist, da auch der Initiatorumsatz wenige Prozente nicht übersteigen soll. AIBN liegt im mittleren Bereich, zeigte jedoch Löslichkeitsprobleme. Beiden Initiatoren gemeinsam ist außerdem die Stickstoff-Freisetzung, was einer genauen Bestimmung der Volumenkontraktion im Wege steht, da die Stickstoff-Freisetzung eine Volumenkontraktion vortäuscht.

BPO zerfällt sehr langsam und hat außerdem den Nachteil, daß es nur mit Wasserzusatz (ca. 20%) käuflich ist. Eine Trocknung führt zu einem explosiven Feststoff, ein Belassen des Wassers im System bringt eine neue Einflußgröße mit sich. Daher wird LPO aufgrund seiner mittleren Halbwertszeit und seiner guten Löslichkeit in MEK als Initiator eingesetzt.

3.4.4 Wahl der Konzentrationen

HOLLBECK untersuchte in seiner Diplomarbeit /13/, welcher Druck bei einer 2 molaren Lösung von 1,3-Butadien in MEK bei 333,15 K im Dilatometer entsteht. Er fand Werte von $1,6 \cdot 10^5$ Pascal (1,6 bar) Überdruck. Von seiten der universitätseigenen Glasbläserei kam der Ratschlag, die gläsernen Dilatometer nicht mit mehr als 2 bar Überdruck zu belasten. Daher wurde auch in dieser Arbeit eine Gesamtkonzentration von 2 mol/l für beide Monomere zusammen nicht überschritten. Das Verhältnis von Monomer 1 (Acrylnitril) zu Monomer 2 (Butadien) wurde dabei in den Grenzen von 90 : 10 mol% bis 10 : 90 mol% variiert.

Auch zu der zu wählenden Initiatorkonzentration wurden von HOLLBECK Untersuchungen durchgeführt. Er wollte vermeiden, daß er bei einer zu geringen Initiatorkonzentration während der Versuchsdauer im Dead-End-Bereich der Polymerisation landet, d.h. der Initiator ist vollständig zerfallen, bevor alles Monomere aufgebraucht ist. Außerdem sollte die Initiatorkonzentration nicht zu hoch sein, da dann zu viele Radikale auf einmal gebildet werden, was geringere Molmassen ergibt. Daher hat er vier verschiedene LPO-Konzentrationen ($0,5 \cdot 10^{-2}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l) hinsichtlich maximalem Endumsatz und maximal erreichbarer Molmassenwerte für eine Reaktionszeit von 72 h untersucht. Für seine Aufgabenstellung - Ermittlung kinetischer Konstanten bei Umsätzen > 10% - fand er die optimale Initiatorkonzentration von $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Für die vorliegende Arbeit war absehbar, daß kürzere Reaktionszeiten als bei HOLLBECK erreicht werden, da zum einen das Acrylnitril die Copolymerisation im Vergleich zur Homopolymerisation von 1,3-Butadien beschleunigt und zum anderen geringere Umsätze angestrebt wurden. Daher bestand nicht die Gefahr mit einer geringen LPO-Konzentration im Dead-End-Bereich zu landen, die Molmassen hingegen würden bei einer geringen Initiatorkonzentration sicherlich hoch genug liegen. Daher wurde für diese Arbeit die Konzentration von $0,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l LPO gewählt.

3.4.5 Versuchsanordnung

Es wurden Dilatometer mit einem Reaktionsvolumen von ca. 100 ml Inhalt verwendet, welche eine angeschmolzene Glaskapillare von 2 ml Inhalt besaßen.

Über einen Kühlmantel konnte die Temperatur reguliert werden und über einen Czako - Hahn konnte evakuiert und begast werden. Um ein Entweichen des gasförmigen Butadiens zu verhindern, wurde der Czako-Hahn mit Teflonpaste, der Schraubverschluß mit Teflonband und einer ca. 2 mm starken Teflonplatte abgedichtet.

3.4.6 Versuchsdurchführung

Zur Herstellung der Reaktionslösung wurde zunächst eine Umkondensationsapparatur im Vakuum ausgeheizt und anschließend mit Argon 4.6 begast. Dann wurden 3 -5 ml einer 2 molaren n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan unter Schutzgas eingefüllt. Das Lösungsmittel wurde nun abgezogen, wonach das Vakuum auf der Anlage belassen wurde. Die Apparatur wurde mit einer Druckburette, die flüssiges Butadien enthielt, verbunden. Das Butyllithium wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt, woraufhin der Hahn zwischen beiden Apparaturen geöffnet wurde. Es kondensierte das benötigte Volumen Butadien (ablesbar an der Druckburette) auf dem Butyllithium. Nach der Trennung der Anlagen wurde das Gemisch mit einem Trockeneis/Ethanol-Bad erwärmt. Es wurde nun ca. 10 Minuten gerührt, um das Butadien zu trocknen. Da überschüssiges Butyllithium eingesetzt wurde, konnte ein Teil des Butadiens anionisch polymerisieren.

Anschließend wurde das getrocknete Butadien in einen ausgeheizten und tarierten Stickstoffkolben überkondensiert. Nach Zugabe einer definierten Menge an Lösungsmittel wurde dieser Kolben gewogen, um so gravimetrisch den Gehalt an Butadien zu bestimmen. Diesem Kolben wurden dann die berechneten Mengen an Acrylnitril, Initiator und fehlenden Anteilen an Lösungsmittel hinzugefügt und es wurde gekühlt (10 °C).

Vor jedem Versuch wurden die Dilatometer im Vakuum ausgeheizt und anschließend mit Argon 4.6 begast. Dann wurden die Dilatometer zum Befüllen mit dem Kühlwassersystem verbunden, damit kein Butadien beim Befüllen ausgaste, während der Thermostat bereits auf die jeweilige Reaktionstemperatur aufgeheizt wurde. So konnte durch einen einfachen Schlauchwechsel (s. Abb. 3.4.6.1) ein scharfer Reaktionsbeginn notiert werden (bei 40 °C-Versuchen nicht notwendig, da die Aufheizzeit viel kürzer als die Reaktionszeit war):

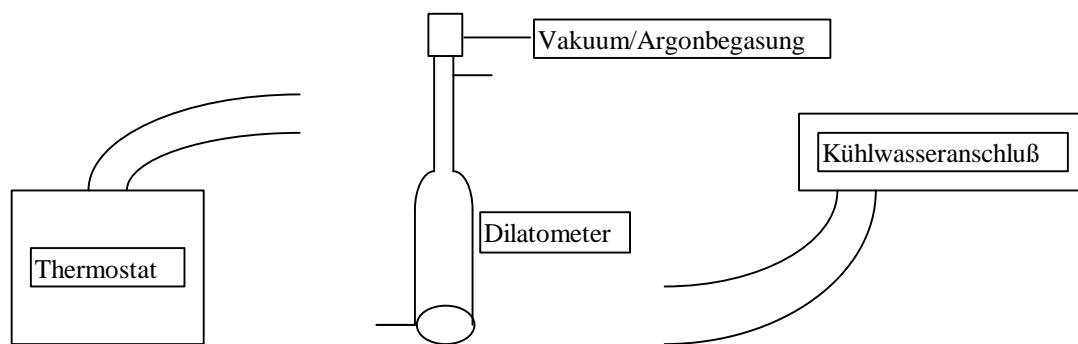


Abb. 3.4.6.1: Wahlweises Benutzen der Kühlwasser- oder Thermostatschläuche, um zu einem definierten Zeitpunkt einen Temperaturwechsel durchführen zu können

Allerdings brachte diese Arbeitsweise auch ein Problem mit sich; da der Ausdehnungskoeffizient des Reaktionsgemischs nicht bekannt war (und natürlich von Ansatz zu Ansatz differierte) und man daher nicht wußte, wieviel 10 °C kalte Lösung man einfüllen mußte, um bei z.B. 60 °C in der 2 ml Kapillare einen Stand ablesen zu können, mußte man entweder Vorversuche unternehmen, oder Volumenberechnungen über die Dichten der beteiligten Stoffe vornehmen, wobei additives Verhalten der beteiligten Flüssigkeiten vorausgesetzt werden mußte und der Initiator vernachlässigt wurde.

Es wurden jeweils mindestens 2 identische Versuche in benachbarten Dilatometern durchgeführt, um Temperaturgradienten auszuschalten und um im Falle einer Undichtigkeit eines Dilatometers noch brauchbare Werte für die Volumenkontraktion und die

Zusammensetzung des Copolymeren zu erhalten. Stichprobenartig wurden Wiederholungsversuche angesetzt, um die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Daten zu überprüfen.

Experimentelle Volumenkontraktionen wurden für dieses System noch niemals zuvor veröffentlicht, daher wurden die Versuche zunächst nach willkürlichen Zeiten abgebrochen und der Umsatz wurde gravimetrisch bestimmt. Anschließend konnte man die Umsätze gezielter einstellen, da die gefundenen Kontraktionen dem Umsatz proportional sind.

Nachdem in Abhängigkeit von der Reaktionszeit das Absinken des Flüssigkeitsstandes notiert wurde, konnte der Versuch dadurch beendet werden, daß wiederum ein Schlauchwechsel erfolgte, wodurch auch ein definiertes Ende des Versuchs vermerkt werden konnte.

Nun wurde das Butadien durch Öffnen des Czako-Hahns abgelassen und das Reaktionsgemisch in einen tarierten Kolben überführt. Das Copolymer wurde durch Abziehen der Flüssigkeit gewonnen, welche aus Acrylnitril und Methylethylketon bestand. Der Umsatz wurde gravimetrisch bestimmt.

Zunächst wurden die erhaltenen Copolymeren unter Zusatz von Hydrochinon als Radikalfänger gelagert. Es zeigte sich jedoch, daß sich die Zusammensetzung des Copolymeren auch ohne Hydrochinon über einen Zeitraum von 2 Monaten nicht verändert, so daß die Lagerung im Gefrierschrank bei -28°C ausreichend erschien.

3.4.7 Recycling

Wie beschrieben, wurde das Copolymer durch Abziehen der Flüssigkeit gewonnen, welche aus Acrylnitril und Methylethylketon bestand. Da immer nur geringe Umsätze eingehalten wurden, fiel eine große Menge dieses Gemischs als "Abfall" an, was bei dem krebserregenden Stoff Acrylnitril nicht unproblematisch ist. Eine destillative Trennung der beiden Komponenten zur Rückgewinnung der Rohstoffe kam aufgrund des fast identischen Siedepunktes (Differenz 1 K, s.S. 30) nicht in Frage. Andere Trennverfahren, wie die Extraktion, erfordern schon wieder neue Chemikalien, so daß die zu entsorgende

Abfallmenge eventuell noch wächst. Daher wurde überlegt, das Gemisch zunächst zu trocknen und nach einer Gehaltsbestimmung direkt einzusetzen.

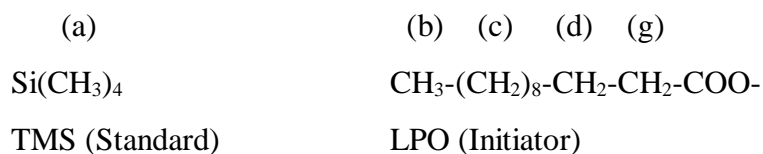
Dazu wurden geeichte Lösungen von Acrylnitril in Methylethylketon hergestellt und gaschromatographisch vermessen. Dabei zeigte sich, daß der Gehalt an Acrylnitril in Area % praktisch identisch ist mit den Volumenprozenten Acrylnitril in Methylethylketon, d.h. man konnte ohne Umrechnungen den Acrylnitrilgehalt durch zwei bis drei Einspritzungen (Mittelwertbildung) ermitteln.

Das Gemisch enthielt im Durchschnitt 10 Vol.% Acrylnitril, so daß der Anwendungsbereich jedoch sehr eingeschränkt war, denn bei den Versuchen mit mehr als 50 mol% Acrylnitril im Ansatz wurde ein so großes Volumen dieser Lösung benötigt, daß das vorgegebene Gesamtvolumen überschritten wurde.

Trotzdem konnten so das Volumen des produzierten Abfalls und damit auch die Kosten für diese Arbeit reduziert werden, so daß dieser zusätzliche Arbeitsschritt sinnvoll erscheint.

3.4.8 Bestimmung der Copolymerzusammensetzung

Die Copolymerzusammensetzung wurde mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Am Beispiel eines Copolymers, das aus einem azeotropen Ausgangsgemisch ($M_1 : M_2 = 40 : 60$ mol% bei 40°C) entstanden war, sollen die auftretenden Signale erklärt werden /56 -59/:



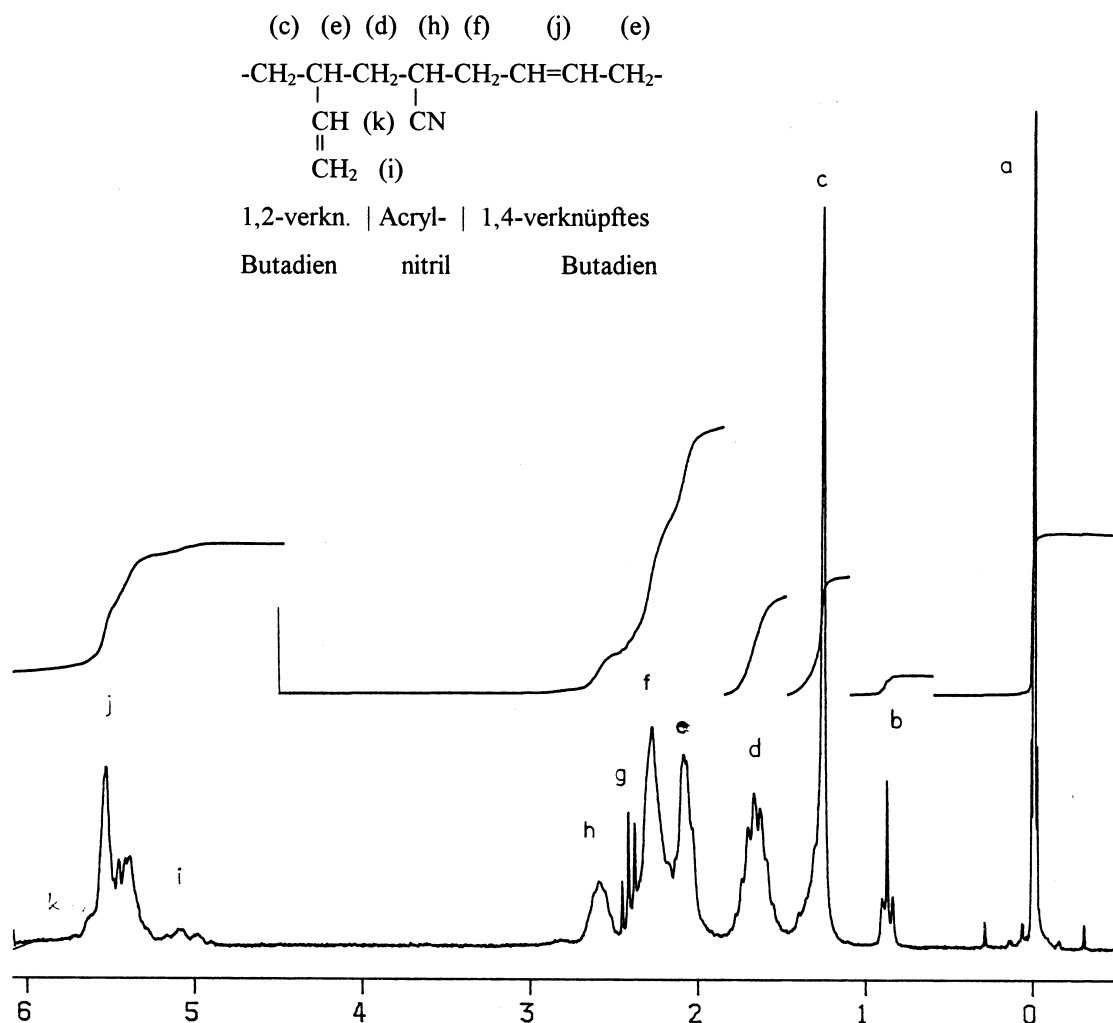


Abb. 3.4.8.1: ^1H -NMR-Spektrum eines Copolymers aus Acrylnitril und Butadien in Deuteriochloroform mit Zusatz von Tetramethylsilan

Ins Verhältnis gesetzt wurden nun die Signale (j) und (d), die jeweils zwei Wasserstoffatome der beiden Monomeren enthalten. Der 1,2-Anteil des Butadiens (i), dessen Signal ebenfalls von zwei Wasserstoffatome stammt, wurde dem 1,4-Anteil

hinzuaddiert, außerdem wurde dem Acrylnitril -Signal (d) die Methylen -Gruppe des Initiators in Abzug gebracht. Es wurde immer eine Gesamtbilanz durchgeführt, um die Richtigkeit der Vorgehensweise zu überprüfen.

Als Ergebnis der Zusammensetzung erhält man beim vorliegenden Beispiel folgendes Verhältnis von Acrylnitril zu Butadien ; 39,84 : 60,16 mol%, d.h. die Abweichung vom Sollgehalt (Azeotrop!) an Acrylnitril beträgt 0,4% , an Butadien 0,3%. Diese geringe Abweichung ist allerdings nicht die Regel, und man muß bei der quantitativen NMR - Spektroskopie einen Fehler von 3-5 % annehmen.

Zur Bestätigung der nach obigem Schema erhaltenen Ergebnisse sollte eine weitere Analysenmethode benutzt werden. Die Infrarot -Spektroskopie könnte diese Aufgabe lösen, sie ist jedoch mit vielen Eichmessungen verbunden. Die Elementaranalyse sollte ebenfalls brauchbar sein, da jede Komponente im Copolymer ein bestimmtes Atom zur Zuordnung der Kohlenstoffgehalte besitzt (nur N im Acrylnitril, nur O im Lauroylperoxid und weder Stickstoff noch Sauerstoff im Butadien).

Man kann also zunächst anhand des ausgewiesenen Stickstoffgehaltes der Probe den Kohlenstoffgehalt des Acrylnitrils vom Gesamtkohlenstoffgehalt abziehen. Anschließend kann man über den errechenbaren Sauerstoffgehalt (als Differenz der gefundenen Gehalte an C, H und N zu 100%) den Kohlenstoffgehalt des Initiators Lauroylperoxid vom verbleibenden Gesamtkohlenstoffgehalt abziehen. Der restliche Kohlenstoffanteil wird dann dem Butadien zugeschrieben.

Der Kohlenstoffgehalt des Acrylnitrils wird dann durch drei geteilt (entsprechend drei Kohlenstoffatomen im Molekül), der des Butadiens entsprechend durch vier. Man erhält so das Molverhältnis von Acrylnitril zu Butadien genau wie bei der Auswertung der NMR - Spektren, so daß man diese Werte nun direkt vergleichen kann.

Es wurden 14 Elementaranalysen stichprobenhaft durchgeführt . 10 dieser Analysen zeigten eine Abweichung im Acrylnitrilgehalt (bezogen auf das NMR -Ergebnis) zwischen 0 und 3%. Die restlichen 4 Analysen wichen ca. 10% vom NMR -Ergebnis ab. Dies war darauf zurückzuführen, daß sich noch nicht abreagierter Initiator im Copolymer befand, welcher sich allerdings ungleichmäßig auf das Polymer verteilte. Nahm man nun eine nicht

repräsentative Probe (starke LPO-Konzentration), so äußerte sich dies in schwankenden C, H, N- Gehalten bei der Mehrfachbestimmung dieser Elemente. Die beste Übereinstimmung zwischen NMR und Elementaranalyse zeigte sich dementsprechend bei einem Copolymer, welches ausgefällt wurde und somit keinen Initiator enthielt. In der Literatur findet man ebenfalls einen Vergleich zwischen Acrylnitrilgehalten (in Acrylnitril/Butadien - Copolymeren), die sowohl durch NMR (hier allerdings quantitative ^{13}C -NMR-Spektroskopie) als auch durch Elementaranalyse bestimmt wurden /60/. Dabei betrug die maximale Abweichung 4%.

Da die Elementaranalyse also nicht immer zuverlässige Werte erbrachte, wurde nach einer weiteren Überprüfungsmöglichkeit der Werte aus der ^1H -NMR-Spektroskopie gesucht. Erfolgreich war schließlich die Aufnahme quantitativer ^{13}C -NMR-Spektren, wobei das sogenannte "inverse gated decoupling" zur Anwendung kam, um integrierbare Spektren zu erhalten /61/. Dieses Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß der zu untersuchenden Lösung keine paramagnetischen Relaxationsreagenzien zugesetzt werden müssen. Nachteil dieser Methode sind dafür die langen Meßzeiten.

Die Copolymerzusammensetzung wurde in diesem Fall durch das Verhältnis der Cyano - Gruppe im Acrylnitril zur Doppelbindung im Butadien bestimmt /58/60/62/63/. Da die Signale der Doppelbindung von 2 Kohlenstoffatomen herrühren, wurde deren Intensität halbiert. Die so erhaltenen Werte für die Zusammensetzung des Copolymeren wichen von denen aus der ^1H -NMR-Analyse bei sorgfältig aufgenommenen Spektren um weniger als 5% ab.

Auf der folgenden Seite werden die auftretenden Signale und deren Zuordnung im ^{13}C -NMR-Spektrum erklärt. Das X in der angedeuteten Polymerkette steht für eine CH_2 -Gruppe. Wie man sieht, läßt die Auflösung des Spektrums sogar eine Triadendifferenzierung zu.

3.5 Ergebnisse

3.5.1 Beschreibung der erhaltenen Copolymeren

Das Aussehen der Copolymeren orientiert sich an dem der beiden Homopolymeren; je mehr Acrylnitril im Produkt war, desto mehr ähnelte das Copolymer dem Polyacrylnitril. Dieses läßt sich im Labor als weißes, nicht klebriges Pulver darstellen. Je mehr Butadien im Produkt war, umso klebriger, gummiartiger wurde das Produkt (Zuordnung: Polyacrylnitril - Duroplast, Polybutadien-Elastomer /64/).

Die Löslichkeit in Chloroform nimmt mit steigendem Acrylnitrilgehalt ab. Dies ist wichtig, da sowohl die NMR- als auch die GPC-Untersuchungen in Chloroform durchgeführt wurden. Es wurden allerdings keine Copolymere hergestellt, die aufgrund eines zu hohen Acrylnitrilgehaltes unlöslich geworden wären.

3.5.2 Copolymerisationsparameter

Die Copolymerisationsparameter des Systems Acrylnitril (M_1)/Butadien (M_2) wurden in einer radikalischen Lösungscopolymerisation im Lösungsmittel Methyläthylketon mit dem Initiator (Di-)Lauroylperoxid bestimmt. Die Meßtemperaturen lagen aus apparativen und stofflichen Gründen (s. Abschn. 3.4) zwischen 313,15 und 333,15 K. Mindestens drei verschiedene Temperaturen wurden vermessen, um aus den erhaltenen Meßwerten eine Arrhenius-Beziehung aufstellen zu können, die es von nun an möglich machen soll, Copolymerisationsparameter bei jeder beliebigen Temperatur zu berechnen, ohne weitere Versuche machen zu müssen. Zur Auswertung der Versuche wurde das Verfahren von KELEN und TUDOS /39/ herangezogen (s. Abschn. 3.3.2).

Bei 313,15 K wurden die folgenden 22 Versuche durchgeführt:

Tabelle 3.5.2.1: Versuchsnummern, Monomeranfangsverhältnisse und resultierende Zusammensetzungen der entstandenen Copolymerisate bei 313,15 K

Versuchs-Nr.	Monomerverhältnis im Ansatz [mol%]	resultierendes Monomerverhält- nis im Copolymerisat [mol%]
34	85,59 : 14,41	64,52 : 35,48
35	85,59 : 14,41	65,36 : 34,64
44	70,00 : 30,00	48,54 : 51,46
45	70,00 : 30,00	50,00 : 50,00
36	62,00 : 38,00	52,63 : 47,37
37	62,00 : 38,00	50,00 : 50,00
42	50,00 : 50,00	42,37 : 57,63
43	50,00 : 50,00	43,48 : 56,52
50	48,00 : 52,00	43,10 : 56,90
51	48,00 : 52,00	42,92 : 57,08
46	40,00 : 60,00	39,53 : 60,47
47	40,00 : 60,00	38,61 : 61,39
56	39,90 : 60,10	40,32 : 59,68
57	39,90 : 60,10	40,65 : 59,35
40	32,08 : 67,92	34,72 : 65,28
41	32,08 : 67,92	37,74 : 62,26
52	21,95 : 78,05	29,24 : 70,76
53	21,95 : 78,05	28,57 : 71,43
48	20,00 : 80,00	28,57 : 71,43
49	20,00 : 80,00	29,50 : 70,50
38	10,00 : 90,00	18,59 : 81,41
39	10,00 : 90,00	17,51 : 82,49

Anhand der Versuchsnummern erkennt man, daß eine ganze Reihe von Vorversuchen stattgefunden hat (auswertbare Versuche erst ab Nr. 34), um die Umsatzeinstellung über die

Volumenkontraktion ablesen zu können (s. Abschn. 3.4.6) und um mit dem System vertraut zu werden. Außerdem wurde kein Versuch verworfen oder der Reaktionsansatz unnötig vergrößert, nur weil nicht die exakte Menge Butadien einkondensiert war (Erklärung der ungeraden Monomeranfangsverhältnisse).

Für die Auswertung dieser Versuche nach KELEN und TUDOS /39/ wurde ein Computerprogramm geschrieben (s. Abschn. 8, Anhang A), so daß die Werte für das Monomeranfangsverhältnis und die zugehörige Copolymerzusammensetzung nur noch in den Computer eingetippt werden mußten, um folgende Tabelle zu erhalten:

Tabelle 3.5.2.2: Wertetabelle für die graphische Bestimmung der Copolymerisationsparameter bei 313,15 K

Versuchs-Nr.	η	ξ
34	0,1309	0,9499
35	0,1416	0,9481
44	-0,0206	0,8493
45	0,0000	0,8417
36	0,0477	0,7006
37	0,0000	0,7222
42	-0,1511	0,5705
43	-0,1290	0,5594
50	-0,1375	0,5235
51	-0,1412	0,5253
46	-0,2073	0,3991
47	-0,2273	0,4084
56	-0,1902	0,3892
57	-0,1832	0,3859
40	-0,2880	0,2906
41	-0,2204	0,2644
52	-0,3286	0,1575
53	-0,3453	0,1618
48	-0,3178	0,1324
49	-0,2962	0,1273
38	-0,3482	0,0501
39	-0,3810	0,0537

Trägt man nun η (Ordinate) gegen ξ (Abszisse) auf, so erhält man eine (Regressions-) Gerade, die auf $\xi = 0$ und $\xi = 1$ extrapoliert wird. Dadurch bekommt man $-r_2/\alpha$ und r_1 als

Achsenabschnitte. α wird, wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, berechnet, so daß nun r_1 und r_2 zur Verfügung stehen:

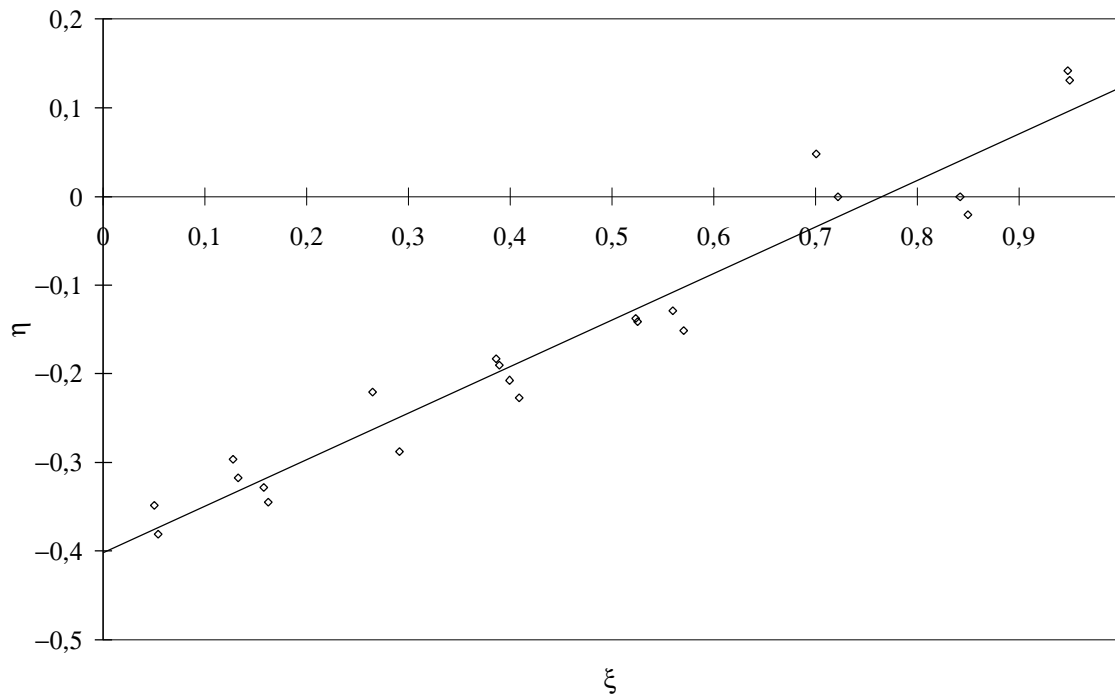


Abb. 3.5.2.1: Graphische Bestimmung der Copolymerisationsparameter des Systems Acrylnitril/Butadien bei 313,15 K ($\alpha = 1,0239$), Korrelationskoeffizient 0,9719

$$r_1 = 0,122$$

$$r_2 = 0,411$$

Bei 323,15 K wurden die folgenden 20 Versuche durchgeführt:

Tabelle 3.5.2.3: Versuchsnummern, Monomeranfangsverhältnisse und resultierende Zusammensetzungen der entstandenen Copolymerisate bei 323,15 K

Versuchs-Nr.	Monomerverhältnis im Ansatz [mol%]	resultierendes Monomerverhält- nis im Copolymerisat [mol%]
64	85,00 : 15,00	57,47 : 42,53
65	85,00 : 15,00	58,48 : 41,52
78	81,00 : 19,00	55,25 : 44,75
79	81,00 : 19,00	54,64 : 45,36
58	70,00 : 30,00	47,39 : 52,61
59	70,00 : 30,00	48,08 : 51,92
70	60,00 : 40,00	45,05 : 54,95
71	60,00 : 40,00	45,87 : 54,13
60	50,00 : 50,00	43,67 : 56,33
61	50,00 : 50,00	44,05 : 55,95
68	40,00 : 60,00	39,53 : 60,47
69	40,00 : 60,00	40,49 : 59,51
74	35,00 : 65,00	39,37 : 60,63
75	35,00 : 65,00	38,17 : 61,83
72	30,00 : 70,00	31,85 : 68,15
73	30,00 : 70,00	31,55 : 68,45
62	20,00 : 80,00	26,74 : 73,26
63	20,00 : 80,00	29,15 : 70,85
66	10,00 : 90,00	16,13 : 83,87
67	10,00 : 90,00	19,46 : 80,54

Auch diese Werte wurden in den Computer eingegeben, um ein η, ξ -Diagramm erstellen zu können. Auf eine Wertetabelle soll an dieser Stelle verzichtet werden, da das exemplarische Vorgehen bei den vorhergehenden Versuchen (313,15 K) demonstriert wurde. Die Wertetabellen finden sich allerdings im Anhang (Abschn. 8.1, Tab. A1 und A2).

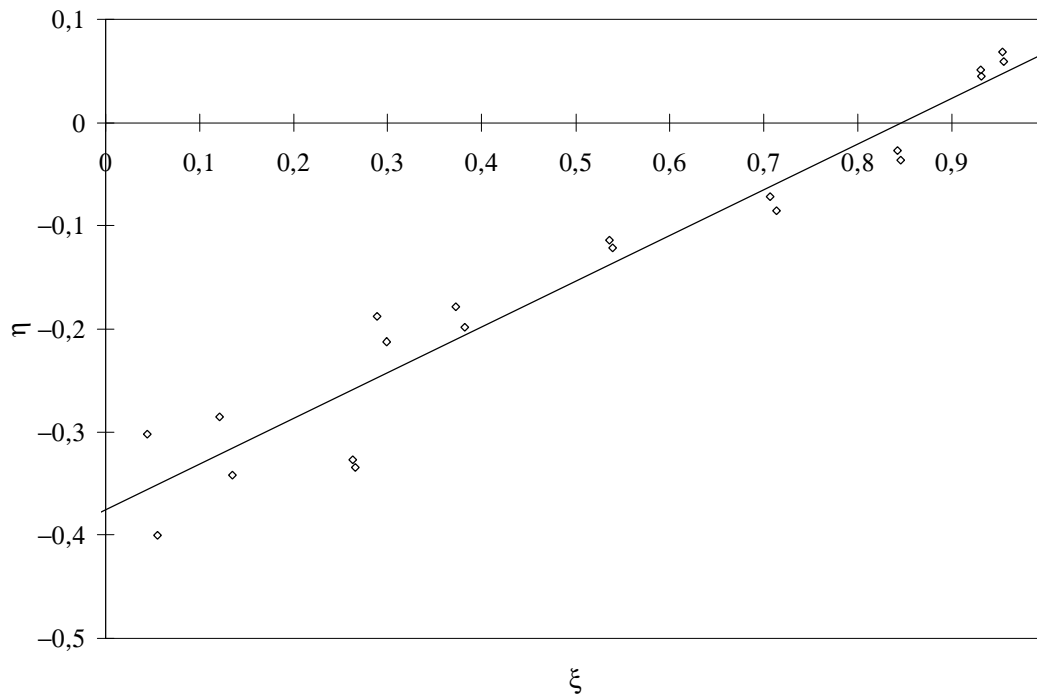


Abb. 3.5.2.2: Graphische Bestimmung der Copolymerisationsparameter des Systems Acrylnitril/Butadien bei 323,15 K ($\alpha = 1,1018$), Korrelationskoeffizient 0,9670

$$r_1 = 0,067$$

$$r_2 = 0,413$$

Bei 333,15 K wurden die folgenden 21 Versuche durchgeführt:

Tabelle 3.5.2.4: Versuchsnummern, Monomeranfangsverhältnisse und resultierende Zusammensetzungen der entstandenen Copolymerisate bei 333,15 K

Versuchs-Nr.	Monomerverhältnis im Ansatz [mol%]	resultierendes Monomerverhält- nis im Copolymerisat [mol%]
80	80,00 : 20,00	53,48 : 46,52
81	80,00 : 20,00	55,87 : 44,13
90	70,00 : 30,00	52,91 : 47,09
91	70,00 : 30,00	53,19 : 46,81
94	70,00 : 30,00	52,91 : 47,09
100	70,00 : 30,00	47,85 : 52,15
101	70,00 : 30,00	50,00 : 50,00
88	60,00 : 40,00	43,67 : 56,33
89	60,00 : 40,00	45,25 : 54,75
82	50,00 : 50,00	40,00 : 60,00
83	50,00 : 50,00	41,67 : 58,33
84	40,00 : 60,00	37,45 : 62,55
85	40,00 : 60,00	39,37 : 60,63
96	30,00 : 70,00	34,36 : 65,64
92	20,00 : 80,00	27,32 : 72,68
93	20,00 : 80,00	25,00 : 75,00
98	10,00 : 90,00	18,18 : 81,82
102	10,00 : 90,00	17,39 : 82,61
103	10,00 : 90,00	17,39 : 82,61
86	5,00 : 95,00	11,11 : 88,89
87	5,00 : 95,00	10,81 : 89,19

Die Computerauswertung ergab folgendes Bild:

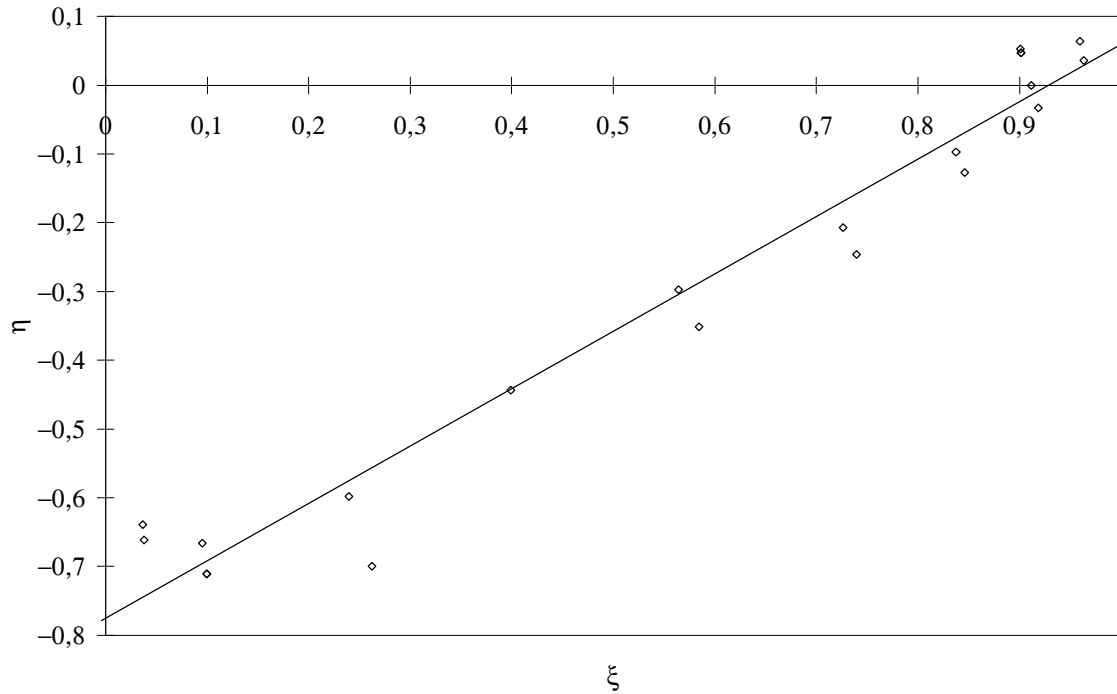


Abb. 3.5.2.3: Graphische Bestimmung der Copolymerisationsparameter des Systems Acrylnitril/Butadien bei 333,15 K ($\alpha = 0,5276$), Korrelationskoeffizient 0,9792

$$r_1 = 0,059$$

$$r_2 = 0,409$$

Weitere Temperaturen wurden nicht vermessen. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die gefundenen Werte:

Tabelle 3.5.2.5: Ermittelte Copolymerisationsparameter bei verschiedenen Temperaturen

T [K]	$1/T \cdot 10^3$ [1/K]	r_1	$\ln r_1$	r_2	$\ln r_2$
313,15	3,19	0,122	-2,10	0,411	-0,89
323,15	3,09	0,067	-2,70	0,413	-0,88
333,15	3,00	0,059	-2,83	0,409	-0,89

3.5.3 Arrhenius -Diagramm

Die Messung der Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeiten bei drei verschiedenen Temperaturen ermöglicht es, ein Arrhenius -Diagramm zu zeichnen, in dem die Temperaturabhängigkeit der Copolymerisationsparameter quantitativ erfaßt wird:

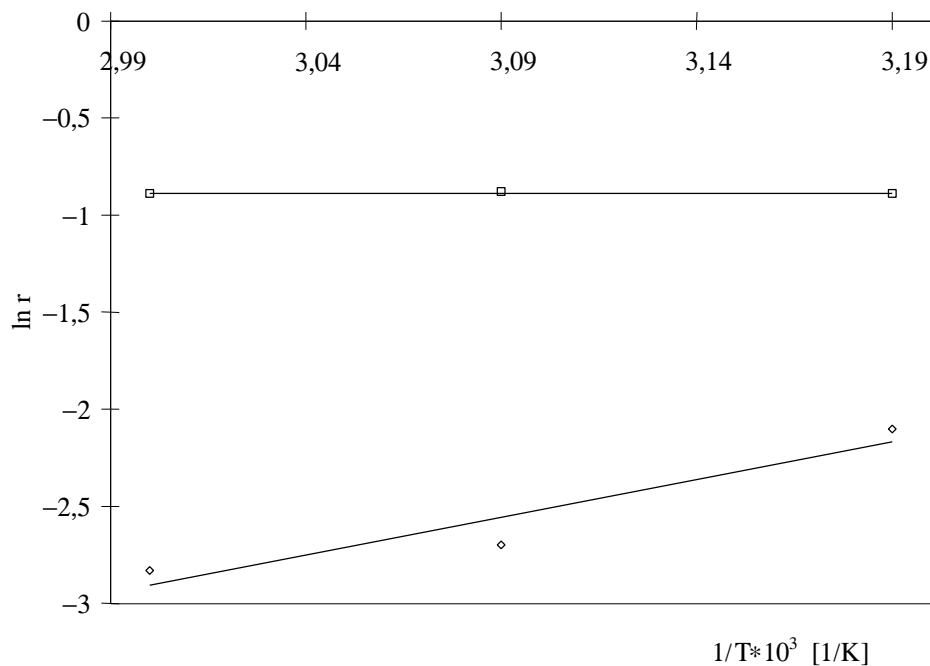


Abb. 3.5.3.1: Temperaturabhängigkeit der Copolymerisationsparameter; \diamond Meßwerte für $\ln r_1$, \square Meßwerte für $\ln r_2$, — Regressionsgeraden. Korrelationskoeffizient für r_1 : 0,9465, Korrelationskoeffizient für r_2 : 0,4682

Die allgemeine Formel für die Temperaturabhängigkeit einer Geschwindigkeitskonstanten lautet:

$$r = r_0 * \exp(-\Delta E/RT) \quad (3.5.3.1)$$

Gleichung 3.5.3.1 läßt sich aufgrund der Definitionen $r_1 = k_{11}/k_{12}$ und $r_2 = k_{22}/k_{21}$ in die Gleichungen 3.4.1.1 und 3.4.1.2 aufspalten:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{A_{11}}{A_{12}} * \exp\left(\frac{\Delta E_{12} - \Delta E_{11}}{RT}\right) \quad (3.4.1.1)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{A_{22}}{A_{21}} * \exp\left(\frac{\Delta E_{21} - \Delta E_{22}}{RT}\right) \quad (3.4.1.2)$$

In diesen Gleichungen sind die Werte für die Homopolymerisation von Acrylnitril k_{11} , A_{11} und ΔE_{11} der Literatur zu entnehmen, die aktuellsten Werte für die Homopolymerisation von Butadien k_{22} , A_{22} und ΔE_{22} sind am eigenen Institut ermittelt worden:

Tabelle 3.5.3.1: Temperaturabhängigkeit der Wachstumsreaktion in der Homopolymerisation von Acrylnitril

$k_{11} = 2,28 * 10^{11} * \exp(-42676/RT)$	/65/
$k_{11} = 2,50 * 10^6 * \exp(-26797/RT)$	/66/
$k_{11} = 4,70 * 10^5 * \exp(-13743/RT)$	/16/

Tabelle 3.5.3.2: Temperaturabhängigkeit der Wachstumsreaktion in der Homopolymerisation von 1,3-Butadien

$k_{22} = 1,20 * 10^8 * \exp(-38911/RT)$	/67/
$k_{22} = 8,05 * 10^7 * \exp(-35700/RT)$	/16/
$k_{22} = 6,00 * 10^7 * \exp(-35610/RT)$	/21/

(Um einen Überblick zu verschaffen, wurden jeweils die drei anerkanntesten Gleichungen für jedes System zusammengestellt.)

Die unbekanntesten Parameter k_{12} , A_{12} , ΔE_{12} , k_{21} , A_{21} und ΔE_{21} (= Geschwindigkeitskonstanten der Copolymerisation) können nun aufgrund der Daten aus der linearen Regression (im Arrhenius-Diagramm) berechnet werden.

Durch die lineare Regression kommt man zu folgenden Geradengleichungen:

$$\ln r_1 = -14,50 + 3863,73 * 1/T \quad (3.5.3.2)$$

$$\ln r_2 = -0,96 + 23,89 * 1/T \quad (3.5.3.3)$$

d.h.

$$r_1 = 5,04 * 10^{-7} * \exp(3863,73/T) \quad (3.5.3.4)$$

$$r_2 = 3,83 * 10^{-1} * \exp(23,89/T) \quad (3.5.3.5)$$

Es werden zunächst die Häufigkeitsfaktoren mit den Gleichungen 1 aus Tabelle 3.5.3.1 und Gleichung 2 aus Tabelle 3.5.3.2 berechnet, da diese Gleichungen als die aktuellsten kinetischen Parameter des Systems Acrylnitril/Butadien erst kürzlich publiziert wurden [23]:

$$\ln (2,28 * 10^{11} / A_{12}) = -14,50 \quad (3.5.3.6)$$

$$\Rightarrow A_{12} = 4,52 * 10^{17} \text{ l/(mol*s)}$$

$$\ln (8,05 * 10^7 / A_{21}) = -0,96 \quad (3.5.3.7)$$

$$\Rightarrow A_{21} = 2,10 * 10^8 \text{ l/(mol*s)}$$

Nun werden die Aktivierungsenergien ΔE_{12} und ΔE_{21} über die Steigungen der Geradengleichungen ($= -\Delta E/R$) bestimmt:

$$\Delta E_{12} - 42676 = 8,3144 * 3863,72 \quad (3.5.3.8)$$

$$\Rightarrow \Delta E_{12} = 74799 \text{ J/mol}$$

$$\Delta E_{21} - 35700 = 8,3144 * 23,89 \quad (3.5.3.9)$$

$$\Rightarrow \Delta E_{21} = 35909 \text{ J/mol}$$

Die Aktivierungsenergie ΔE_{12} ist beinahe doppelt so groß wie die Aktivierungsenergie für die Homopolymerisation von Acrylnitril (ΔE_{11}). Trotzdem soll die Copolymerisation viel schneller ablaufen als die Homopolymerisation ($r_1 \ll 1$).

Dies ist auch rein rechnerisch richtig (bei 313,15 K ist $k_{11} = 17365 \text{ l/(mol*s)}$, $k_{12} = 150900 \text{ l/(mol*s)}$), es ist jedoch nicht einzusehen, warum der Häufigkeitsfaktor (= Stoßzahl) A_{12} um 9 Zehnerpotenzen größer sein soll als A_{21} . Aufgrund dieser Widersprüche werden die Parameter A_{12} und ΔE_{12} mit Gleichung 3 aus Tabelle 3.5.3.1 erneut berechnet.

$$\ln(4,70 * 10^5 / A_{12}) = -14,50 \quad (3.5.3.10)$$

$$\Rightarrow A_{12} = 9,32 * 10^{11} \text{ l/(mol*s)}$$

$$\Delta E_{12} - 13743 = 8,3144 * 3863,73 \quad (3.5.3.11)$$

$$\Rightarrow \Delta E_{12} = 45866 \text{ J/mol}$$

Die nun berechneten Parameter A_{12} und ΔE_{12} erscheinen sinnvoller, da zum einen die Stoßzahl A_{12} nun der Stoßzahl A_{21} in der Größenordnung näher kommt (nur noch 3 Zehnerpotenzen Differenz), was bei dem ähnlichen chemischen Hintergrund plausibel erscheint und zum anderen die Aktivierungsenergie ΔE_{11} nun deutlich niedriger ist als ΔE_{22} , was auch plausibel erscheint, wenn man bedenkt, daß die Homopolymerisation von Acrylnitril wesentlich schneller ist als die von 1,3 -Butadien.

Auch BARDECK /23/ hat verschiedene Geschwindigkeiten der Homopolymerisation von Acrylnitril diskutiert, wobei auch er den Wert von LIN et al. /65/ vermied (Gl. 1 aus Tabelle 3.5.3.1) und stattdessen einen um den Faktor 24 (BAMFORD et al. /68/) kleineren Wert wählte, nicht zuletzt auch deshalb, weil die Gesamtgeschwindigkeitskonstante $k_{p\Sigma}$ der Copolymerisation seiner Meinung nach nicht sehr stark von den Wachstumsschritten der Acrylnitril-Homopolymerisation dominiert wird.

BARDECKs Wert für k_{11} liegt in der gleichen Größenordnung wie der in dieser Arbeit verwendete Wert k_{11} von DEIBERT /16/ (Gl. 3, Tab. 3.5.3.1); ein guter Hinweis auf die übereinstimmende Vorgehensweise auf diesem Gebiet.

Nun stehen alle Parameter zur Verfügung, um die Temperaturabhängigkeit jeder einzelnen (Wachstums-) Geschwindigkeitskonstanten aus der Copolymerisation von Acrylnitril mit Butadien angeben zu können:

$$k_{11} = 4,70 * 10^5 * \exp(-13743/RT) \quad (3.5.3.12)$$

$$k_{12} = 9,32 * 10^{11} * \exp(-45866/RT) \quad (3.5.3.13)$$

$$k_{22} = 8,05 * 10^7 * \exp(-35700/RT) \quad (3.5.3.14)$$

$$k_{21} = 2,10 * 10^8 * \exp(-35909/RT) \quad (3.5.3.15)$$

3.6 Diskussion

3.6.1 ... der Copolymerisationsparameter

Die Frage, die sich nach der Ermittlung der Copolymerisationsparameter stellt, ist, wie diese Werte beurteilt werden können. Dazu haben KELEN und TUDOS selbst das Werkzeug geschaffen /69/70/, indem sie zum einen in den neueren Publikationen die 95% Vertrauensintervalle zu den Copolymerisationsparametern mit angeben (was von der Mathematik her allerdings auf BEHNKEN /43/ und WILKS /71/ zurückzuführen ist) und zum anderen die neu entwickelten Parameter δ und Q zur Überprüfung der Ergebnisse anbieten.

Die 95% Vertrauensintervalle können folgendermaßen berechnet werden:

$$\Delta r_1 = \pm t_{0,95}(n-2) * \left(\frac{S_{\min}^2}{n-2} \frac{\Sigma(1-\xi_i)^2}{D} \right)^{1/2} \quad (3.6.1.1)$$

$$\Delta r_2 = \pm \alpha t_{0,95}(n-2) * \left(\frac{S_{\min}^2}{n-2} \frac{\Sigma \xi_i^2}{D} \right)^{1/2} \quad (3.6.1.2)$$

wobei

n = Anzahl der Meßwerte

$t_{0,95}(n-2)$ = tabellierter Wert aus Studentverteilung für n Daten, $n-2$

Freiheitsgrade und 95% Wahrscheinlichkeitslevel

$$S_{\min}^2 = \Sigma \left[r_1 - r_2 \xi_i + \frac{r_2}{\alpha} (1-\xi_i) \right]^2 \quad (3.6.1.3)$$

$$D = \Sigma \xi_i^2 * \Sigma (1-\xi_i)^2 - \left[\Sigma \xi_i (1-\xi_i) \right]^2 \quad (3.6.1.4)$$

α, η, ξ = bekannte Parameter aus KELEN/TÜDOS-Formeln
(s. Abschn. 3),

Der Parameter δ soll ein quantitativer Anhaltspunkt dafür sein, ob die einfache Copolymerisationsgleichung (s. Abschn. 3) auf das untersuchte System angewendet werden kann oder nicht.

$$\delta = \Delta r_1 * \Delta r_2 / r_1 * r_2 \quad (3.6.1.5)$$

$\delta \leq 0,1$ Klasse I: Streng lineare Systeme, beschreibbar durch das Zweiparameter-Modell

$\delta \leq 10$ Klasse I (!): System vereinbar mit dem Zweiparameter -Modell, jedoch schlechtere r-Werte aufgrund größerer Streuung der experimentellen Daten

Keine Angabe möglich für Klasse II: Nichtlineare Systeme, einfache Copolymerisationsgleichung ist ungültig

Keine Angabe möglich für Klasse III: Systeme mit widersprüchlichen Daten

Die genannten Grenzen sind allerdings nicht zwingend, sondern man sollte den Parameter δ immer im Zusammenhang mit der η, ξ -Auftragung betrachten (s. Klassifizierung in Abschn. 3).

Ein weiterer Parameter zur Bewertung der Experimente ist Q:

$$Q = \exp [- | \ln (\alpha * r_1/r_2) |] \quad (3.6.1.6)$$

Es hat sich gezeigt, daß der Symmetrisierungs -Parameter α im Idealfall gut geplanter Versuche gleich dem Verhältnis der Copolymerisationsparameter r_2/r_1 ist [72]. In dem Fall wäre $Q = 1$. Die Abweichung vom Idealwert 1 soll also ein Maß sein für die Qualität der experimentellen Daten.

Die vorgestellten Größen (95% Vertrauensintervall, δ, Q) werden nun auf die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse angewendet.

Tabelle 3.6.1.1: Bewertung der erhaltenen Copolymerisationsparameter

r_1	r_2	δ	Q	T [K]
$0,122 \pm 0,036$	$0,411 \pm 0,032$	0,023	0,3039	313,15
$0,067 \pm 0,034$	$0,413 \pm 0,038$	0,047	0,1787	323,15
$0,059 \pm 0,046$	$0,408 \pm 0,029$	0,055	0,0763	333,15

Die 95% Vertrauensintervalle geben an, daß die angegebenen Copolymerisationsparameter mit 95%iger Wahrscheinlichkeit innerhalb dieses Bereiches anzutreffen sind.

Die δ -Werte zeigen an, daß das System Acrylnitril/1,3 -Butadien eigentlich dem Idealfall einer Copolymerisation angehören sollte (Klasse I). Betrachtet man jedoch zusätzlich die Abbildungen 3.5.2.1 -3.5.2.3, so erkennt man sofort, daß das System viel eher der Klasse I (!) zuzuordnen ist, d.h. die einfache Copolymerisationsgleichung darf verwendet werden zur Beschreibung des Systems, man erhält jedoch nicht die besten Werte für die Copolymerisationsparameter aufgrund der Streuung der experimentellen Daten um die Regressionsgerade im η , ξ -Diagramm.

Die Q-Werte sinken von 0,3039 auf 0,0763 mit steigender Temperatur, d.h. die Qualität der experimentellen Daten nimmt ab. Die Absolutwerte von Q sind im Vergleich zu Literaturdaten jedoch nicht so schlecht, da es durchaus Systeme mit Q -Werten von 0,001 gibt /70/. Im allgemeinen erhält man hohe Q -Werte für Klasse I-Systeme.

Das System Acrylnitril/1,3 -Butadien gehört somit laut einer Untersuchung von BRAUN et al. /70/ an 649 Copolymerisationssystemen (wobei Styrol immer Monomer 1 ist) zur zweitgrößten Gruppe (34,1% waren der Klasse I (!) zugeordnet) nach der Klasse I (37,5%).

3.6.2 Vergleich der Copolymerisationsparameter mit Literaturdaten

Das Polymer Handbook /28/ in der 3. Ausgabe von 1989 nimmt für sich in Anspruch, die bestehende Literatur durchgesehen zu haben und nur die Werte zu veröffentlichen, die

nachvollziehbar sind. Außerdem hat man überall dort, wo genügend Daten angegeben sind, die Werte nach dem Verfahren von KELEN und TÜDOS neu berechnet.

Desweiteren wurden am Institut für Technische Chemie der Universität Essen Copolymerisationsparameter ermittelt /19 -21/24/.

In der folgenden Tabelle sind die Copolymerisationsparameter aus den beiden oben genannten Quellen den in dieser Arbeit gefundenen Werten gegenübergestellt:

Tabelle 3.6.2.1: Copolymerisationsparameter für das System Acrylnitril/1,3 -Butadien

T [K]	$1/T \cdot 10^3$ [1/K]	r_1	$\ln r_1$	r_2	$\ln r_2$	Quelle
278,15	3,60	0,030	-3,51	0,20	-1,61	/28/
313,15	3,19	0,060	-2,81	0,10	-2,30	/28/
323,15	3,09	0,100	-2,30	0,452	-0,79	/28/
323,15	3,09	0,050	-3,00	0,350	-1,05	/28/
343,15	2,91	0,092	-2,39	0,45	-0,80	/19/
343,15	2,91	0,093	-2,38	0,332	-1,10	/20/
333,15	3,00	0,067	-2,70	0,514	-0,67	/21/
343,15	2,91	0,043	-3,15	0,313	-1,16	/24/
313,15	3,19	0,122	-2,10	0,411	-0,89	diese Arb.
323,15	3,09	0,067	-2,70	0,413	-0,88	diese Arb.
333,15	3,00	0,059	-2,83	0,409	-0,89	diese Arb.

Zur besseren Einschätzung wurden alle Werte in ein Arrhenius -Diagramm übertragen, was in der folgenden Abbildung gezeigt wird:

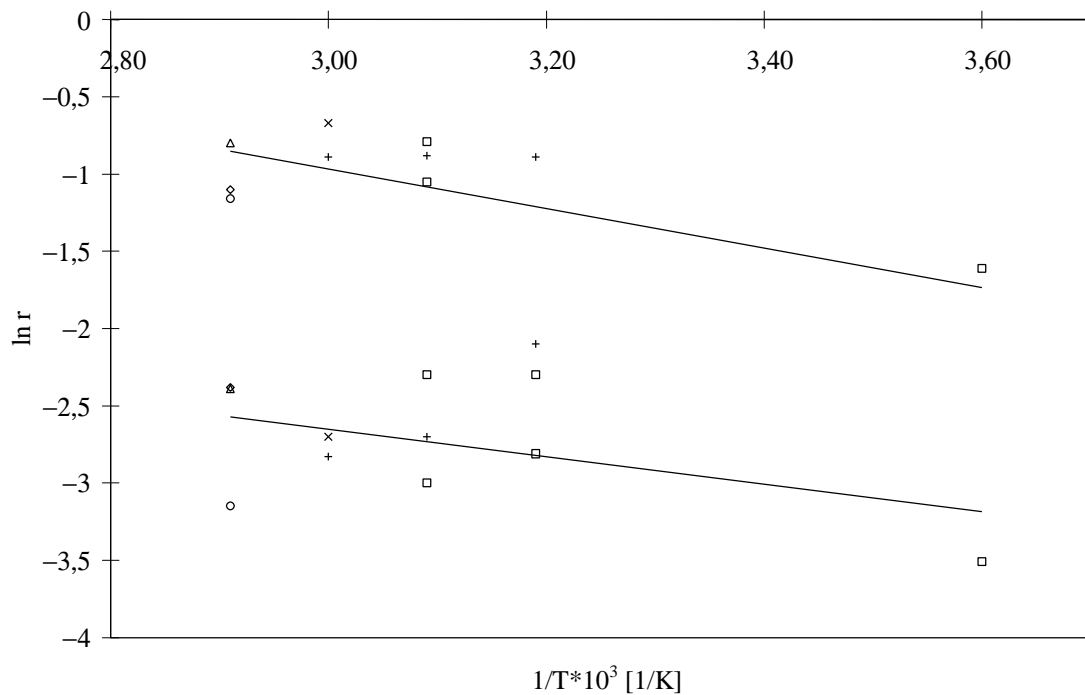


Abb. 3.6.2.1: Arrhenius-Diagramm aller aktuellen Copolymerisationsparameter für das System Acrylnitril/1,3-Butadien (die obere Regressionsgerade steht für r_2 , die untere für r_1).

- : Daten aus dem Polymer Handbook /28/
- Δ : Dissertation Günther /19/
- \diamond : Dissertation Hollbeck /20/
- \times : Dissertation Bardeck /21/
- \circ : Diplomarbeit Strunk /24/
- +: diese Arbeit

Ein Teil der Daten aus dem Polymer Handbook (der 1., 3. und 5. Wert) wurde von GREENLEY /73/ übernommen. Vergleicht man die Werte von GREENLEY und dem Polymer Handbook, so fällt auf, daß für den 3. Wert vollkommen unterschiedliche Zahlen auftauchen, nämlich 0,626 für r_1 und 0,504 für r_2 bei GREENLEY anstatt der Tabellenwerte. Dies mag nur ein Tippfehler sein. Bei beiden ist allerdings unerklärlich, daß der 5. Wert überhaupt nichts mit der Copolymerisation von Acrylnitril und 1,3-Butadien zu

tun hat, da der Titel der Originalliteratur /74/ "High pressure copolymerization of styrene with MMA in various solvents" heißt. Der 5. Wert wurde daher nicht verwendet.

Der 2. und der 4. Wert aus dem Polymer Handbook bieten nicht genügend Informationen, um eine Neuberechnung nach KELEN/TÜDOS durchzuführen. Außerdem wurden die Daten des Polymer Handbooks einmal in Emulsion und einmal in Lösung ermittelt. All dies führt nicht gerade dazu, in diese Werte viel Vertrauen zu fassen.

Die Werte von GÜNTHER /19/ und HOLLBECK /20/ wurden durch eine Computersimulation ermittelt. Beide stellten fest, daß ihre Experimente im azeotropen Punkt nicht durch die Computersimulation mit den Literaturwerten optimal wiedergegeben werden kann. Daraufhin wurden die Copolymerisationsparameter angepaßt, was zu den angegebenen Werten führte.

BARDECK /21/ diskutiert deren Copolymerisationsparameter als unstimmg und verweist weiterhin auf die Möglichkeit der Ungültigkeit der einfachen Copolymerisationsgleichung für dieses System. Er untersuchte daraufhin das System Acrylnitril/1,3 -Butadien u.a. nach verschiedenen Modellen zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter. So wurde bei ihm das Terminal-Modell verschiedenen Ansätzen nach FUKUDA /75/ sowie dem Penultimate-Modell gegenübergestellt. Als Resultat wurde angegeben, "daß die radikalische Copolymerisation von AN/B in Chlorbenzol bei 60 °C mit ausreichender Genauigkeit im vermessenen f_{AN} -Bereich mit dem Terminal -Modell beschrieben werden kann."

Seine Copolymerisationsparameter für das vorliegende System decken sich recht gut mit den in dieser Arbeit gefundenen Copolymerisationsparametern für die radikalische Copolymerisation von Acrylnitril mit 1,3 -Butadien in Methylethylketon bei 333,15 K:

Tabelle 3.6.2.2: Vergleich der Copolymerisationsparameter von BARDECK und dieser Arbeit

Quelle	r_1	r_2	T [K]	Lösungsmittel
BARDECK	0,067	0,514	333,15	Chlorbenzol
diese Arbeit	0,059	0,409	333,15	Methylethylketon

Die Abweichung in r_1 beträgt 12%, in r_2 20%.

STRUNK /24/ hat in seiner Diplomarbeit die kinetischen Datensätze von BARDECK und HOLLBECK (die beide im Azeotrop ermittelt wurden) daraufhin untersucht, welcher der beiden das Reaktionsgeschehen außerhalb des Azeotrops in Simulationskurven am besten wiedergibt.

Dabei stellte sich heraus, daß bei einer Betrachtung nach dem Terminal -Modell keiner der beiden Datensätze die experimentelle Kurve richtig beschreibt. Deshalb wurde für drei verschiedene Monomierzusammensetzungen eine Parameterabschätzung durchgeführt. Durch Mittelwertbildung über diese drei Datenreihen kam er zu den in Tabelle 3.6.2. 2 aufgeführten Copolymerisationsparametern.

Man sieht, daß trotz einiger Versuche, die „richtigen“ Copolymerisationsparameter zu ermitteln, es sehr wohl nötig war, sich einmal konsequent (und nicht wie in den anderen Arbeiten, wo die Copolymerisationsparameter nur eine „Randerscheinung“ und nicht eigentliches Ziel der Untersuchung waren) der Bestimmung der Copolymerisationsparameter in Abhängigkeit von der Temperatur zu widmen. Dies ist in der vorliegenden Arbeit geschehen.

Wie kann nun aber gezeigt werden, ob eine größere Übereinstimmung der verschiedenen Datengruppen besteht, um damit die in dieser Arbeit ermittelten Werte noch zu bekräftigen? Nun es wird noch einmal das Arrhenius-Diagramm (Abb. 3.6.2.1) betrachtet, um eventuelle Ausreißer zu bestimmen und anschließend festzustellen, ob die neue Korrelation besser ist als die vorhergehende.

Bei der Betrachtung von Abbildung 3.6.2.1 fällt auf, daß ein Wertepaar den größten Einfluß auf die Steigungen der Ausgleichsgeraden hat, nämlich die einzigen bei 278,15 K bestimmten Copolymerisationsparameter. Diese Werte wurden in Emulsion bestimmt, ein Gebiet, in dem die einfache Copolymerisationsgleichung (Gl. 3.3.1.3) wegen der Wasserlöslichkeit von Acrylnitril (welche Monomierzusammensetzung liegt am Reaktionsort vor?) nicht zur Anwendung kommt /76/. Es wird daher darauf verzichtet, diese Werte bei der Erstellung der Regressionsgeraden zu berücksichtigen:

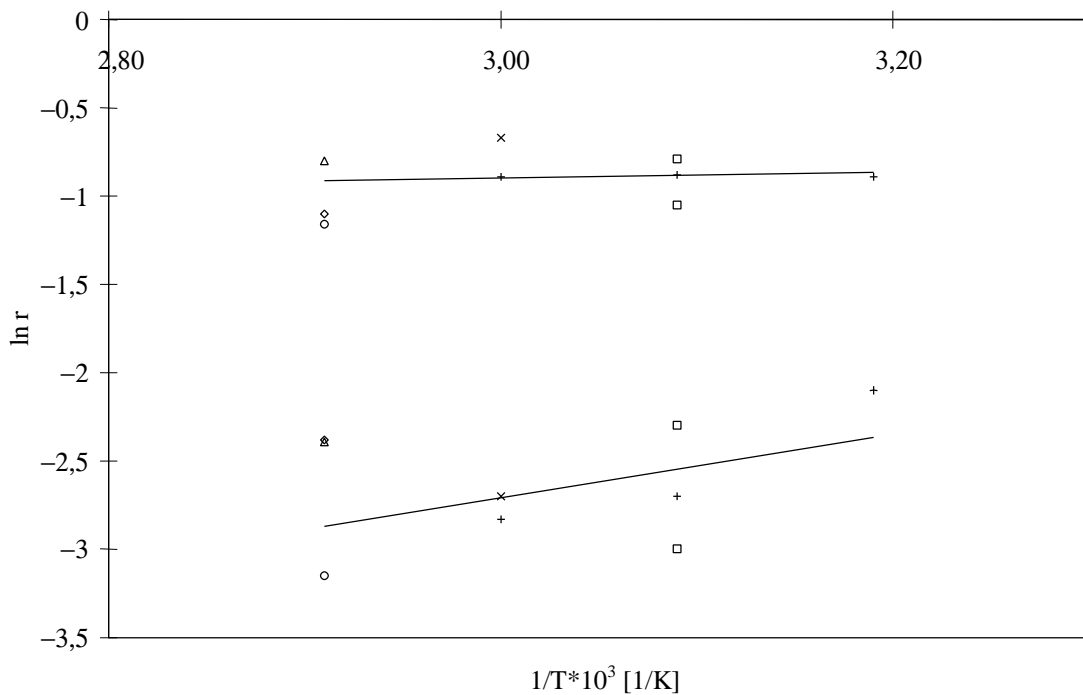


Abb. 3.6.2.3: Arrhenius -Diagramm ohne den 2. Literaturwert aus dem Polymer Handbook (die obere Regressionsgerade steht für r_2 , die untere für r_1).

Das Ergebnis sieht dem in dieser Arbeit gefundenen Arrhenius -Diagramm immer ähnlicher; eine deutlich positive Steigung für r_1 und nur noch eine geringe positive Steigung für r_2 . Nach Eliminierung von nur 2 Ausreißern (nämlich den ersten beiden Literaturwerten der Tabelle 3.6.2.1) scheint sich das Bild zu bestätigen, welches auch durch die Werte der vorliegenden Arbeit allein zustande kam.

Wie kann man nun die gefundene Temperaturabhängigkeit der Copolymerisationsparameter deuten und welche Folgerungen ergeben sich daraus?

Die Temperaturabhängigkeit von r_2 ist nicht sehr ausgeprägt, d.h. die Geschwindigkeit der Addition eines Butadien-Moleküls an ein Butadien-Kettenende ist (im betrachteten Temperaturbereich) ungefähr genauso hoch wie die Geschwindigkeit der Addition eines Acrylnitril-Moleküls an das Butadien-Kettenende.

Dieses schwach temperaturabhängige Verhalten wurde in der Literatur schon beschrieben /77/.

Bei r_1 ist eine deutlichere Abhängigkeit von der Temperatur zu sehen: Je höher die Temperatur umso kleiner wird r_1 , d.h. mit zunehmender Temperatur wird der Kreuzwachstumsschritt bevorzugt.

Da sowohl k_{11} als auch k_{22} mit der Temperatur ansteigen /16/, müssen die Kreuzwachstumskonstanten k_{12} und k_{21} noch stärker mit der Temperatur ansteigen als die Homowachstumskonstanten, um mit steigender Temperatur fallende Copolymerisationsparameter zu erzeugen.

Die Bevorzugung des Kreuzwachstumsschritts kann mit dem e-Q-Schema erklärt werden:

Der Parameter e steht für „die durch die Substituenten bedingte Polarisierung von Radikal und Monomer, wobei vereinfachend angenommen wird, daß zusammengehörige Radikale und Monomere gleiche Polarität und damit gleiche e-Werte besitzen.“ /25/

Q ist ein Maß für die Resonanzstabilisierung des entstehenden Radikals am Kettenende.

Jedes Monomer hat also einen e- und einen Q-Wert. Man kann diese Werte aus Copolymerisationsparametern berechnen, wenn man für ein Monomeres die e-Q-Werte willkürlich festlegt, was mit $Q = 1$ und $e = -0,8$ für Styrol geschehen ist /25/.

Danach besitzt Acrylnitril die Werte $e=1,20$, $Q=0,60$ und Butadien die Werte $e = -1,05$, $Q = 2,39$.

Monomerenpaare mit gegensinniger Polarisierung (+e und -e) zeigen Tendenz zur alternierenden Addition (Wendepunktkurven im Copolymerisationsdiagramm). In ausgeprägter Form ist dieser Effekt bei solchen Monomerenpaaren zu erwarten, die ungefähr gleiche Q-Werte und möglichst hohe e-Werte mit verschiedenen Vorzeichen besitzen. Dies ist beim System Acrylnitril/Butadien der Fall, d.h. das entstehende Radikal am Kettenende erfährt ungefähr die gleiche Resonanzstabilisierung, ganz gleich, welches Monomer sich am Kettenende befindet und welches addiert werden soll. Allerdings verhält sich ein Acrylnitril-Molekül am Kettenende wie ein Pluspol (bedingt durch den elektronenziehenden Substituenten CN) und zieht damit das Butadien-Molekül, welches negativ polarisiert ist, an.

Das e-Q-Schema erklärt also, daß alternierende Copolymere in diesem System bevorzugt werden. Daß diese Bevorzugung mit der Temperatur ansteigt, liegt an den Aktivierungsenergien. Diese liegen für den Kreuzwachstumsschritt jeweils höher als für die

Homopolymerisation (s.S. 49). Sie wird umso leichter aufgebracht, je höher die Temperatur ist.

Das oben bereits erwähnte Copolymerisationsdiagramm (s. Abschn. 3.3), das BARDECK /21/ als praktischen Beleg für die Richtigkeit seiner Werte anführte, soll an dieser Stelle auch für diese Arbeit erstellt werden:

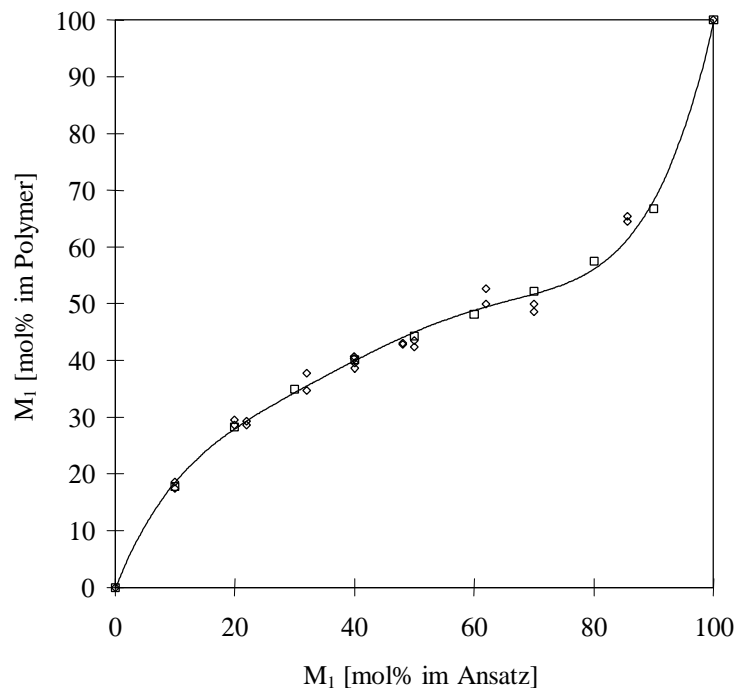


Abb. 3.6.2.4: Copolymerisationsdiagramm für das System Acrylnitril/1,3 -Butadien bei 313,15 K

◇ : experimentelle Werte dieser Arbeit

○ : berechnete (Einzel-)Werte nach dem Terminal -Modell

— : Regression mit dem Terminal -Modell ($r_1 = 0,122$, $r_2 = 0,411$)

Es ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu verzeichnen, was als weiterer Beleg für die Anwendbarkeit des Terminal -Modells festzuhalten ist.

Abweichungen von der idealen Kinetik des Terminal -Modells werden bei BARDECK mit einem möglichen Penultimate -Effekt begründet. Weitere Gründe für ein nichtideales

Verhalten werden in dieser Arbeit noch im Zusammenhang mit der Verzweigungsfrequenz (siehe Abschnitt 5.) genannt, nämlich die Möglichkeit der Abreaktion der verbleibenden Doppelbindung des 1,2-Butadiens /63/ und die intramolekulare Cyclisierungsreaktion des Acrylnitrils /78/.

Weiterhin wurde in der Literatur diskutiert, ob man dem 1,2 -Butadien aufgrund seiner unterschiedlichen Reaktivität zum 1,4 -Butadien nicht einen eigenen Copolymerisationsparameter zuordnen sollte /79/.

Auch die Diels-Alder-Reaktion zwischen einem Molekül Acrylnitril und einem Molekül Butadien oder zwischen zwei Butadien Molekülen ist mit steigender Temperatur nicht zu unterschätzen /79-88/. VIALLE et al. /79/ fanden bei Temperaturen über 100 °C vergleichbare Mengen Cyanocyclohexen sowie 3 -Vinylcyclohexen. Bei 60 °C fanden sie im extremen Bereich der Monomerzusammensetzung nur Spuren dieser Stoffe, im mittleren Bereich der Monomerzusammensetzung machten diese Produkte ca. 1% des Monomerverbrauchs aus.

Schließlich und endlich wird sogar eine "Lösungsmittelabhängigkeit der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit bei der radikalischen Copolymerisation von Donator - und Acceptormonomeren" vorgestellt /89/, was bei Acrylnitril (Acceptor) und Butadien (Donator) ebenfalls zutreffen könnte.

Es gibt also eine Menge Gründe, warum es bei dem System Acrylnitril/1,3 -Butadien nicht so einfach ist, die Copolymerisationsparameter zweifelsfrei und mit großer Genauigkeit zu bestimmen.

3.7 Abschließende Betrachtung

Die Copolymerisationsparameter des Systems Acrylnitril/1,3 -Butadien in der radikalischen Lösungs-copolymerisation wurden neu bestimmt. Die neuen Werte sind nicht frei von Kritik, es sind aber die besten Werte, die derzeit veröffentlicht sind und zwar aus folgenden Gründen:

1. Verwendung eines modernen, anerkannten Verfahrens (KELEN/TÜDOS) zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter.
2. Erstmalige Bestimmung der Copolymerisationsparameter bei drei verschiedenen Temperaturen in einer einzigen Arbeit.
3. Es wurde nur die Lösungscopolymerisation angewendet; ein Gebiet, in dem die Copolymerisationsgleichung ohne Einschränkung gültig ist.
4. Die Übereinstimmung mit BARDECK zeigt deutlich, daß trotz verschiedener Zielsetzungen das gleiche Ziel erreicht wurde. BARDECK ging von den in den Arbeiten GÜNTHER und HOLLBECK für die azeotrope Copolymerisation von Acrylnitril mit Butadien gefundenen kinetischen Konstanten aus und untersuchte andere, technisch interessante Kautschukzusammensetzungen. Dabei fiel auf, daß die alten Parameter für das neu untersuchte Gebiet nicht mehr zutreffend waren. Daraufhin verbesserte er die bestehende Xenon-Blitzlampen-Apparatur zur Bestimmung von Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten bei radikalischen Polymerisationen nach dem Verfahren von OLAJ /90/ dahingehend, daß sie den aktuellen Empfehlungen des IUPAC-Arbeitskreises „Modeling of kinetics and processes of polymerization“ /91/ zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten entsprach und bestimmte k_{22} erneut. Außerdem wollte er das kinetische Modell bestimmen, nach dem die Copolymerisation abläuft (s. Diskussion). Dadurch kam er letztendlich auf seine Copolymerisationsparameter für eine Temperatur im Lösungsmittel Chlorbenzol.

In der vorliegenden Arbeit war die Zielsetzung ganz klar die Neubestimmung der Copolymerisationsparameter in Abhängigkeit von der Temperatur im Lösungsmittel MEK mit dem Verfahren von KELEN und TÜDOS. Auch dies hätte zu einer Modelldiskriminierung führen können, wenn sich herausgestellt hätte, daß das System Acrylnitril/1,3-Butadien nicht zur Gruppe I oder I (!) gehörte.

So aber konnte von vorn herein mit dem Terminal-Modell gearbeitet werden, welches mit den Werkzeugen von KELEN und TÜDOS (95% Vertrauensintervalle, δ , Q) seine eigenen Fehler und Unzulänglichkeiten bezeugte, ein Ergebnis, zu dem auch BARDECK von der Seite der Modelldiskriminierung kam.

4. WITTMERs Theorie zur Volumenkontraktion

4.1 Einleitung

Bei der Bestimmung von Copolymerisationsparametern in Dilatometern fallen Volumenkontraktion-Zeit-Kurven gewissermaßen als „Abfallmessung“ an, da zur Bestimmung der r -Werte nur die Edukt- und die Produktzusammensetzungen benötigt werden (s. Abschn. 3.3). Volumenkontraktionen werden nur aufgenommen, um einen Indikator dafür zu haben, daß Umsätze von wenigen Prozenten nicht überschritten werden. Dabei kommt es im allgemeinen nicht auf große Genauigkeit der Umsatzbestimmung an. Daher wird oftmals nicht die exakte Volumenkontraktion ermittelt, sondern nur eine empirische, indem z.B. nur einmal der gravimetrische Umsatz bei einer Volumenkontraktion bestimmt wird, um eine Korrelation zu bekommen.

Prinzipiell könnte man mit diesem Nebenprodukt der Bestimmung von Copolymerisationsparametern jedoch Copolymerisationsgeschwindigkeiten berechnen. Damit hätte man Zugang zur Bestimmung weiterer kinetischer Konstanten nämlich dem Verhältnis von $k_w / k_t^{1/2}$ (k_w = Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion, k_t = Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion) für die Homopolymerisation eines der beiden Monomeren, wenn dieses Verhältnis bei sehr rasch ablaufenden Homopolymerisationen, d.h. bei hohem numerischen Wert der Größe $k_w / k_t^{1/2}$, mit den üblichen Dilatometern aufgrund der fehlenden Isothermie nicht bestimmt werden kann. Hier würde die Copolymerisation für einen „Verdünnungseffekt“ sorgen, durch den die Reaktion so verlangsamt wird, daß im Dilatometer Isothermie herrscht. Dieses Vorgehen geschieht in der überwiegenden Zahl der Fälle jedoch nicht, weil eine Umrechnung von Volumenkontraktion in Polymerisationsgeschwindigkeit nur möglich ist, wenn zusätzliche Eichmessungen vorgenommen werden und die Sequenzlängenverteilung der Copolymeren berücksichtigt wird.

WITTMER hat anhand des Copolymerisationssystems Ethylacrylat/Styrol gezeigt, wie diese zusätzlichen Messungen aussehen müssen und wie die Sequenzlängenverteilung dabei berücksichtigt werden muß, um die exakte Volumenkontraktion berechnen zu können.

In den folgenden Abschnitten werden diese Erkenntnisse auf das in dieser Arbeit vorliegende System Acrylnitril/1,3 -Butadien übertragen, um auch hier die exakte (und nicht nur die empirische) Volumenkontraktion bestimmen zu können.

4.2 Grundlagen

Die bei einer Homopolymerisation im Dilatometer gemessene Volumenkontraktion ist auf den Dichteunterschied zwischen Monomer und Polymer zurückzuführen. Kennt man die Dichten des Monomers und des Polymers, so kann man die Dilatometrie zur kontinuierlichen Umsatzverfolgung benutzen:

$$U = \frac{100 * \Delta V}{K * V_{\text{mon}}} \quad (4.2.1)$$

wobei

$$K = \frac{(\rho_p - \rho_m)}{\rho_p} \quad (4.2.2)$$

Darin ist ΔV die beobachtbare Volumenkontraktion, K der sogenannte Umsatzfaktor, V_{mon} das Volumen des eingefüllten Monomers, ρ_p und ρ_m sind die Dichten von Polymer und Monomer. Wenn ΔV bekannt ist, kann K auch durch die Gleichung 4.2.3 bestimmt werden, wobei man den Umsatz dann natürlich auf anderem Wege (z.B. gravimetrisch) ermitteln muß:

$$K = \frac{100 * \Delta V}{U_{\text{grav}} * V_{\text{mon}}} \quad (4.2.3)$$

Will man eine Copolymerisation ebenfalls dilatometrisch verfolgen, so muß auch hier entweder K oder ΔV bekannt sein. Beide Werte ändern sich hier natürlich mit der Zusammensetzung des Monomeranfangsgemischs. Ein erster Ansatz zur Bestimmung des Umsatzfaktors K bei einer Copolymerisation kam von BEVINGTON et al. /92/:

$$K = K_1 * x_1 + K_2 * x_2 \quad (4.2.4)$$

Darin sind K_1 und K_2 die Umsatzfaktoren der jeweiligen Homopolymerisation und x_1 sowie x_2 die Molenbrüche der beiden Monomeren im Copolymer. Viele experimentelle Daten lassen sich allerdings mit dieser Gleichung nicht in Einklang bringen, so daß WITTMER /10/ die folgende Gleichung vorschlug:

$$K = K_{11} * B_{11} + K_{22} * B_{22} + K_{12} * B_{12} \quad (4.2.5)$$

Darin sind K_{11} und K_{22} die Umsatzfaktoren der jeweiligen Homopolymerisation, K_{12} derjenige für den Alternierungsschritt. B_{11} , B_{22} und B_{12} sind die Bindungshäufigkeiten zwischen zwei Molekülen M_1 , M_2 sowie einem M_1 und einem M_2 .

K_{11} und K_{22} lassen sich nach Gl. 4.2.2 oder 4.2.3 berechnen. Zur Berechnung der Bindungshäufigkeiten betrachtet man eine solche Menge des Copolymeren, die gerade ein Grundmol Monomere enthält. Die Molzahlen der beiden einpolymerisierten Monomeren seien dabei

$$m_1 + m_2 = 1 \quad (4.2.6)$$

Das Verhältnis m_1/m_2 , mit dem die beiden Monomeren einpolymerisiert sind, ist durch die Copolymerisationsgleichung gegeben

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + r_1 [M_1] / [M_2]}{1 + r_2 [M_2] / [M_1]} \quad (3.3.1.3)$$

Aus Gl. 4.2.6 und 3.3.1.3 folgt mit

$$m_1 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (4.2.7)$$

$$m_1 = \frac{1 + r_1 * [M_1] / [M_2]}{2 + r_1 * [M_1] / [M_2] + r_2 * [M_2] / [M_1]} \quad (4.2.8)$$

$$m_2 = \frac{1 + r_2 * [M_2] / [M_1]}{2 + r_1 * [M_1] / [M_2] + r_2 * [M_2] / [M_1]} \quad (4.2.9)$$

Für die mittleren Sequenzlängen \bar{n}_1 und \bar{n}_2 gilt /93/:

$$\bar{n}_1 = 1 + r_1 * \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (4.2.10)$$

$$\bar{n}_2 = 1 + r_2 * \frac{[M_2]}{[M_1]} \quad (4.2.11)$$

Die Zahl der Sequenzen N_1 bzw. N_2 (in Molen) in einer bestimmten Polymermenge sind durch die Verhältnisse

$$N_1 = \frac{m_1}{\bar{n}_1} \quad \text{und} \quad N_2 = \frac{m_2}{\bar{n}_2} \quad (4.2.12)$$

gegeben. Zwischen zwei Sequenzen befindet sich immer eine alternierende Bindung, d.h. es gilt für ein Grundmol des Polymeren

$$B_{12} = N_1 + N_2 \quad (4.2.13)$$

Innerhalb einer Sequenz der Länge P sind nun (P - 1) Bindungen der Sorte (-M₁-M₁-) bzw. (-M₂-M₂-). Es gilt demnach (in Molen/Grundmol)

$$B_{11} = (\bar{n}_1 - 1) * N_1 \quad (4.2.14)$$

bzw.

$$B_{22} = (\bar{n}_2 - 1) * N_2 \quad (4.2.15)$$

Aus den Gl. 4.2.7 bis 4.2.15 folgt:

$$B_{11} = \frac{r_1 * [M_1] / [M_2]}{2 + r_1 * [M_1] / [M_2] + r_2 * [M_2] / [M_1]} \quad (4.2.16)$$

$$B_{22} = \frac{r_2 * [M_2] / [M_1]}{2 + r_1 * [M_1] / [M_2] + r_2 * [M_2] / [M_1]} \quad (4.2.17)$$

$$B_{12} = \frac{2}{2 + r_1 * [M_1] / [M_2] + r_2 * [M_2] / [M_1]} \quad (4.2.18)$$

Die Bindungshäufigkeiten können nun, da die Copolymerisationsparameter in Abschn. 3 bereits ermittelt wurden, für jeden Versuch berechnet werden. In Gleichung 4.2.5 ist jetzt nur noch K_{12} unbekannt, wenn man K bei bekanntem ΔV über den gravimetrischen Umsatz bestimmt hat (Gl. 4.2.3) oder über Gl. 4.2.2, in der nun ρ_c die Dichte des Copolymers und ρ_{ma} die Dichte des Monomeransatzes stehen /94/95/.

$$K_{12} = (K - K_{11} * B_{11} - K_{22} * B_{22}) / B_{12} \quad (4.2.19)$$

In Analogie zum Umsatzfaktor kann man auch die Volumenkontraktion ΔV bei einer Copolymerisation nach zwei verschiedenen Ansätzen berechnen:

$$\Delta V_{\text{theor},1} = \Delta V_1 * x_1 + \Delta V_2 * x_2 \quad (4.2.20)$$

und

$$\Delta V_{\text{theor},2} = B_{11} * \Delta V_{11} + B_{22} * \Delta V_{22} + B_{12} * \Delta V_{12} \quad (4.2.21)$$

Darin sind die ΔV , ΔV_i und die ΔV_{ii} molare Volumenkontraktionen, die für ein Mol Monomergemisch bei 100% Umsatz stehen.

Die molaren Volumenkontraktionen der Homopolymerisationen lassen sich folgendermaßen berechnen:

$$\Delta V_i = \Delta V_{ii} = \frac{M_i}{\rho_m} - \frac{M_i}{\rho_p} \quad (4.2.22)$$

M_i ist hier die Molmasse des jeweiligen Monomers, ρ_m die Dichte dieses Monomers und ρ_p die Dichte des entsprechenden Homopolymers.

Aus den Meßwerten im Dilatometer hingegen erhält man in dieser Arbeit Volumenkontraktionen, die für x Mol Monomergemisch bei wenigen Prozenten Umsatz stehen. Die Umrechnung dieser Meßwerte auf ein Mol und 100% Umsatz (ΔV_{exp}) geschieht folgendermaßen:

$$\frac{\Delta V_{\text{dil}}}{U\%} * 100\% = \Delta V_z \quad (4.2.23)$$

$$\frac{\Delta V_z}{x \text{ mol}} * 1 \text{ mol} = \Delta V_{\text{exp}} \quad (4.2.24)$$

Darin ist ΔV_{dil} die Volumenkontraktion, die am Dilatometer ablesbar ist, ΔV_z ein reines Zwischenergebnis, um den Rechenweg deutlich zu machen und ΔV_{exp} die experimentell gefundene, molare Volumenkontraktion.

Aus den Messungen im Dilatometer bekommt man also nach Umrechnung ΔV_{exp} , so daß man diese Werte zusammen mit den beiden theoretischen Kurven nach Gleichung 4.2.20 und 4.2.21 in ein Diagramm eintragen kann, um zu sehen, welche der beiden Theorien das Copolymerisationsverhalten richtig wiedergibt.

Will man überprüfen, ob die gefundenen ΔV_{exp} tatsächlich realistische Werte darstellen oder ob die Werte durch die Aufnahme unter (Butadien-) Überdruck oder durch Undichtigkeiten

stark verfälscht sind, so kann man durch Dichtemessungen des entstandenen Copolymeren bei der entsprechenden Reaktionstemperatur, sowie durch Dichtebestimmung des zugehörigen Monomeransatzes bei Reaktions temperatur ebenfalls eine molare Volumenkontraktion ΔV_p ermitteln. Dies entspricht einem Ansatz nach dem "unit segment" Konzept von CHEN und LEE /96/, d.h. man behandelt die beiden Monomeren Acrylnitril und 1,3-Butadien zusammen als ein Monomer. Dadurch reduziert sich die Betrachtungsweise wieder auf eine Homopolymerisation des Monomeren A+B. Entsprechend wird Gl. 4.2.22 in modifizierter Form verwendet:

$$\Delta V_p = \frac{\bar{M}_{ma}}{\bar{\rho}_{ma}} - \frac{\bar{M}_c}{\rho_c} \quad (4.2.25)$$

Darin sind \bar{M}_{ma} und $\bar{\rho}_{ma}$ die mittlere Molmasse und die mittlere Dichte des Monomeransatzes, die man folgendermaßen erhält:

$$\bar{M}_{ma} = z_1 * M_1 + z_2 * M_2 \quad (4.2.26)$$

$$\bar{\rho}_{ma} = z_1 * \rho_1 + z_2 * \rho_2 \quad (4.2.27)$$

z_1 und z_2 sind die Molprozentage im Ansatz, M_1 und ρ_1 die Molmasse beziehungsweise die Dichte von Monomer 1 (hier Acrylnitril). Additives Verhalten bei der Ermittlung der Dichte anzusetzen, ist nicht von vorn herein gerechtfertigt, wurde aber in Versuchen der Firma Bayer für dieses System als zulässig festgestellt.

Die Dichten der Monomere (und des Lösungsmittels, s.u.) bei den verschiedenen Temperaturen stammen zum Teil aus der Literatur /28/97 -102/ und zum Teil aus Messungen am eigenen Institut /19/.

ρ_c in Gleichung 4.2.25 ist die gemessene Copolymerdichte bei der entsprechenden Reaktionstemperatur. In Anlehnung an Arbeiten von BRAUN und DISSELHOF /94/ vom Deutschen Kunststoff-Institut wurde diese Dichte in Lösung mit Hilfe eines Biegeschwingers nach KRATKY /103/ ermittelt.

Daraus berechnet sich die Feststoffdichte wie folgt (wiederum additives Verhalten vorausgesetzt):

$$\frac{m_{\text{lsg}}}{\rho_{\text{lsg}}} = \frac{m_c}{\rho_c} + \frac{m_{\text{lm}}}{\rho_{\text{lm}}} \quad (4.2.28)$$

m_x gibt die Massen der Lösung, des Copolymers und des Lösungsmittels an, ρ_x die Dichten der Stoffe. Umstellen dieser Gleichung nach ρ_c ergibt die Dichte des Kunststoffes:

$$\rho_c = \frac{m_c}{\frac{m_{\text{lsg}}}{\rho_{\text{lsg}}} - \frac{m_{\text{lm}}}{\rho_{\text{lm}}}} \quad (4.2.29)$$

Auf der rechten Seite der Gleichung sind alle Größen bekannt bis auf ρ_{lsg} , welches die zu messende Größe darstellt.

4.3 Dichtemessungen

Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, wurden die experimentellen Volumenkontraktionen ΔV_{exp} durch Dichtemessungen stichprobenhaft überprüft. Dabei kam ein Dichtemeßgerät nach KRATKY /103/ zum Einsatz. Dieses besteht aus einem gläsernen U-förmigen Rohr, welches an den offenen Enden eingespannt ist. Auf elektronischem Wege kann dieses Rohr zum Schwingen gebracht werden, wobei die Schwingungsdauer proportional zur Dichte des eingefüllten Präparates ist:

$$T = 2 * \pi * \left(\frac{m + \rho * V}{c} \right)^{0,5} \quad (4.3.1)$$

T = Schwingungsdauer, m = Masse, V = Volumen, ρ = Dichte, c = Konstante

Mit der Einführung von

$$A = \frac{c}{4V\pi^2} \quad (4.3.2)$$

und

$$B = \frac{4m\pi^2}{c} \quad (4.3.3)$$

ergibt sich für die Dichte:

$$\rho = A(T^2 - B) \quad (4.3.4)$$

Die Konstanten A und B enthalten also die Federkonstante des Schwingers, dessen Leermasse und das an der Schwingung teilnehmende Volumen des Präparates. Diese Konstanten müssen zunächst ermittelt werden, bevor die Polymerlösung vermessen werden kann /104/:

Das Dichtemeßgerät DMA 50 der Firma Anton Paar KG wird mit einem Thermostaten verbunden, der eine Mindestfördermenge von 6 l/min und eine Genauigkeit von 0,01 °C aufweist. Sobald die gewünschte Temperatur erreicht ist, wird die Schwingungsdauer des mit Luft gefüllten Rohres abgelesen. Nun werden ca. 0,7 ml destilliertes Wasser mittels einer Injektionsspritze in die untere Einfüllöffnung eingebracht. Die einwandfreie (blasenfreie) Füllung wird nach dem Einschalten der Beleuchtung durch das Schaufenster beobachtet.

Die Beleuchtung wird ausgeschaltet und der Temperatureausgleich wird abgewartet. Anschließend wird die Schwingungsdauer für Wasser abgelesen.

Aus den Meßwerten für Luft und Wasser und den bekannten Dichtewerten /105/ für diese Temperatur ergibt sich:

$$A = \frac{\rho_w - \rho_l}{T_w^2 - T_l^2} \quad (4.3.5)$$

$$B = T_1^2 - \rho_1 / A \quad (4.3.6)$$

Jetzt muß das U-Rohr gereinigt und trocken geblasen werden. Es sollte nun wieder T (Luft) abzulesen sein. Die Polymerlösung kann eingefüllt werden und deren Dichte mit Gleichung 4.3.4 errechnet werden. Anschließend ermittelt man daraus die Feststoffdichte nach Gleichung 4.2.29.

4.4 Ergebnisse

4.4.1 Bindungshäufigkeiten

Wie in Abschn. 4.2 beschrieben, sollten die Volumenkontraktionen ΔV_{exp} aus den Dilatometerversuchen mit den theoretischen Werten nach Gleichung 4.2.20 und 4.2.21 verglichen werden (Modelldiskriminierung). Um Volumenkontraktionen nach der Theorie von WITTMER /10/ (Gl. 4.2.21) berechnen zu können, müssen die Bindungshäufigkeiten zwischen den einzelnen Reaktionsteilnehmern bekannt sein. Diese lassen sich jetzt, da die Copolymerisationsparameter bekannt sind, mit Hilfe der Gleichungen 4.2.16 -4.2.18 berechnen. Die folgende Tabelle wurde unter Verwendung der gemessenen Copolymerisationsparameter (s. Tab. 3.5.2.5, S. 47) errechnet.

Tabelle 4.4.1.1: Bindungshäufigkeiten für die Copolymerisationsversuche im Dilatometer bei 313,15 K

Versuchs-Nr.	Monomerverhältnis	B_{11}	B_{22}	B_{12}
	im Ansatz [mol%]			
34	85,59 : 14,41	0,2594	0,0248	0,7159
35	85,59 : 14,41			
44	70,00 : 30,00	0,1157	0,0716	0,8127
45	70,00 : 30,00			
36	62,00 : 38,00	0,0812	0,1028	0,8160
37	62,00 : 38,00			
42	50,00 : 50,00	0,0482	0,1623	0,7896
43	50,00 : 50,00			
50	48,00 : 52,00	0,0440	0,1741	0,7819
51	48,00 : 52,00			
46	40,00 : 60,00	0,0301	0,2285	0,7413
47	40,00 : 60,00			
56	39,90 : 60,10	0,0300	0,2293	0,7407
57	39,90 : 60,10			
40	32,08 : 67,92	0,0197	0,2972	0,6831
41	32,08 : 67,92			
52	21,95 : 78,05	0,0098	0,4181	0,5721
53	21,95 : 78,05			
48	20,00 : 80,00	0,0083	0,4474	0,5443
49	20,00 : 80,00			
38	10,00 : 90,00	0,0024	0,6475	0,3501
39	10,00 : 90,00			

Um die Verteilung der Bindungshäufigkeiten einmal anschaulich darzustellen, sind im folgenden Diagramm alle drei Bindungshäufigkeiten in Abhängigkeit vom Anteil Acrylnitril

im Reaktionsansatz z aufgetragen. Außerdem wurden alle Kurven auf 0 bzw. 100 mol% Acrylnitril extrapoliert.

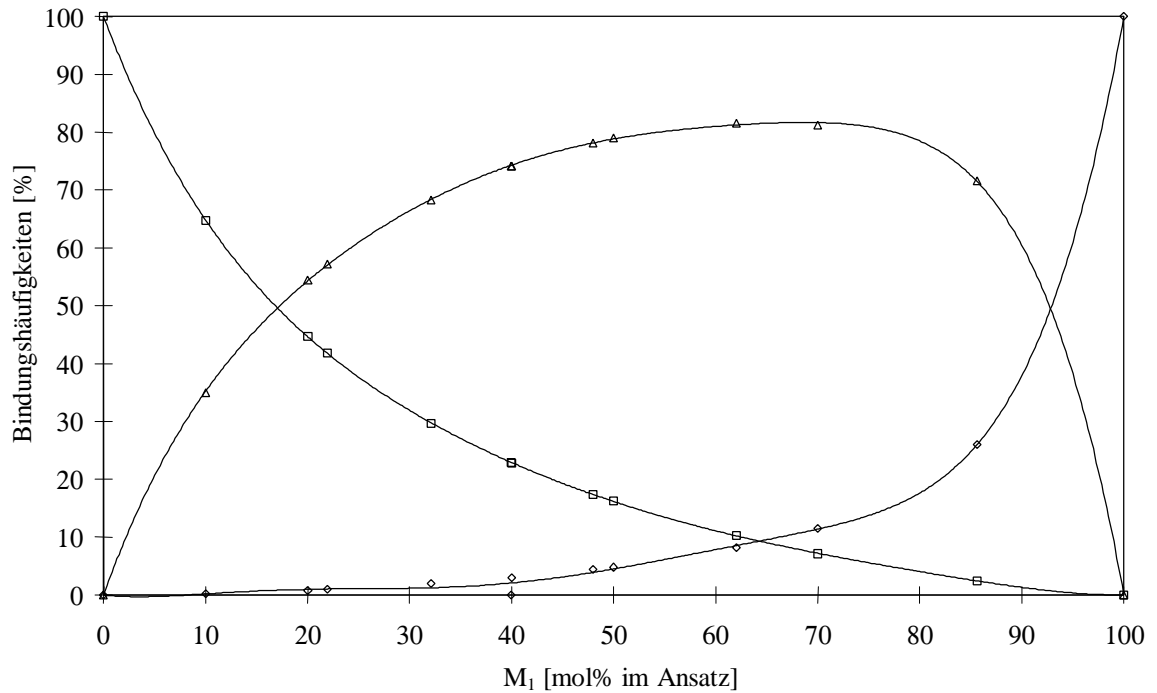


Abb. 4.4.1.1: Bindungshäufigkeiten in Abhängigkeit des Acrylnitril -Anteils im Reaktionsansatz ($T=313,15$ K). $\diamond = B_{11}$, $\Delta = B_{12}$, $\square = B_{22}$, — = Regression

Bei 323,15 K und 333,15 K sieht die Verteilung der Bindungshäufigkeiten recht ähnlich aus, so daß an dieser Stelle nur noch die Abbildungen auftauchen, wohingegen die zugehörigen Tabellen in den Anhang (Tab. A7 und A8, Abschn. 8.4) verbannt wurden.

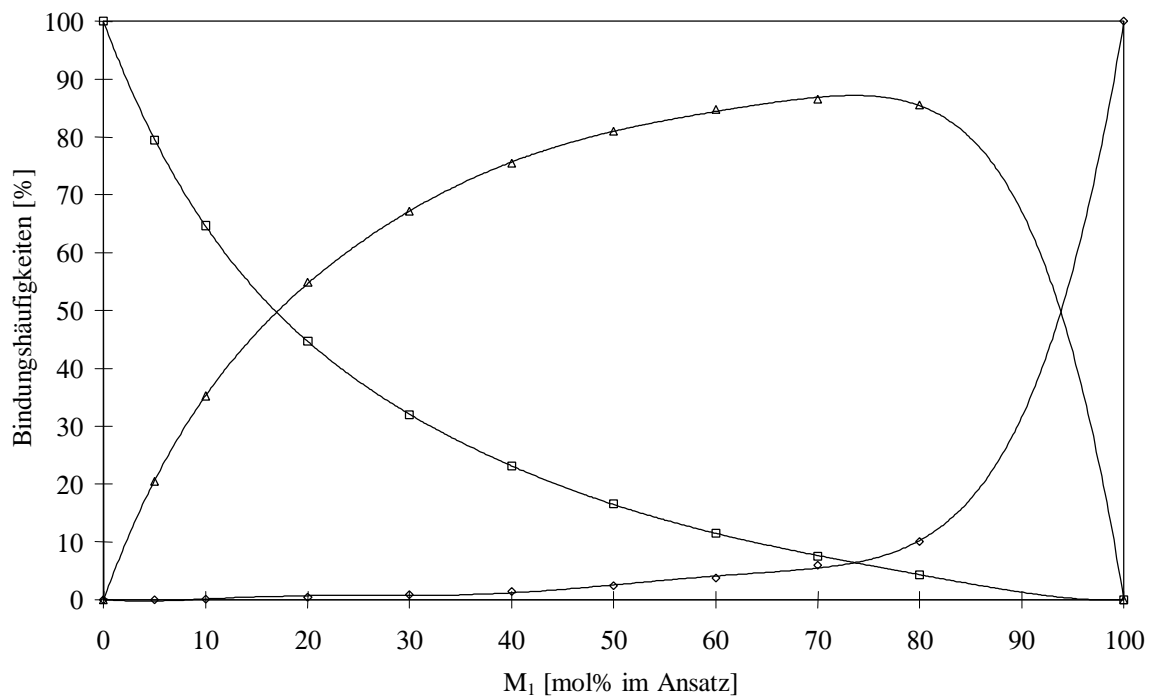
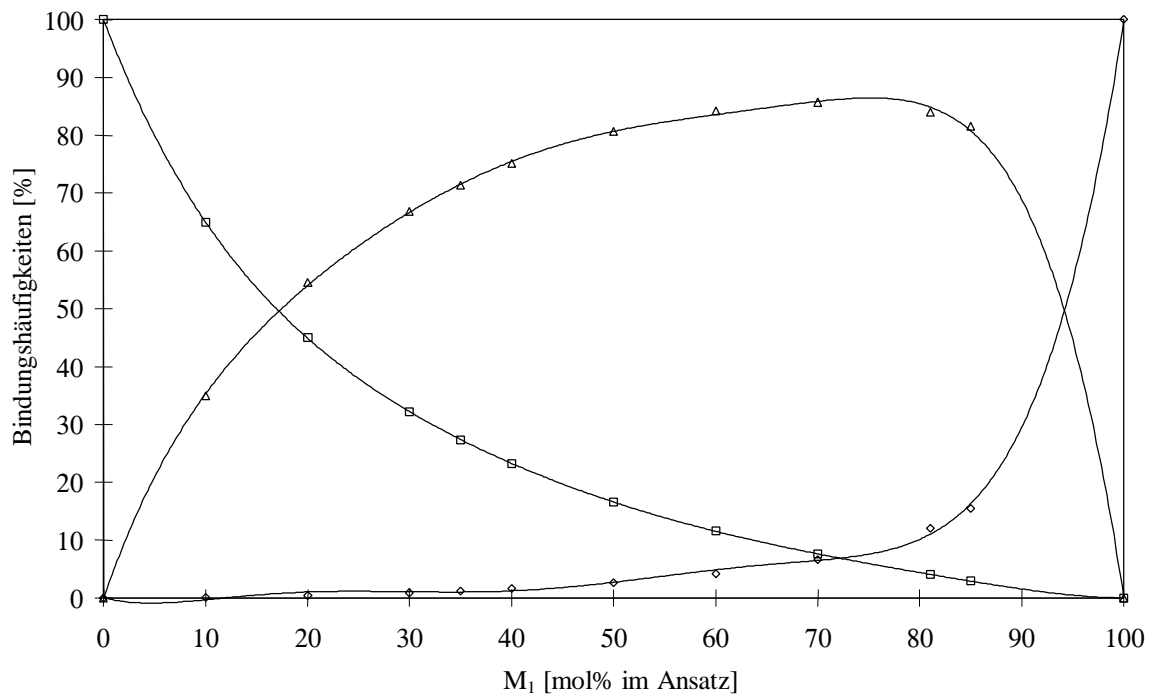


Abb. 4.4.1.2: Bindungshäufigkeiten in Abhängigkeit des Acrylnitril -Anteils im Reaktionsansatz (oben: T=323,15 K, unten: T=333,15 K). $\diamond = B_{11}$, $\Delta = B_{12}$, $\square = B_{22}$, — = Regression

4.4.2 Gemessene Dichten

Aus den Dichtewerten kann mit Hilfe von Gleichung 4.2.25 eine molare Volumenkontraktion ermittelt werden. Die folgende Tabelle zeigt die berechneten Monomerdichten und die gemessenen Polymerdichten, wobei einige Polymerdichten nicht bei Reaktionstemperatur, sondern bei 293,15 K gemessen wurden.

Tabelle 4.4.2.1: Mittlere Molmassen und mittlere Dichten des Monomeransatzes und der resultierenden Copolymere bei 293,15 und 313,15 K (Reaktionstemperatur: 313,15 K)

Vers.- Nr.	Monomerverhältnis im Ansatz [mol%]	\bar{M}_{ma} [g/mol]	$\bar{\rho}_{ma,313}$	$\bar{\rho}_{p,293}$ [g/ml]	$\bar{\rho}_{p,313}$
44	70,00 : 30,00	53,37	0,7276	-	1,0252
44	70,00 : 30,00				1,0153
44	70,00 : 30,00				1,0260
45	70,00 : 30,00	53,37	0,7276	-	0,9816
36	62,00 : 38,00	53,45	0,7129	-	0,9726
37	62,00 : 38,00			-	0,9856
43	50,00 : 50,00	53,58	0,6908	-	1,0209
50	48,00 : 52,00	53,60	0,6871	1,0029	0,9355
51	48,00 : 52,00			0,9618	0,9893
56	39,90 : 60,10	53,68	0,6724	1,0345	-
56	39,90 : 60,10			1,0772	-
57	39,90 : 60,10			1,0088	0,9579
57	39,90 : 60,10			1,0435	1,1340
40	32,08 : 67,92	53,76	0,6578	-	1,0291
38	10,00 : 90,00	53,99	0,6172	-	0,9652

Die bei 323,15 K hergestellten Copolymere wurden ebenfalls zum Teil vermessen, jedoch auch nicht bei Reaktionstemperatur, sondern bei 293,15 K und 313,15 K. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick.

Tabelle 4.4.2.2: Mittlere Molmassen und mittlere Dichten des Monomeransatzes und der resultierenden Copolymere bei 293,15 und 313,15 K (Reaktionstemperatur: 323,15 K)

Vers.- Nr.	Monomerverhältnis im Ansatz [mol%]	\bar{M}_{ma} [g/mol]	$\bar{\rho}_{ma,323}$	$\bar{\rho}_{p,293}$ [g/ml]	$\bar{\rho}_{p,313}$
58	70,00 : 30,00	53,37	0,7163	1,0748	1,0349
58	70,00 : 30,00	53,37	0,7163	1,1144	1,0280
59	70,00 : 30,00	53,37	0,7163	1,0927	-
59	70,00 : 30,00	53,37	0,7163	1,1613	-
60	50,00 : 50,00	53,58	0,6793	1,0518	-
60	50,00 : 50,00	53,58	0,6793	1,0936	-
61	50,00 : 50,00	53,58	0,6793	1,0406	-
60	50,00 : 50,00	53,58	0,6793	1,0794	-

Die bei 333,15 K hergestellten Copolymere wurden nicht vermessen.

4.4.3 Gegenüberstellung der molaren Volumenkontraktionen

Wie in Abschn. 4.2 beschrieben wurde, gibt es vier verschiedene molare Volumenkontraktionen, die betrachtet werden müssen. Da sind zum einen die beiden theoretischen Werte nach BEVINGTON /92/ und WITTMER /10/ ($\Delta V_{\text{theor},1}$ und $\Delta V_{\text{theor},2}$ genannt) und zum anderen die beiden praktischen Werte ΔV_{exp} und ΔV_{ρ} , wobei die Werte aus der Dichtemessung eigentlich zur Überprüfung der Dilatometerwerte gedacht waren.

Sowohl in BEVINGTONS als auch in WITTMERS Formel kommen die Volumenkontraktionen der Homopolymerisationen vor. Daher werden diese nun mit Hilfe

von Gleichung 4.2.22 berechnet (s. Tab. 4.4.3.2). Die benötigten Dichten sind in der folgenden Tabelle zu finden.

Tabelle 4.4.3.1: Molmassen, Monomer- und Polymerdichten des Systems Acrylnitril/1,3-Butadien bei verschiedenen Temperaturen

Substanz	Molmasse [g/mol]	Monomerdichten		Polymerdichten	
		ρ_{313}	ρ_{323}	ρ_{333}	ρ_{298}
Acrylnitril	53,06	0,7828	0,7717	0,7604	1,180
1,3-Butadien	54,09	0,5988	0,5869	0,5750	0,913

Tabelle 4.4.3.2: Molare Volumenkontraktionen für die Systeme Acrylnitril/Polyacrylnitril und Butadien/Polybutadien bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur [K]	ΔV_{11} [ml/mol]	ΔV_{22} [ml/mol]
313,15	22,82	31,09
323,15	23,79	32,92
333,15	24,81	34,83

Für die Copolymeren wurden bei 313,15 K die folgenden molaren Volumenkontraktionen ermittelt:

Tabelle 4.4.3.3: Molare Volumenkontraktionen der Copolymeren aus Acrylnitril und Butadien (bei 313,15 K)

Vers.- Nr.	Monomerverhältnis im Ansatz [mol%]	$\Delta V_{\text{theor},1}$	$\Delta V_{\text{theor},2}$ [ml/mol]	ΔV_{exp}	ΔV_{ρ}
34	85,59 : 14,41	25,75	27,85	21,23	-
35	85,59 : 14,41	25,68	27,85	24,60	-
44	70,00: 30,00	27,07	28,89	23,77	21,29
44	70,00: 30,00	27,07	28,89	23,77	20,78
44	70,00: 30,00	27,07	28,89	23,77	21,33
45	70,00 : 30,00	26,96	28,89	23,89	18,98
36	62,00 : 38,00	26,74	29,17	28,59	20,02
37	62,00 : 38,00	26,96	29,17	-	20,75
42	50,00 : 50,00	27,49	29,49	29,59	-
43	50,00 : 50,00	27,59	29,49	26,99	25,08
50	48,00 : 52,00	27,53	29,53	28,96	20,71
		(bezogen auf die Dichte bei 293,15 K)			24,56
51	48,00 : 52,00	27,54	29,53	29,28	23,83
					22,28
46	40,00 : 60,00	27,82	29,70	29,28	-
47	40,00 : 60,00	27,90	29,70	26,49	-
56	39,90 : 60,10	27,76	29,71	28,14	-
					27,94
					30,00
57	39,90 : 60,10	27,73	29,71	28,06	23,79
57	39,90 : 60,10	27,73	29,71	28,06	32,50
					26,62
					28,39
40	32,08 : 67,92	28,22	29,88	29,54	29,49
41	32,08 : 67,92	27,97	29,88	33,63	-
52	21,95 : 78,05	28,67	30,13	30,67	-
53	21,95 : 78,05	28,73	30,13	34,81	-
48	20,00 : 80,00	28,73	30,19	35,11	-
49	20,00 : 80,00	28,65	30,19	-	-
38	10,00 : 90,00	29,55	30,53	30,74	31,54
39	10,00 : 90,00	29,64	30,53	36,32	-

In der graphischen Darstellung von Tabelle 4.4.3.3 sind nun alle molaren Volumenkontraktionen in einer Abbildung zusammengefaßt, so daß man direkte Vergleiche anstellen kann (s. Diskussion).

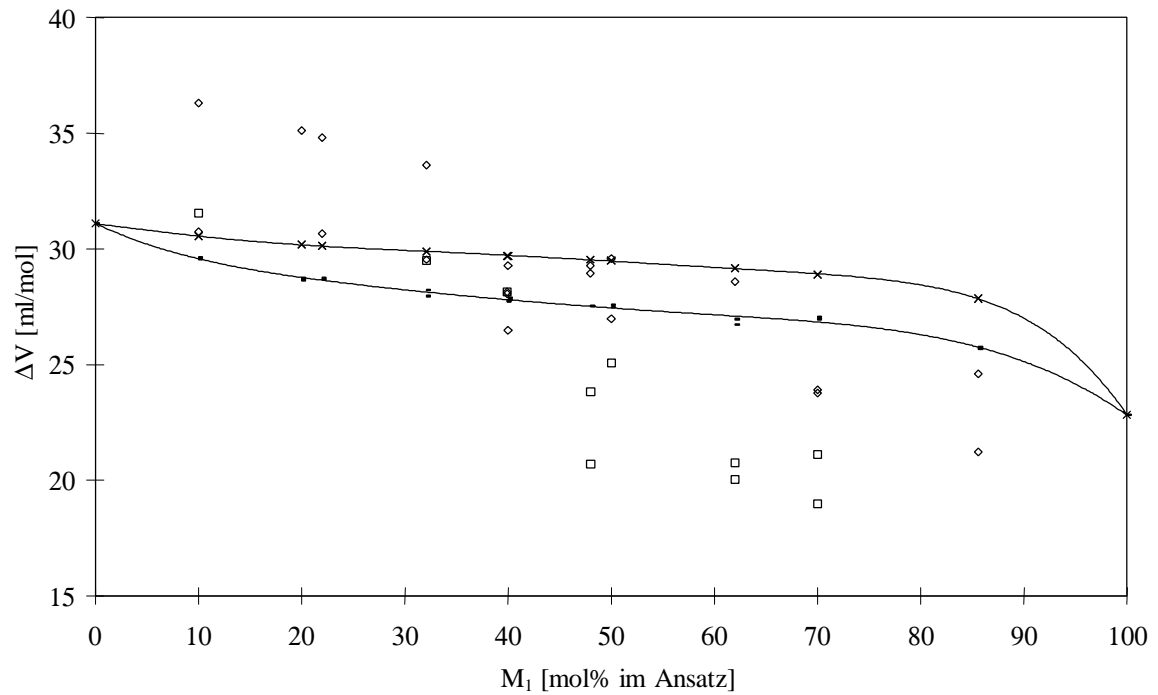


Abb. 4.4.3.1: Molare Volumenkontraktionen in Abhängigkeit des Acrylnitrilanteils im Ansatz ($T=313,15\text{ K}$), obere Kurve: nach WITTMER ($\Delta V_{\text{theor.2}}$), untere Kurve: nach BEVINGTON ($\Delta V_{\text{theor.1}}$), \diamond : ΔV_{exp} , \square : ΔV_p

Die folgende Tabelle zeigt die Zusammenstellung der molaren Volumenkontraktionen für eine Reaktionstemperatur von $323,15\text{ K}$:

Tabelle 4.4.3.4: Molare Volumenkontraktionen der Copolymeren aus Acrylnitril und Butadien (bei 323,15 K)

Vers.- Nr.	Monomerverhältnis im Ansatz [mol%]	$\Delta V_{\text{theor},1}$	$\Delta V_{\text{theor},2}$ [ml/mol]	ΔV_{exp}	ΔV_{ρ}
64	85,00 : 15,00	27,67	28,97	21,19	-
65	85,00 : 15,00	27,58	28,97	21,44	-
78	81,00 : 19,00	27,88	29,22	20,41	-
79	81,00 : 19,00	27,93	29,22	20,33	-
58	70,00 : 30,00	28,59	29,64	24,35	22,94
58	70,00 : 30,00	28,59	29,64	24,35	22,54
					(bezogen auf die Dichte bei 293,15 K)
					24,85
					26,62
59	70,00 : 30,00	28,53	29,64	28,39	-
					25,67
					28,55
70	60,00 : 40,00	28,81	29,92	28,62	-
71	60,00 : 40,00	28,73	29,92	30,22	-
60	50,00 : 50,00	28,93	30,17	27,27	-
					27,93
					29,88
61	50,00 : 50,00	28,90	30,17	31,18	-
					27,39
					29,24
68	40,00 : 60,00	29,31	30,43	32,99	-
69	40,00 : 60,00	29,22	30,43	-	-
74	35,00 : 65,00	29,33	30,58	34,96	-
75	35,00 : 65,00	29,44	30,58	35,64	-
72	30,00 : 70,00	30,01	30,75	38,06	-
73	30,00 : 70,00	30,04	30,75	35,38	-
62	20,00 : 80,00	30,48	31,18	32,25	-
63	20,00 : 80,00	30,26	31,18	34,79	-
66	10,00 : 90,00	31,45	31,82	36,02	-
67	10,00 : 90,00	31,14	31,82	30,41	-

In der folgenden Abbildung sind die verschiedenen Volumenkontraktionen gemeinsam gegen den Acrylnitrilanteil im Ansatz aufgetragen:

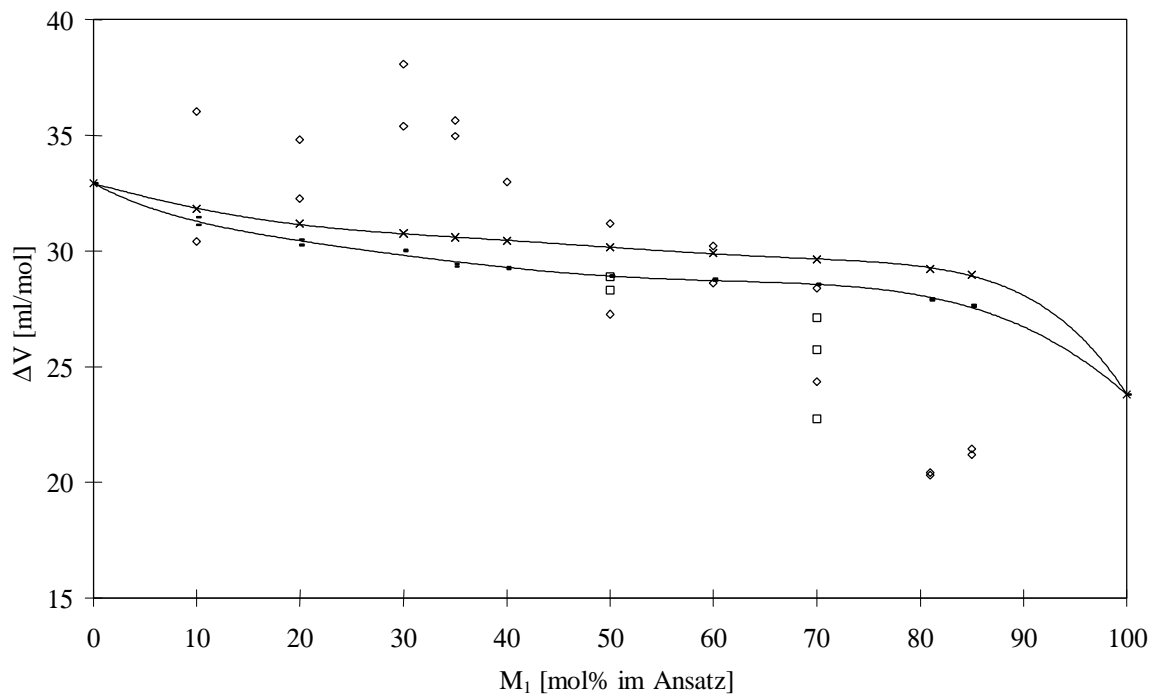


Abb. 4.4.3.2: Molare Volumenkontraktionen in Abhängigkeit des Acrylnitrilanteils im Ansatz ($T=323,15$ K), obere Kurve: nach WITTMER ($\Delta V_{\text{theor.2}}$), untere Kurve: nach BEVINGTON ($\Delta V_{\text{theor.1}}$), ◇: ΔV_{exp} , □: ΔV_{dichte}

Bei 333,15 K wurden keine Polymerdichten gemessen, daher sind in der folgenden Tabelle nur drei verschiedene Volumenkontraktionen zu finden.

Tabelle 4.4.3.5: Molare Volumenkontraktionen der Copolymeren aus Acrylnitril und Butadien (bei 333,15 K)

Vers.- Nr.	Monomerverhältnis im Ansatz [mol%]	$\Delta V_{\text{theor},1}$	$\Delta V_{\text{theor},2}$ [ml/mol]	ΔV_{exp}
80	80,00 : 20,00	29,47	20,40	-
81	80,00 : 20,00	29,23	20,40	15,09
90	70,00 : 30,00	29,53	20,67	27,14
91	70,00 : 30,00	29,29	20,67	19,57
94	70,00 : 30,00	29,53	20,67	17,65
100	70,00 : 30,00	30,04	20,67	24,92
101	70,00 : 30,00	29,82	20,67	23,89
88	60,00 : 40,00	30,45	21,17	21,46
89	60,00 : 40,00	30,30	21,17	-
82	50,00 : 50,00	30,82	21,88	23,12
83	50,00 : 50,00	30,65	21,88	25,38
84	40,00 : 60,00	31,08	22,85	21,08
85	40,00 : 60,00	30,89	22,85	24,05
96	30,00 : 70,00	31,39	24,21	25,36
92	20,00 : 80,00	32,09	26,19	23,36
93	20,00 : 80,00	32,33	26,19	-
98	10,00 : 90,00	33,09	29,30	-
102	10,00 : 90,00	33,09	29,30	24,83
103	10,00 : 90,00	33,01	29,30	26,80
86	5,00 : 95,00	33,72	31,61	18,42
87	5,00 : 95,00	33,75	31,61	18,44

Abbildung 4.4.3.3 zeigt die Zusammenstellung der ermittelten Volumenkontraktionen in graphischer Form:

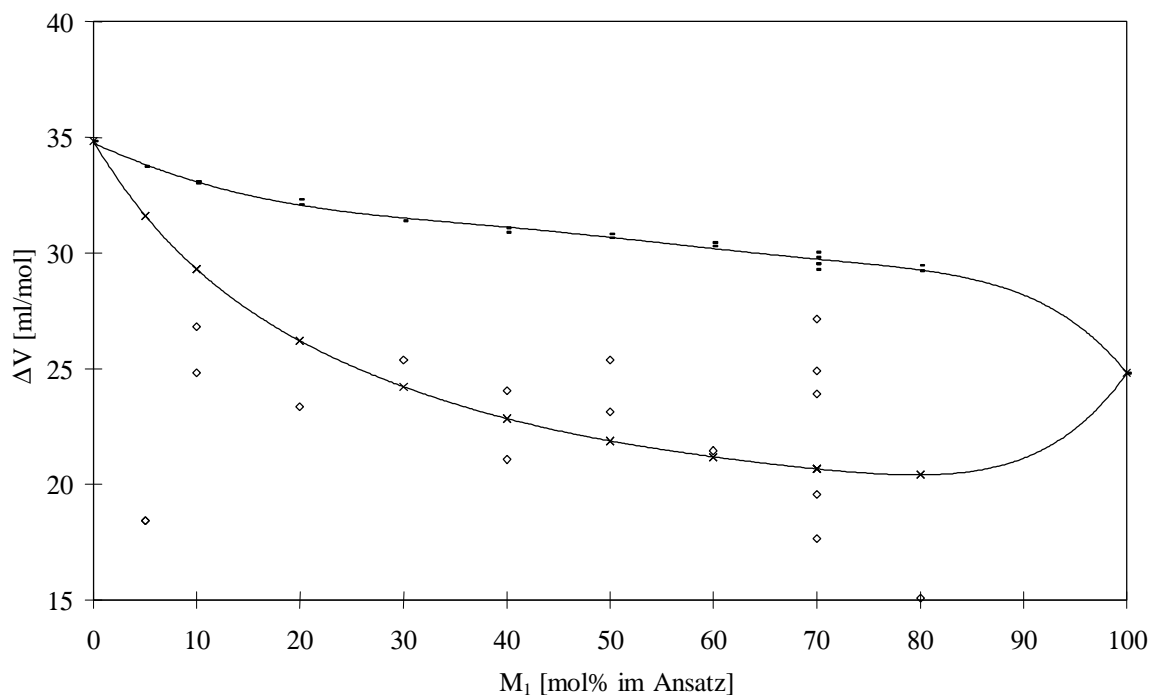


Abb. 4.4.3.3: Molare Volumenkontraktionen in Abhängigkeit des Acrylnitrilanteils im Ansatz ($T=333,15$ K), obere Kurve: nach BEVINGTON ($\Delta V_{\text{theor.1}}$), untere Kurve: nach WITTMER ($\Delta V_{\text{theor.2}}$), \diamond : ΔV_{exp}

4.5 Diskussion

4.5.1 ... der Bindungshäufigkeiten

Die Copolymerisationsparameter lassen schon erkennen, daß die Copolymerisation der Homopolymerisation an Geschwindigkeit weit überlegen ist (beide r -Werte < 1). Dementsprechend zeigen die Abbildungen 4.4.1.1 und 4.4.1.2 eine bevorzugte Häufigkeit der Bindung zwischen einem Molekül Acrylnitril und einem Molekül Butadien. Bei Versuchen zwischen 18 und 95 mol% Acrylnitril im Reaktionsansatz sind jeweils über 50 % aller Bindungen solche zwischen Acrylnitril und Butadien.

Mit steigender Temperatur nimmt B_{11} , die Bindungshäufigkeit zwischen zwei Acrylnitril Molekülen, für ein feststehendes Monomerverhältnis im Ansatz ab. B_{22} nimmt mit steigender Temperatur leicht zu, während B_{12} ebenfalls geringfügig zunimmt.

4.5.2 ... der Dichten

Die gemessenen Dichten der Copolymeren liegen zwischen 0,94 und 1,16 g/ml, der Großteil sogar zwischen 0,97 und 1,03 g/ml.

Im Vergleich dazu findet man im Handbuch für die Gummi -Industrie /5/ Dichten zwischen 0,96 und 1,00 g/ml, wobei dort nur Copolymere mit einem Acrylnitrilgehalt zwischen 17 und 40 % vermessen wurden, wohingegen in dieser Arbeit auch Copolymere mit ca. 50 % Acrylnitrilgehalt vermessen wurden. Durch den höheren Gehalt an Polyacrylnitril (welches eine höhere Dichte hat als Polybutadien) steigt auch die Copolymerdichte.

Die gemessenen Dichten stimmen also recht gut mit Literaturwerten überein. Trotzdem gibt es Schwächen, denn eigentlich sollte jedes Copolymer bei der entsprechenden Reaktionstemperatur vermessen werden. Dies ist hier nicht immer geschehen. Allerdings ändern sich Feststoffdichten bekanntlich nicht sehr stark mit der Temperatur.

Zu der Frage, warum nicht mehr oder sogar alle Copolymeren vermessen wurden, kann nur gesagt werden, daß das Dichtemeßgerät für diese Arbeit erst wieder "aufgefunden" und renoviert wurde. So war das Gerät häufig zu diversen Reparaturen außer Haus.

4.5.3 ... der molaren Volumenkontraktionen

Betrachtet man die Abbildungen 4.4.3.1 und 4.4.3.2, so fällt bezüglich der beiden Kurven zunächst einmal auf, daß die Volumenkontraktionen nach WITTMER größer sind als die nach BEVINGTON. Die experimentellen Volumenkontraktionen liegen bis zu 40 mol% Acrylnitril im Ansatz oberhalb der WITTMER-Kurve, ab 70 mol% unterhalb der Kurve und

dazwischen in etwa auf der Kurve. Sie beschreiben beinahe einen spiegelverkehrten S - förmigen Verlauf.

Die Volumenkontraktionen über Dichtemessungen scheinen denselben Verlauf anzunehmen, wobei deren "Kurve" ein paar Einheiten tiefer liegt. Allerdings gibt es hier weniger Meßwerte, so daß diese Aussage Spekulation bleibt.

Tatsache ist, daß weder die Volumenkontraktionen aus den Dilatometern, noch die aus den Dichtemessungen irgendeine theoretische Kurve über deren gesamten Verlauf richtig beschreiben kann. Andererseits kann man aufgrund der gemachten "Annahmen" die Qualität der Daten (es sind nur wenige ml/mol Differenz zu den theoretischen Kurven und keine anderen Dimensionen) nur gutheißen:

- bezüglich der Dichtemessungen wurde bereits gesagt, daß die Meßtemperatur nicht immer der Reaktionstemperatur entsprach,
- auch für die Bestimmung der molaren Volumenkontraktionen der Homopolymeren wurden die Dichten der Polymeren bei 298,15 K benutzt
- da es verschiedene Dichten für die Homopolymere in der Literatur gibt, entscheiden die gewählten Dichten über die Höhe der theoretischen Kurven
- das Verfahren der Dichtemessung entspricht nicht der DIN 53479 /106/
- die experimentellen Volumenkontraktionen wurden bei sehr kleinen Umsätzen gewonnen. Dies ist naturgemäß das Gebiet, wo der größte Fehler auftreten kann. Wenn man schon bei kleinen Umsätzen arbeiten will, muß man vielleicht in größeren Reaktionsgefäßen arbeiten.
- der "unit segment" Ansatz hin kt ein wenig, da in Gl. 4.2.25 in beiden Brüchen dieselbe Molmasse stehen muß (was in dieser Arbeit auch getan wurde). Diese ist im Monomeransatz bei diesen Copolymerisationsparametern allerdings etwas verschieden von der im Copolymer.

Bei 333,15 K tritt ein ganz anderes Bild auf (s. Abb. 4.4.3.3). Die Kurve nach BEVINGTON ist an der gleichen Stelle wie bei den tieferen Temperaturen, die Kurve nach WITTMER hingegen ist um einige Einheiten nach unten verschoben und hat eine andere Form bekommen. Die Meßwerte beschreiben diese Kurve jedoch relativ gut.

Das Problem an dieser neuen Kurve ist, daß die Volumenkontraktion an einigen Stellen unterhalb der Kontraktion des Polyacrylnitrils liegt. Dies könnte man so erklären, daß das Copolymer bei 333,15 K eine geringere Dichte hat als bei höheren Temperaturen. Das Polymer Handbook in seiner 2. Ausgabe von 1975 /107/ gibt ein trans -1,4-Polybutadien an, das in einer anderen Modifikation, die oberhalb 368,15 K existiert, eine geringere Dichte hat.

Ob nun die Änderung der Kurve nach höheren Temperaturen hin ein Dichtephänomen bezüglich einer anderen Modifikation ist, oder ob Meßfehler vorliegen, kann an dieser Stelle nicht zweifelsfrei geklärt werden, da bei 333,15 K keine Copolymerdichten vermessen wurden. Was allerdings geklärt werden kann, ist der Einfluß, den die Dichte auf die Volumenkontraktion ausübt.

Bei 313,15 K wurden die „richtigen“ (weil bei Reaktionstemperatur gemessenen) Copolymerdichten zur Berechnung von ΔV_p verwendet. Auch diese Werte enthalten einen Meßfehler, der aber nach Abschnitt 4.5.2 nicht sehr hoch ausfallen kann (< 5%) Daher mußte hier nur der Einfluß der Homopolymerdichten berücksichtigt werden. Diese wurden in der Literatur nur für 298,15 K gefunden. Überträgt man jedoch das Temperaturverhalten von Polystyrol auf das vorliegende Copolymer, so beträgt die Änderung der Dichte von 298,15 K nach 313,15 K nur 4/1000 g/ml. Daraus würden folgende Volumenkontraktionen resultieren:

$$\Delta V_{11} = 22,66 \text{ g/ml (anstatt 22,82 g/ml mit der Homopolymerdichte bei 298,15 K)}$$

$$\Delta V_{22} = 30,83 \text{ g/ml (anstatt 31,09 g/ml mit der Homopolymerdichte bei 298,15 K)}$$

Diese Größen gehen in beide theoretischen Ansätze ein, daher würden beide Kurven in Abb. 4.4.3.1 nach unten verschoben, dies jedoch so gering, daß sich kein anderes Bild ergeben würde als das bereits beschriebene.

Einen wesentlichen größeren Einfluß hat die Auswahl der Dichte für Polybutadien. So hat DEIBERT /12/ vier verschiedene Dichten zwischen 0,95 und 1,01 g/ml in der Literatur gefunden (1,4-cis, trans, 1,2-isotaktisch, syndiotaktisch). In dieser Arbeit wurde der Wert 0,913 g/ml verwendet (in guter Übereinstimmung mit dem „Handbuch für die

Gummiindustrie“ /5/). Setzt man nur den Wert von 0,940 g/ml in die Berechnung von ΔV_{22} für 313,15 K ein, so bekommt man schon eine Volumenkontraktion von 32,88 ml/mol anstatt 31,09 ml/mol, d.h. die Kurven in Abb. 4.4.3.1 würden auf der linken Ordinate bei höheren Werten beginnen und damit den experimentellen Werten ΔV_{exp} näherkommen.

4.6 Zusammenfassung

Die Theorie von WITTMER, nach der man Copolymerisationen quantitativ zur Bestimmung der Copolymerisationsgeschwindigkeit nach Gl. 4.2.1 im Dilatometer verfolgen kann, konnte in dieser Arbeit mit den genannten Meßbedingungen weder bestätigt noch verworfen werden. Es liegt vielmehr der Fall vor, den WITTMER so beschreibt:

"In vielen Fällen führt man die Copolymerisationsmessungen in Dilatometern durch und bestimmt aus der parallel mit der Polymerisation gehenden Volumenkontraktion den Umsatz. Dabei kommt es im allgemeinen nicht auf große Genauigkeit der Umsatzbestimmung an; man braucht nur einen Indikator dafür, daß Umsätze von wenigen Prozent nicht überschritten werden. Es ist nicht notwendig, die genaue, zum jeweiligen Ansatz gehörende molare Volumenkontraktion zu kennen, es genügt ein ungefähres Wert." Dieses Ergebnis ist natürlich nicht befriedigend, aber es ist unter den genannten Bedingungen immer noch das beste Ergebnis, das erzielt werden konnte.

Außerdem ist die Anwendung von WITTMERS Theorie auf ein System, in dem ein Monomer gasförmig ist, sicher schwieriger als bei zwei Flüssigkeiten.

Verbesserte Werte könnten mit einer größeren Apparatur und größeren Umsätzen erzielt werden. Dazu sollte man Eichmessungen vornehmen: Man bestimmt nach immer größeren Volumenkontraktionen den Umsatz gravimetrisch, um den Umsatzfaktor K nach Gleichung 4.2.3 zu bestimmen.

5. Weitere Untersuchungen

5.1 Einleitung

Zeitgleich zu dieser Arbeit hat GÜNTHER /19/ in einem 1 l Glasautoklaven ebenfalls Acrylnitril-Butadien-Copolymere nach dem Verfahren der Lösungscopolymerisation erzeugt, wobei er das Lösungsmittel Chlorbenzol benutzte. Seine Copolymeren wurden mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) hinsichtlich ihrer mittleren Molmasse und ihrer Molmassenverteilung untersucht. Alle Copolymeren dieser Arbeit wurden ebenfalls mittels GPC untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die im Dilatometer erzeugten Copolymere Verzweigungen besaßen, wohingegen die Polymere aus den Versuchen im 1 l Glasautoklaven keine Verzweigungen aufwiesen.

Zur Untersuchung dieses Sachverhalts wurden 2 Versuche im Glasautoklaven durchgeführt, wobei alle Parameter von GÜNTHER übernommen wurden, mit der Ausnahme, daß Methylethylketon als Lösungsmittel verwendet wurde wie in den Dilatometerversuchen.

So sollte festgestellt werden, ob das Lösungsmittel für die Verzweigungen verantwortlich ist. Außerdem wurden von nun an alle Copolymeren genauer hinsichtlich ihrer Verzweigungen untersucht, um eine weitere Einflußgröße auszuschließen.

5.2 Die Verzweigungsfrequenz

Verzweigungen entstehen durch Übertragungsreaktionen auf das Polymer. Sie beeinflussen dessen Eigenschaften. So können Kurzkettenverzweigungen (Methyl - bis Pentylreste) die Dichte von HP-LDPE (unter Hochdruck erzeugtes Polyethylen niedriger Dichte) verändern und Langkettenverzweigungen (> Pentylrest) können das Fließverhalten von Polymeren ändern.

Daher wurden Bestimmungsmöglichkeiten für diese Größen entwickelt. Sie werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

5.2.1 Grundlagen der Verzweigungsberechnung (mit Hilfe des Viskosimeters)

Für chemisch gleich aufgebaute Polymere gleicher Molmasse nimmt das verzweigte Molekül ein kleineres Knäuelvolumen ein und besitzt eine niedrigere Grenzviskosität als das lineare Molekül.

Unter Zuhilfenahme des Benoit'schen Eichprinzips

$$[\eta]_{b, (Ve)} M_{b, (Ve)} = [\eta]_{l, (Ve)} M_{l, (Ve)} \quad (5.2.1.1)$$

$[\eta]_b, [\eta]_l$ = Grenzviskosität des verzweigten und des linearen Polymeren,

M_b, M_l = Molmassen des verzweigten und des linearen Polymeren,

V_e = eluiertes Volumen

kann gezeigt werden, daß die Molmasse der verzweigten Form größer ist als bei den gleichzeitig eluierten linearen Moleküle n. Auf dieser Gesetzmäßigkeit beruht die Bestimmung der Verzweigung.

Voraussetzung ist, daß ein unter gleichen chromatographischen Bedingungen aufgenommenes Chromatogramm einer linearen Polymerprobe als Bezugsstandard oder die Mark-Houwink-Beziehung einer solchen vorliegt. Aus der relativen Lage der $\log [\eta]$ vs. $\log M$ -Kurve von verzweigter und linearer Probe ist eine qualitative und quantitative Aussage über die Verzweigung möglich.

Nach ZIMM und STOCKMEYER /25/ kann bei bekanntem Verzweigungstyp der Verzweigungsgrad G direkt aus den $[\eta]$ -Werten bestimmt werden:

$$G_{(Ve)} = ([\eta]_{b, (Ve)} / [\eta]_{l, (Ve)})^{1/\varepsilon} \quad (5.2.1.2)$$

ε ist ein Strukturfaktor, dessen möglicher Wertebereich durch einen unteren Wert für sternförmige und einen oberen Wert für kammförmige Verzweigungen begrenzt ist:

$$0,5 < \varepsilon < 1,5 \quad (5.2.1.3)$$

ϵ kann durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie ermittelt werden; üblicherweise wird jedoch $\epsilon = 1$ eingesetzt und man begnügt sich mit der relativen Aussage, ob überhaupt eine Verzweigung vorliegt.

Der Zusammenhang zwischen dem Verzweigungsgrad G und den Zahlenwerten der Verzweigungspunkte B_n pro Molekül wurde von ZIMM und STOCKMEYER folgendermaßen dargestellt:

$$G_{(Ve)} = \left[1 + \left(\frac{B_{n,(Ve)}}{7} \right)^{0,5} + \frac{4 B_{n,(Ve)}}{9 \pi} \right]^{-0,5} \quad (5.2.1.4)$$

B_n kann also aus den Gl. 5.2.1.2 und 5.2.1.4 als Funktion des eluierten Volumens berechnet werden. Zur Berechnung des Zahlenmittels der Verzweigungspunkte pro Molekül für das gesamte Polymer gilt:

$$\bar{B}_n = \bar{M}_n \int \frac{B_{n,(Ve)} * F_{(Ve)}}{M_{n,(Ve)}} * dV \quad (5.2.1.5)$$

$F_{(Ve)}$ ist das normalisierte Konzentrations-Detektor-Signal, \bar{M}_n ist das Zahlenmittel der Molmasse.

Die für diese Arbeit gemessene Verzweigungsfrequenz (= Langkettenverzweigungen pro 500 Monomer-Wiederholungseinheiten) für das gesamte Polymer kann nun bestimmt werden /106/:

$$\bar{\lambda}_n = 500 * M_r * \frac{\bar{B}_n}{\bar{M}_n} \quad (5.2.1.6)$$

M_r = Molmasse der Monomerwiederholungseinheit

Praktisch bedeutet die Bestimmung der Verzweigungsfrequenz eine Kopplung von GPC und Viskosimeter.

5.3 Versuchsbedingungen

Das Reaktionsvolumen betrug 150 ml. Die Gesamtmonomerkonzentration betrug 8 mol/l. Es wurde im azeotropen Punkt gearbeitet, d.h. das Verhältnis von Acrylnitril zu Butadien war 38 : 62 mol% bei 70 °C. Die Initiatorkonzentration (LPO) betrug 6 mmol/l. Weitere Einzelheiten bezüglich Apparatur und Vorgehensweise können bei GÜNTHER nachgelesen werden.

Nach 6 Stunden wurde der Versuch mit einer Ausbeute von 24% abgebrochen. Die Ergebnisse werden im nächsten Abschnitt präsentiert.

5.4 Molmasse, Uneinheitlichkeiten und Verzweigungen

Das Zahlenmittel der Molmasse, die Uneinheitlichkeiten und die Verzweigungsfrequenz $\bar{\lambda}_n$ (= Langkettenverzweigungen pro 500 Monomer-Wiederholungseinheit n oder pro 1000 Kohlenstoffatome für Polyethylen) sind im Anhang (Abschn. 8.3, Tab. A3 -A5) aufgeführt. Daraus ist zu entnehmen, daß das Zahlenmittel der Molmasse für alle Versuche im Dilatometer zwischen 5.200 und 52.000 g/mol lag, im Autoklaven bei 91.000 g/mol. Erwartungsgemäß nahm die Molmasse mit steigender Temperatur ab. Die Uneinheitlichkeiten $(U = \bar{M}_w / \bar{M}_n - 1)$ lagen zwischen 0,4 und 2,9. Die Verzweigungsfrequenzen lagen zwischen 0,0009 und 0,4332.

Da an der Verzweigungsfrequenz ein besonderes Interesse bestand, sind in der folgenden Abbildung alle gemessenen Verzweigungsfrequenzen in einem Diagramm zusammengefaßt:

Die Verzweigungsfrequenzen $\bar{\lambda}_n$ (bezogen auf das Zahlenmittel der Molmasse) lagen zwischen 0,0009 und 0,4332, d.h. es existiert maximal eine halbe Langkettenverzweigung pro 500 Monomer-Wiederholungseinheiten oder anschaulicher eine LCB (long chain branching) pro 1000 Monomer-Wiederholungseinheiten. Das ist bei Polymerisationsgraden \bar{P}_n zwischen 100 und 1000, wie sie im Dilatometer gefunden wurden, 0,1 bis 1 LCB pro Molekül.

Die hier gefundenen Verzweigungsfrequenzen sind sehr gering. So hat lineares PE-HD mit wenigen (Kurz-)Ketten Werte zwischen 4 und 10 pro 500 Monomer-Wiederholungseinheiten /107/. Die Werte dieser Arbeit unterschreiten diese Zahl noch, d.h. die Verzweigungen der Copolymere sind vernachlässigbar gering und haben vermutlich keinen Einfluß auf die Ermittlung der in dieser Arbeit gesuchten Parameter.

Da sich die Verzweigungsfrequenzen bei den verschiedenen Temperaturen nicht sehr unterscheiden (ganz gleich, welches Lösungsmittel man benutzte), wurden alle Werte in Abbildung 5.4.1 zusammengefaßt. Das Lösungsmittel MEK war also nicht der verzweigungsauslösende Punkt, wie zuerst vermutet wurde. Es sieht vielmehr so aus, daß die extremen Monomerzusammensetzungen, also ca. kleiner 10 : 90 und größer 90 : 10 Molprozent, anfällig für Verzweigungen sind, was durch die gestrichelte Linie in Abbildung 6.4.1 angedeutet werden soll. Darin verhalten sich auch die Copolymeren von C. GÜNTHER /18/ und Ch. HOLLBECK /19/ nicht anders, deren Verzweigungsfrequenzen für ausgesuchte Copolymere in dieser Arbeit ebenfalls untersucht wurden und die in den Anhang (Abschn. 8.3, Tab. A6) mit aufgenommen sind.

Bei hohen Butadien-Gehalten im Monomeransatz (<10:90) könnte der 1,2-Butadienanteil im Copolymer für Verzweigungen sorgen /63/, bei hohen Acrylnitril-Gehalten (>90:10) könnte die intramolekulare Cyclisierungsreaktion des Acrylnitrils für Seitenketten sorgen /78/.

6. Ausblick

Mit dieser Arbeit schließt sich der Kreis der "Butadien -Gruppe" am Institut für Technische Chemie der Universität Essen, da nun alle kinetischen Parameter, die zum System Acrylnitril/1,3 -Butadien untersucht werden sollten, ermittelt und veröffentlicht wurden.

Wenn also nun die Herstellung von NBR von der Emulsionspolymerisation zur Lösungscopolymerisation umgestellt werden soll, kann mit den vorliegenden kinetischen Parametern der Reaktor ausgelegt werden. Ein Problem könnte allerdings noch auftauchen, da die kinetischen Parameter bei geringen Umsätzen (< 5%) ermittelt wurden, wohingegen bei technischen Produktionen Umsätze von ca. 40% erreicht werden. Transportphänomene könnten die kinetischen Parameter überlagern. Es wäre daher sinnvoll, auch bei höheren Umsätzen kinetische Messungen vorzunehmen. Ein Ansatz dazu wurde in dieser Arbeit unternommen, indem ein 250 ml Glasreaktor (der mit einer Pumpe versehen war) über eine Probenschleife mit einem Gaschromatograph gekoppelt wurde. Dieser Ansatz greift eine Idee von GUYOT /63/110/ noch einmal auf, der schon 1964 das vorliegende System per Gaschromatograph untersuchte, damals allerdings noch mit Hilfe einer Spritze zur Probennahme, was bei einem gasförmigen Reaktionspartner nicht unproblematisch ist. In der vorliegenden Arbeit sollte daher ein geschlossener Kreislauf zur Anwendung kommen. Es erforderte einige Zeit, bis die richtige Säule, das Volumen der Probenschleife sowie das Temperaturprogramm soweit harmonisierten, daß sinnvolle Versuche dabei heraus kamen. Allerdings erfolgte der Aufbau der Anlage erst gegen Ende dieser Arbeit, so daß nur zwei Versuche durchgeführt werden konnten, was zu wenig ist, um irgendeine Aussage zu treffen. Der Ausbau einer solchen Anlage könnte helfen, das Reaktionsgeschehen auch bei höheren Umsätzen on-line zu verfolgen. Man müßte dann allerdings auf die Aufnahme von Volumenkontraktionen verzichten oder diese in weiteren Versuchen ermitteln.

STRUNK /24/ hat den Gedanken der Verfolgung der Reaktion zu höheren Umsätzen (bis 30%) aufgegriffen und gefunden, daß die kinetischen Parameter von HOLLBECK und BARDECK tatsächlich nicht besonders gut geeignet sind, um das Reaktionsgeschehen bei höheren Umsätzen zu beschreiben. Allerdings arbeitete auch er mit einer Spritze zur Probennahme für die Gaschromatographie.

Der Trend, das Herstellungsverfahren eines altbekannten Kunststoffes zu optimieren, gilt nicht nur für NBR. Auch andere Verfahren werden mit Hilfe von Computersimulationen /111/ untersucht und verbessert. Das Kunststoffaschenbuch /109/ von August 1995 faßt das Geschehen so zusammen:

"Die Produktentwicklung der Kunststoff-Rohherzeuger konzentriert sich heute wieder stärker auf die anwendungsbezogene Optimierung der bestehenden Produktpalette. Die Euphorie der 80er Jahre, daß mit neuen Hochleistungskunststoffen volumenmäßig große Märkte kurzfristig erschlossen werden könnten, ist dem wirtschaftlichen Pragmatismus gewichen. Nach wie vor genügen die bekannten Kunststoffklassen den meisten anwendungstechnischen Forderungen. Dazu kommt, daß neuere Erkenntnisse der Katalyse zu leistungsfähigeren und damit kostengünstigeren Prozessen und zu einer Verbreiterung des Eigenschaftsprofils etablierter Kunststoffe -insbesondere bei Polyolefinen -geführt haben. Die Entwicklungszeit für neue Produkte werden kürzer; das verlangt der Markt. Dies gilt auch für Kunststoffherzeugnisse. Möglich wird dies durch rechnergestützte Bauteilauslegung und Prozeßsimulation. Dies wiederum verlangt zuverlässige Werkstoff -Kennwerte."

Es ist also abzusehen, daß Chemiker sich wieder vermehrt der Ermittlung kinetischer Daten widmen müssen. Außerdem wird der Umgang mit der Computersimulation bei immer leistungsfähigeren und preiswerten Prozessoren demnächst vermutlich Standard in jedem Labor werden.

7. Experimentelles

7.1 Chemikalien

Die Aufarbeitung der Chemikalien und die Durchführung der Copolymerisationsversuche erfolgten in zuvor ausgeheizten Glasgeräten unter Schutzgas. Dafür wurde Argon 4.6 (Messer-Griesheim GmbH, Düsseldorf) verwendet, welches vor dem Einleiten in die Geräte eine mit Sicapent (Merck, Darmstadt) und eine mit Oxisorb (Messer -Griesheim GmbH) gefüllte Patrone zur Abtrennung von Feuchtigkeit und Restsauerstoff durchströmte.

Die beiden Monomeren wurden freundlicherweise von der Bayer AG, Leverkusen, zur Verfügung gestellt, das Lösungsmittel Methylethylketon (2 -Butanon) und der Initiator (Di-Lauroylperoxid) wurden von der Fluka AG bezogen.

Das 1,3-Butadien konnte durch Umkondensation aus der 10 l Stahlflasche in eine evakuierte, gekühlte 500 ml Glasbürette vom Inhibitor (4 -tert.-Butylbrenzkatechin) befreit werden. Die Weiterverarbeitung des Butadiens wurde schon in Kapitel 3.4 beschrieben. Acrylnitril und Methylethylketon wurden mehrere Tage über Calciumhydrid getrocknet und anschließend bei Normaldruck destilliert.

Der Initiator wurde eingesetzt wie angeliefert.

7.2 NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren erfolgte mit einem 200 MHz Gerät der Firma Varian GmbH, Bergisch-Gladbach. Die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte mit einem 300 MHz Gerät der Firma Bruker. Das Lösungsmittel CDCl_3 (Aldrich, Steinheim) wurde wie bezogen eingesetzt. Die Aufnahme aller Spektren erfolgte bei Raumtemperatur.

7.3 Bestimmung der Molmassen

Die Messung der Molmassen erfolgte durch Gelper meationschromatographie (GPC) mit universeller Eichung. Zur Analyse wurden die Proben im Lösungs - und Elutionsmittel Chloroform gelöst und bei 303 K mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 ml/min über die Kombination der Säulen 802/804/806 der Firma Shode x gefördert. Das Injektionsvolumen betrug 100 μ l.

Als Detektor diente eine Vsikosimeter-Differentialrefraktometer -Kombination der Firma Knauer, Berlin.

8. Anhang

8.1 Anhang A: Programm -Listing zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach KELEN und TÜDOS (Programmiersprache: Basic)

```
10 INPUT X,Y
20 G=X*(Y-1)/Y
30 LET F=SQU X/Y
40 N=G/(α+F)
50 I=F/(α+F)
60 PRINT N,I
70 END
```

Eingabe der Werte für N und I in das Programm "Meßwert, Version 5.5" für Atari 1040 Computer. Lineare Regression ergibt sowohl die Abbildungen als auch die numerische Auswertung zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter (samt Korrelationskoeffizient).

8.2 Anhang B: Wertetabelle für die graphische Bestimmung der Copolymerisationsparameter

Tabelle A1: Wertetabelle zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter bei 323,15 K

<u>Versuchs-Nr.</u>	<u>η</u>	<u>ξ</u>
64	0,0592	0,9557
65	0,0688	0,9539
78	0,0512	0,9304
79	0,0447	0,9319
58	-0,0360	0,8458
59	-0,0267	0,8422
70	-0,0857	0,7135
71	-0,0719	0,7067
60	-0,1212	0,5393
61	-0,1138	0,5354
68	-0,1982	0,3816
69	-0,1784	0,3722
74	-0,1878	0,2884
75	-0,2124	0,2989
72	-0,3267	0,2629
73	-0,3341	0,2656
62	-0,3416	0,1345
63	-0,2853	0,1212
66	-0,4002	0,0550
67	-0,3025	0,0443

Tabelle A2: Wertetabelle zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter bei 333,15 K

Versuchs-Nr.	η	ξ
80	0,0360	0,9635
81	0,0638	0,9599
90	-0,0325	0,9183
91	0,0478	0,9018
94	0,0000	0,9116
100	0,0478	0,9018
101	0,0526	0,9008
88	-0,1268	0,8462
89	-0,0969	0,8377
82	-0,3519	0,5846
83	-0,2971	0,5647
84	-0,4441	0,3994
85	-0,5982	0,2396
96	-0,6993	0,2622
92	-0,7103	0,0999
93	-0,7103	0,0999
98	-0,6664	0,0951
102	-0,6392	0,0365
103	-0,6613	0,0376
86	-0,2466	0,7398
87	-0,2074	0,7263

8.3 Anhang C: Zahlenmittel der Molmasse, Uneinheitlichkeiten und
Verzweigungsfrequenzen der Copolymeren

Tab. A3: Dilatometerversuche bei 313,15 K

Vers.-Nr.	Monomeransatz [mol%]	\bar{M}_n [g/mol]	U	λ_n
34	85,59 : 14,41	5.213	2,174	nicht bestimmt
35	85,59 : 14,41	6.787	1,386	n.b.
44	70,00 : 30,00	45.670	1,054	0,0279
45	70,00 : 30,00	51.790	1,079	0,0184
36	62,00 : 38,00	43.550	0,849	n.b.
37	62,00 : 38,00	43.710	0,941	n.b.
42	50,00 : 50,00	45.110	0,814	0,0643
43	50,00 : 50,00	40.330	1,391	0,0180
50	48,00 : 52,00	24.980	1,606	n.b.
51	48,00 : 52,00	32.230	0,997	n.b.
46	40,00 : 60,00	34.170	0,576	0,0055
47	40,00 : 60,00	35.390	1,001	0,0060
56	39,90 : 60,10	36.330	0,603	n.b.
57	39,90 : 60,10	35.270	0,566	n.b.
40	32,08 : 67,92	26.030	2,670	0,0114
41	32,08 : 67,92	31.480	2,190	0,0206
52	21,95 : 78,05	22.330	1,170	n.b.
53	21,95 : 78,05	19.560	1,403	n.b.
48	20,00 : 80,00	27.490	0,625	n.b.
49	20,00 : 80,00	24.070	0,710	n.b.
38	10,00 : 90,00	18.440	0,427	0,0264
39	10,00 : 90,00	16.150	0,580	0,0240

Tab. A4: Dilatometerversuche bei 323,15 K

Vers.-Nr.	Monomeransatz [mol%]	\bar{M}_n [g/mol]	U	λ_n
64	85,00 : 15,00	6.434	1,170	n.b.
65	85,00 : 15,00	5.209	1,549	n.b.
78	81,00 : 19,00	30.390	1,722	0,2087
79	81,00 : 19,00	33.940	1,717	0,1353
58	70,00 : 30,00	28.670	0,641	n.b.
59	70,00 : 30,00	26.160	0,835	n.b.
70	60,00 : 40,00	27.160	0,698	n.b.
71	60,00 : 40,00	24.070	0,764	n.b.
60	50,00 : 50,00	23.870	0,765	n.b.
61	50,00 : 50,00	24.900	0,820	n.b.
68	40,00 : 60,00	20.910	0,849	n.b.
69	40,00 : 60,00	20.840	0,823	n.b.
74	35,00 : 65,00	20.240	0,742	n.b.
75	35,00 : 65,00	18.950	0,749	n.b.
72	30,00 : 70,00	11.560	1,560	n.b.
73	30,00 : 70,00	11.560	1,560	n.b.
62	20,00 : 80,00	10.500	1,579	n.b.
63	20,00 : 80,00	10.940	1,474	n.b.
66	10,00 : 90,00	5.730	2,810	n.b.
67	10,00 : 90,00	5.290	2,898	n.b.

Tab. A5: Dilatometerversuche bei 333,15 K

Vers.-Nr.	Monomeransatz [mol%]	\bar{M}_n [g/mol]	U	λ_n
80	80,00 : 20,00	29.920	0,790	0,1052
81	80,00 : 20,00	26.070	0,920	0,0877
90	70,00 : 30,00	9.250	1,401	0,0000
91	70,00 : 30,00	21.250	0,793	0,0389
94	70,00 : 30,00	15.910	2,086	0,0328
100	70,00 : 30,00	16.980	0,999	0,0183
101	70,00 : 30,00	16.420	1,204	0,0129
88	60,00 : 40,00	8.250	1,083	0,0000
89	60,00 : 40,00	8.540	0,944	0,0000
82	50,00 : 50,00	19.130	0,709	0,0115
83	50,00 : 50,00	18.490	0,700	0,0086
84	40,00 : 60,00	16.510	0,648	0,0186
85	40,00 : 60,00	15.120	0,795	0,0156
96	30,00 : 70,00	11.150	1,212	0,0301
92	20,00 : 80,00	10.030	0,848	0,0233
93	20,00 : 80,00	10.050	0,783	0,0300
98	10,00 : 90,00	9.024	0,816	0,1074
102	10,00 : 90,00	8.501	0,746	0,0536
103	10,00 : 90,00	8.212	0,805	0,0489
86	5,00 : 95,00	11.360	0,713	0,3463
87	5,00 : 95,00	11.190	0,845	0,4332

Tab. A6: Autoklavenversuche bei 343,15 K

Vers.-Nr.	Monomeransatz [mol%]	\overline{M}_n [g/mol]	U	λ_n
CG811	38,00 : 62,00	nicht ermittelt		0,0560
CG815	38,00 : 62,00	"		0,0000
CG819A	38,00 : 62,00	"		0,0000
CG819B	38,00 : 62,00	"		0,0420
TCA1	38,00 : 62,00	90.940	1,020	0,0220
TCA2	38,00 : 62,00	91.970	1,047	0,0380
CH12-1(V3)	42,00 : 58,00	nicht ermittelt		0,0062
CHNBR-4(V4)	42,00 : 58,00	"		0,0009

8.4 Anhang D: Bindungshäufigkeiten für die Dilatometerversuche bei 323,15 K und 333,15 K

Tabelle A7: Bindungshäufigkeiten für die Copolymerisationsversuche im Dilatometer bei 323,15 K

Versuchs-Nr.	Monomerverhältnis			
	im Ansatz [mol%]	B_{11}	B_{22}	B_{12}
64	85,00 : 15,00	0,1548	0,0297	0,8155
65	85,00 : 15,00			
78	81,00 : 19,00	0,1199	0,0407	0,8395
79	81,00 : 19,00			
58	70,00 : 30,00	0,067	0,0759	0,8571
59	70,00 : 30,00			
70	60,00 : 40,00	0,0423	0,1159	0,8418
71	60,00 : 40,00			
60	50,00 : 50,00	0,0270	0,1665	0,8065
61	50,00 : 50,00			
68	40,00 : 60,00	0,0168	0,2325	0,7507
69	40,00 : 60,00			
74	35,00 : 65,00	0,0129	0,2736	0,7135
75	35,00 : 65,00			
72	30,00 : 70,00	0,0096	0,3220	0,6684
73	30,00 : 70,00			
62	20,00 : 80,00	0,0046	0,4503	0,5451
63	20,00 : 80,00			
66	10,00 : 90,00	0,0013	0,6493	0,3494
67	10,00 : 90,00			

Tabelle A8: Bindungshäufigkeiten für die Copolymerisationsversuche im Dilatometer bei 333,15 K

Versuchs-Nr.	Monomerverhältnis			
	im Ansatz [mol%]	B ₁₁	B ₂₂	B ₁₂
80	80,00 : 20,00	0,1009	0,0436	0,8554
81	80,00 : 20,00			
90	70,00 : 30,00	0,0595	0,0756	0,8649
91	70,00 : 30,00			
94	70,00 : 30,00			
100	70,00 : 30,00			
101	70,00 : 30,00			
88	60,00 : 40,00	0,0375	0,1152	0,8473
89	60,00 : 40,00			
82	50,00 : 50,00	0,0239	0,1654	0,8107
83	50,00 : 50,00			
84	40,00 : 60,00	0,0148	0,2308	0,7543
85	40,00 : 60,00			
96	30,00 : 70,00	0,0085	0,3198	0,6718
92	20,00 : 80,00	0,0040	0,4475	0,5484
93	20,00 : 80,00			
98	10,00 : 90,00	0,0012	0,6466	0,3522
102	10,00 : 90,00			
103	10,00 : 90,00			
86	5,00 : 95,00	0,0003	0,7947	0,2050
87	5,00 : 95,00			

9. Literaturverzeichnis

- /1/ H.R. Christen, Einführung in die Chemie, 10. Auflage, S. 446,
Diesterweg/Salle Verlag, Frankfurt a.M. 1975
- /2/ R. Casper, J. Witte, G. Kuth,
Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 19,
S. 107 ff, Verlag Chemie, Weinheim 1977
- /3/ O.A. Neumüller, Römpps Chemie Lexikon
8. Auflage, Bd. 13, S. 2064 ff, Franckh Verlagsbuchhandlung,
Stuttgart 1983
- /4/ K. Weissermel, H.J. Arpe, Industrielle organische Chemie, 3. Auflage,
Verlag Chemie, Weinheim 1988
- /5/ Bayer AG, Handbuch für die Gummi -Industrie, Teil A, 2. Auflage,
Leverkusen 1991
- /6/ Bayer AG, Zehn technische Argumente für den Einsatz von Perbunan N,
Leverkusen 1989
- /7/ W. Hofmann, Kautschuk + Gummi/Kunststoffe 37 (1984) 753
- /8/ Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 20 E,
S. 819, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1987
- /9/ Bayer AG, Therban-Hydrierter Nitrilkautschuk, Leverkusen 1990
- /10/ P. Wittmer, Angew. Makromol. Chem. 39 (1974) 35

- /11/ D. Habel, Diplomarbeit, Universität -GH Essen 1989
- /12/ S. Deibert, Diplomarbeit, Universität -GH Essen 1989
- /13/ C. Günther, Diplomarbeit, Universität -GH Essen 1991
- /14/ Ch. Hollbeck, Diplomarbeit, Universität -GH Essen 1991
- /15/ S. Bardeck, Diplomarbeit, Universität -GH Essen 1992
- /16/ S. Deibert, Dissertation, Universität -GH Essen 1992
- /17/ S. Deibert, F. Bander mann, J. Schweer, J. Sarnecki,
Makromol. Chem., Rapid Commun. 13 (1992) 351
- /18/ S. Deibert, F. Bander mann, Makromol. Chem. 194 (1993) 3287
- /19/ C. Günther, Dissertation, Universität -GH Essen 1994
- /20/ Ch. Hollbeck, Dissertation, Universität -GH Essen 1995
- /21/ S. Bardeck, Dissertation, Universität -GH Essen 1996
- /22/ F. Bander mann, C. Günther, J. Schweer,
Macromol. Chem & Phys. 197 (1996) 1055
- /23/ F. Bander mann, Ch. Hollbeck, C. Günther
Angew. Makromol. Chem. 242 (1996) 47
- /24/ A. Strunk, Diplomarbeit, Universität -GH Essen 1996

- /25/ B. Vollmert, Grundriß der Makromolekularen Chemie, Bd. 1, E. Vollmert Verlag, Karlsruhe 1988
- /26/ D.H. Richards, Chem. Soc. Rev. 6,1 (1977) 235
- /27/ T. Fukuda, K. Kubo, Y.D. Ma, Prog. Polym. Sci. 17 (1992) 875
- /28/ J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 3. Auflage, J. Wiley & Sons, New York 1989
- /29/ T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Chem. Phys. 12 (1944) 205
- /30/ F.R. Mayo, F.M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. 66 (1944) 1594
- /31/ P. Wittmer, Makromol. Chem. 103 (1967) 188
- /32/ P. Wittmer, Makromol. Chem. 177 (1976) 991
- /33/ B.K. Kang, K.F. O'Driscoll, J.A. Howell, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 10 (1972) 2349
- /34/ E. Merz, T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Polym. Sci. 1 (1946) 75
- /35/ M. Berger, I. Kuntz, J. Polym. Sci. A2 (1964) 1687
- /36/ A.F. Hollemann, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91-100. Auflage, de Gruyter Verlag, Berlin 1985
- /37/ M. Fineman, S.D. Ross, J. Polym. Sci. 5 (1950) 269

- /38/ V. Jaacks, Makromol. Chem. 105 (1967) 289
- /39/ T. Kelen, F. Tüdos, J. Macromol. Sci.-Chem. A9 (1975) 1
- /40/ P.W. Tidwell, G.A. Mortimer, J. Polym. Sci. A3 (1965) 369
- /41/ P.W. Tidwell, G.A. Mortimer, J. Macromol. Sci. -Revs. Macromol. Chem. C4 (1970) 281
- /42/ J.P. Kennedy, T. Kelen, F. Tüdos, J. Polym. Sci. -Pol. Chem. Ed. 13 (1975) 2277
- /43/ D.W. Behnken, J. Polym. Sci. A2 (1964) 645
- /44/ C. Hagiopol, O. Frangu, L. Dumitru, J. Macromol. Sci. A26 (1965) 1363
- /45/ A.J. Yezrielev, E.L. Brokhina, Y.S. Roskin,
Vysokomol. Soedin. A11 (1969) 1894
- /46/ D. Braun, W. Brendlein, G. Mott, Europ. Polym. J. 9 (1973) 1007
- /47/ M. Dube, R.A. Sanayei, A. Penlidis, K.F. O'Driscoll, P.M. Reilly
J. Polym. Sci. A29 (1991) 703
- /48/ G.C. Laurier, K.F. O'Driscoll, P.M. Reilly,
J. Polym. Sci.-Polym. Symp. 72 (1985) 17
- /49/ F. Tüdos, T. Kelen, T. Földes-Bereznich, B. Turcsanyi
J. Macromol. Sci.-Chem. A10 (1976) 1513
- /50/ G.V. Schulz, G. Harborth, Angew. Chem. 59 (1947) 90

- /51/ Fluka Chemie AG, Chemika-BioChemika, Buchs (CH) 1993
- /52/ M. Talat-Erben, S. Bywater, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 3712
- /53/ C.G. Overberger, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 2661
- /54/ C.E.H. Bawn, S.F. Mellish, Trans. Farad. Soc. 47 (1951) 1216
- /55/ Wako Chemicals GmbH, V-65, Neuss
- /56/ J. Furukawa, Polymer Letters 7 (1969) 561
- /57/ Y. Tanaka, Y. Takeuchi, M. Kobayashi, H. Tadokoro
J. Polym. Sci. A2 (1971) 43
- /58/ A.R. Katritzky, D.E. Weiss, Chem. in Britain 12 (1976) 45
- /59/ B. Patnaik, A. Takahashi, N.G. Gaylord,
J. Macromol. Sci.-Chem. A4 (1970) 143
- /60/ Rubber and Plastics Research Association of Great Britain (rapra),
A Structural Analysis of Nitrile Rubbers, England 1979
- /61/ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh,
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie,
3. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1987
- /62/ A.R. Katritzky, D.E. Weiss, J. C. S. Perkin II (1974) 1542

- /63/ A. Guyot, J. Guillot, C. Graillat, M.F. Llauro
J. Macromol. Sci.-Chem. A21 (1984) 683
- /64/ Chemie für Gymnasien, Cornelsen Verlag, Berlin 199 4
- /65/ C.C. Lin, W.Y. Chiu, C.T. Wang, J. Appl. Polym. Sci. 23 (1979) 1203
- /66/ A.F. Revzin, K.S. Bagdasaryan, Zh. Fiz. Khim. 38 (1964) 1020
- /67/ M. Morton, P.P. Salatiello, H. Landfield, J. Polym. Sci. 8 (1952) 215
- /68/ C.H. Bamford, A.D. Jenkins, R. Johnston, Proc. Roy. Soc. Lond. A 241 (1957) 364
- /69/ T. Kelen, F. Tudos, B. Turcsanyi, Polym. Bull. 2 (1980) 71
- /70/ D. Braun, W. Czerwinski, G. Disselhof, F. Tudos, T. Kelen, B. Turcsanyi
Angew. Makromol. Chem. 125 (1984) 161
- /71/ S.S. Wilks, Mathematical Statistics, Wiley, New York, London 1963
- /72/ F. Tudos, T. Kelen, J. Macromol. Sci. 16 (1981) 1283
- /73/ R.Z. Greenley, J. Macromol. Sci.-Chem. A14 (1980) 445
- /74/ H. Asai, T. Imoto, J. Polym. Sci. B2 (1964) 553
- /75/ T. Fukuda, Y.D. Ma, H. Inagaki, Macromolecules 18 (1985) 17
- /76/ F.T. Wall, R.W. Powers, G.D. Sands, G.S. Stent,
J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 1031

- /77/ Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 20 E, S. 160, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1987
- /78/ A. Guyot et al., J. Macromol. Sci.-Chem. A9 (1975) 483
- /79/ J. Vialle, J. Guillot, A. Guyot, J. Macromol. Sci. -Chem. A5 (1971) 1031
- /80/ A.S. Onischenko, Diene Synthesis, Academy of Sciences USSR, Moscow 1963
- /81/ J. Doucet, R. Rumpf, Bull. Soc. Chim. Fr. (1954) 610
- /82/ J. Furukawa, E. Kobayashi, Y. Iseda, J. Polym. Sci. B8 (1970) 47
- /83/ N.G. Gaylord, M. Stolka, A. Takahashi, S. Maiti
Polym. Prepr. 12 (1971) 20
- /84/ C. Koningsberger, G. Salomon, Rubber Chem. & Technol. 20 (1947) 380
- /85/ H.K. Hall Jr., Angew. Chem. 95 (1983) 448
- /86/ H.K. Hall, A.B. Padias, Y. Li, H.A. Clever, G. Wang
J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1991) 1279
- /87/ H.K. Hall, A.B. Padias: "Spontaneous copolymerizations in the reactions of electronrich dienes with electrophilic olefins", in press
- /88/ Y. Li, A.B. Padias, H.K. Hall, J. Organ. Chem. 58 (1993) 7049

- /89/ H. Schmidt, G. Schmidt-Naake, W. Berger,
Makromol. Chem. 191 (1990) 2957
- /90/ O.F. Olaj, I. Schnöll Bitai, Makromol. Chem., Rapid Commun. 11 (1990) 459
- /91/ M. Buback, R.G. Gilbert, R.A. Hutchinson, B. Klumpermann, F.D. Kutcha,
B.G. Manders, K.F. O'Driscoll, G.T. Russel, J. Schweer,
Macromol. Chem. Phys. 196 (1995) 3267
- /92/ J.C. Bevington, H.W. Melville, P.P. Taylor, J. Polym. Sci. 14 (1954) 463
- /93/ L. Küchler, „Polymerisationskinetik“, Berlin -Göttingen-Heidelberg, (1951) 203
- /94/ D. Braun, G. Disselhoff, Polymer 18 (1977) 963
- /95/ D. Braun, G. Disselhoff, F. Quella, Makromol. Chem. 179 (1978) 1239
- /96/ S.A. Chen, S.T. Lee, Polym. Eng. Sci. 25 (1985) 987
- /97/ D.B. Stull, Ind. Eng. Chem. 39 (1947) 517
- /98/ Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Sec. Ed., Vol 2, S. 540,
John Wiley & Sons, New York 1985
- /99/ R.W. Gallant, Hydrocarbon Process. Pet. Refiner 44 (1965) 151
- /100/ C.L. Yaws, Chem. Eng. 83 (1976) 107
- /101/ Beilsteins Handbuch der Org. Chemie, Bd. E IV (1974) 3243

- /102/ R.C Weast, Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc.,
Florida 1979
- /103/ O. Kratky, H. Leopold, H. Stabinger, Z. angew. Physik 4 (1969) 273
- /104/ Gerätebeschreibung DMA 50 der Firma Anton Paar KG, Graz, Österreich
- /105/ C. Synowietz, K. Schäfer
Chemikerkalender, 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin 1984
- /106/ DIN 53479, Entwurf Oktober 1991, Beuth Verlag, Berlin 1991
- /107/ J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 2. Auflage,
J. Wiley & Sons, New York 1975
- /108/ G.N. Foster, T.B. Mac Rury, A.E. Hamielec
Liqu. Chrom. of Polymers and Related Mat. II, Chrom. Sci. Ser. 13 (1980) 143
- /109/ H. Saechtling, Kunststoff Taschenbuch, 26. Ausgabe, Carl Hanser Verlag,
München 1995
- /110/ A. Guyot, J. Guillot, J. Chim. Phys. 61 (1964) 1434
- /111/ M. Wulkow, "PREDICI-a software package for real-life polymerization
kinetics" in: Proceedings of the 8th conference of the European Consortium of
Mathematics in Industry, 1994