

**Darstellung von Styrol-Glycidylmethacrylat-Copolymeren
mit niedrigen Molmassen durch radikalische
Polymerisation im CSTR bei hohen Temperaturen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie
der Universität GH Essen

vorgelegt von
Aurel Wolf
aus Kronstadt / Brasov

Essen, Januar 2000

Datum der mündlichen Prüfung: 23 Dezember 1999

Vorsitzender: Prof. Dr.
1. Gutachter: Prof. Dr. F. Bandermann
2. Gutachter: Prof. Dr. Siesler

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1997 bis Dezember 1999 am Institut für Technische Chemie der Universität GH Essen unter der Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Friedhelm Bander mann

angefertigt.

Ihm gilt mein besonderer Dank für die Überlassung des Themas, seine stete Diskussionsbereitschaft sowie die gewährte Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Weiterhin bedanke ich mich...

...bei Herrn Prof. H. Siesler für die freundliche Übernahme des Korreferates

...bei Herrn Dipl. Ing. G. Joppich für die technische Unterstützung

...bei Herrn Dipl. Ing. D. Jacobi für die Aufnahme der Gelpermeationschromatogramme

...bei Herrn Dipl. Ing. H. Bandmann für die Aufnahme der Kernresonanzspektren

...bei Frau B. Brauner und Frau A. Hiltenkamp für die Durchführung der Elementaranalysen

...bei Herrn Dipl. Chem. M. Kleinmann für die Aufnahme der IR-Spektren

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

Zusammenfassung

Die steigenden Forderungen nach Reduktion der Lösungsmittlemission in der Lackindustrie führten in den letzten Jahren zur Entwicklung neuer leistungsfähiger Lackrezepturen. Pulverlacke stellen den Endpunkt dieser Entwicklung dar, denn sie verzichten vollständig auf den Einsatz eines verdampfbareren Lösungsmittels. Niedermolekulare Styrol/GMA-Copolymere sind für den Einsatz als Lackbindemittel in Pulverlacken durchaus geeignet.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von niedermolekularen Styrol/Glycidylmethacrylat-Copolymeren durch thermische Copolymerisation im CSTR zu entwickeln. Um eine optimale Raum-Zeit-Ausbeute zu erzielen, war die Durchführung der Copolymerisation bei hohen Reaktionstemperaturen (190-230°C) notwendig.

Für eine optimale Verfahrensführung ist stets die Kenntnis des gesamten kinetischen Modells der S/GMA-Copolymerisation notwendig. Wegen der seltenen kinetischen Daten bei den technisch interessanten hohen Temperaturen (190 °C-230 °C), wurden in diskontinuierlichen Vorversuchen kinetische Untersuchungen durchgeführt. Aufgrund der hohen Polymerisationsgeschwindigkeit bei den hohen Reaktionstemperaturen mußte die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Elementarreaktionen als Arrheniusbeziehung bei tieferen Temperaturen (110 °C-160 °C) erfolgen. Der Schwerpunkt dieser kinetischen Untersuchungen lag auf der Bestimmung der Copolymerisationsparameter bzw. deren Temperaturabhängigkeit. Die Arrheniusbeziehungen der Copolymerisationsparameter des Systems S/GMA (Substanz) ergaben sich zu:

$$\ln r_1 = 1,6004 - 1220,7 / T$$

$$\ln r_2 = 0,7361 - 455,2 / T$$

Eine Überprüfung der Gültigkeit der S/GMA-Copolymerisationsparameter dann bei hohen Temperaturen erfolgte mittels der integralen MEYER-LOWRY Beziehung. Dazu wurden Zeit-Umsatz Kurven bei verschiedenen Temperaturen (170 °C-230 °C, $f_2 = 0,268$) und Zusammen-

setzungen ($f_2 = 0,268, 0,491, 0,697, T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$) aufgenommen und die experimentell bestimmte integrale Zusammensetzung der Copolymere mit der mit Hilfe der Copolymerisationsparameter berechneten Zusammensetzung verglichen. Aufgrund der beobachteten guten Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie können die bei tieferen Temperaturen bestimmten Copolymerisationsparameter bzw. deren Arrheniusbeziehungen zur Bilanzierung des CSTR auch bei hohen Temperaturen herangezogen werden.

Die kontinuierliche S/GMA in Substanz konnte aufgrund eines ausgeprägten Geleffektes nicht durchgeführt werden. Zur Senkung der Viskosität wurde ein niedrigmolekularer Polyester (PES) zugegeben. Die thermischen S/GMA-Copolymerisationen in PES bei einer Reaktionstemperatur von $230 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Verweilzeit von 50 min ergaben entweder Copolymere mit einem unerwünschten hochmolekularen Polymeranteil oder mußten aufgrund des Durchgehens der Polymerisation abgebrochen werden. Der anfängliche Verdacht, daß es sich dabei um ein Durchmischungsproblem handle, konnte nach mehreren Umbauten und Optimierungen der Kleintechnikumsanlage ausgeschlossen werden. Vergleichsversuche mit Xylol als Lösungsmittel wiesen darauf hin, daß die Ursache des Durchgehens der Polymerisation eine Vernetzungsreaktion zwischen S/GMA-Copolymer und PES sein könnte.

Die Vernetzungsreaktion zwischen S/GMA-Copolymer und PES wurde mittels diskontinuierlicher Versuche untersucht und mittels GPC bei einer Reaktionstemperatur von $230 \text{ }^\circ\text{C}$ nachgewiesen. Bei einer Temperatur von $190 \text{ }^\circ\text{C}$ konnte mit der eingesetzten Methode keine Vernetzung festgestellt werden. Die Konsequenz aus diesen Untersuchungen war, daß die thermische Belastung bei der S/GMA-Copolymerisation in PES gesenkt werden mußte. Als neue Reaktionsbedingungen wurden eine Reaktionstemperatur von $190 \text{ }^\circ\text{C}$ und eine Verweilzeit von 15 min eingesetzt. Um die Molmassen und den Umsatz auf das Niveau der thermischen Copolymerisationsversuchen zu heben, war der Einsatz eines Initiators (t-BPO) notwendig. Erste kontinuierliche Copolymerisationen in Xylol zeigten, daß eine Initiatorkonzentration von 2 mol-% notwendig war. Die S/GMA-Copolymerisationen in PES konnten bei den neuen Reaktionsbedingungen problemlos durchgeführt werden. Bei einem Umsatz von ca. 85% konnten Copolymere unterschiedlicher Zusammensetzung mit niedrigen Molmassen

$$693 \text{ g/mol} < M_n < 852 \text{ g/mol} \quad \text{bzw.} \quad 1356 \text{ g/mol} < M_{Peak} < 4074 \text{ g/mol}$$

hergestellt werden.

Mittels einer Massenbilanz konnte der Stoffmengenanteil der Monomermischung im stationären Zustand des CSTR berechnet werden. Dazu war die Kenntnis der Zusammensetzung der zufließenden Monomermischung, der Zusammensetzung des Copolymers und des Gewichtsumsatzes notwendig. Bevor ein Vergleich mit den theoretischen Werten (aus der Copolymerisationsgleichung) durchgeführt wurde, wurden die in Substanz ermittelten S/GMA-Copolymerisationsparameter auf ihre Eignung zur kinetischen Beschreibung der S/GMA-Copolymerisation in PES bzw. Xylol untersucht. Diese Untersuchung erfolgte analog der diskontinuierlichen Untersuchungen in Substanz und ergab eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die Auswertung der kontinuierlichen Copolymerisationsversuche in PES und Xylol ergab, daß die Zusammensetzung im stationären Zustand mit der Copolymerisationsgleichung berechnet werden kann. Lediglich bei hohen GMA-Anteilen wird bei der Copolymerisation in Xylol eine Abweichung beobachtet. Diese läßt sich auf die Diels-Alder Oligomere zurückführen, da deren Zusammensetzung sich nicht über die Copolymerisationsgleichung bestimmen läßt.

Um die Möglichkeiten des Verfahrens zu verdeutlichen, wurde bei den oben genannten Reaktionsbedingungen eine S/GMA/MMA-Terpolymerisation durchgeführt. Bei einem Umsatz von 90 % entstand ein Terpolymer mit einer Molmasse von

$$M_n = 365 \text{ g/mol} \quad \text{bzw.} \quad M_{Peak} = 1413 \text{ g/mol}$$

Von den hergestellten Copolymeren wurden die Glasübergangstemperaturen bestimmt. Erwartungsgemäß wurde eine Abnahme der Glasübergangstemperatur mit dem GMA-Anteil beobachtet. Die Glasübergangstemperaturen der in PES hergestellten Copolymere liegen je nach PES Anteil und Zusammensetzung im Bereich von 10 °C –38 °C. Die in Xylol hergestellten Copolymere besitzen dagegen einen deutlicheren höheren Glasübergang (34 °C-64 °C).

Abkürzungsverzeichnis

AN	Acrylnitril		teil im Copolymer
t-BPO	tert-Butylperoxid	G_x	Moment der Radikalverteilung (PKRCM)
CSTR	kontinuierlicher Rührkessel		
$^{13}\text{C-NMR}$	Kohlenstoffkernresonanzspektroskopie	Gew.-%	Gewichtsprozente
D	Dispersionsindex	GMA	Glycidylmethacrylat
DA	Diels-Alder Dimere	GPC	Gelpermeationschromatographie
DA_1	Diels-Alder Dimere aus zwei Styrolmolekülen	H_x	Moment der Polymerverteilung (PKRCM)
DA_2	Diels-Alder Dimere aus einem S-molekül und GMA-molekül	IR	Infrarot
E_{xy}	Aktivierungsenergie	M	Drehmoment
EA	Elementaranalyse	k_{d1}, k_{d2}	Bildungsgeschwindigkeitskonstante der DA-Dimere
$Fl_{norm.}$	normierte Fläche einer IR-Bande	k_{d-1}, k_{d-2}	Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls der DA-Dimere
F_x	Stoffmengenanteil an Monomer	$k_{s11}, k_{s12}, k_{s21}, k_{s22}$	Geschwindigkeitskonstante der Radikalbildung aus DA-Dimeren
$f_{x,stat.}$	Stoffmengenanteil an Monomer im stationären Zustand des CSTR	k_{i1}, k_{i2}	Startgeschwindigkeitskonstante
F_x	Stoffmengenanteil im Copolymer	k_{pxy}	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante
$F_{x,inst.}$	momentaner Stoffmengenanteil im Copolymer	k_{fxy}	Übertragungsgeschwindigkeitskonstante
$F_{x,cum.}$	kumulativer Stoffmengenanteil im Copolymer	k_{te}, k_{td}	Abbruchgeschwindigkeitskonstanten
$F_{x,cum.exp.}$	experimentell bestimmter kumulativer Stoffmengenanteil	$\overline{k_p}$	Pseudo-kinetische Wachstumsgeschwindigkeitskonstante

$\overline{k_t}$	Pseudo-kinetische Abbruchgeschwindigkeitskonstante	r_x	Copolymerisationsparameter
$\overline{k_{fm}}$	Pseudo-kinetische Übertragungsgeschwindigkeitskonstante	r_I	Geschwindigkeit der thermischen Initiierung
k_I, k_{II}, k_{III}	Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Startschritts	r_p	Geschwindigkeit der Polymerisation
$\bullet m_{x,y}$	Ein- oder Austrittsmassenstrom	S	Styrol
M_I	S-Monomermolekül	T	Temperatur
M_2	GMA-Monomermolekül	Tg	Glasübergangstemperatur
M_n	Zahlenmittel der Molmassenverteilung	t_R	Reaktionszeit
M_w	Gewichtsmittel der Molmassenverteilung	V	Volumen
MG_x	Molmasse der Monomere	$W(\log M)$	Massenanteil der Polymeren mit der Molmasse M
MIG	<u>M</u> ehrstu <u>f</u> en- <u>I</u> mpuls- <u>G</u> egenstromrührer	W_i	Gewichtsanteil
MMA	Methylmethacrylat	X	molarer Umsatz
$\bullet n_{x,y}$	Ein- oder Austrittsmolenstrom	X_w	Gewichtsumsatz
PKRCM	<u>P</u> seudo <u>K</u> inetic <u>R</u> ate <u>K</u> onstant <u>M</u> ethode	Y_x	Moment der Radikalverteilung für $R'_{1,i}$
PLP	Pulse Laser Polymerization	η	Parameter Kelen-Tüdös
P_r, P_s, P_{r+s}	Polymermoleküle		Methode
Q	Moment der Radikalverteilung für $R'_{2,i}$	φ_i	Polymerradikalmolenbrüche
R	allgemeine Gaskonstante	ρ	Dichte
R'	aus DA-Dimeren gebildetes Radikal	τ	Verweilzeit
$R'_{1,i}, R'_{2,i}$	primäres Radikal	ψ_i	Moment der Copolymer-Verteilung
$R'_{r,i}$	Polymerradikal	ζ	Parameter Kelen-Tüdös
			Methode

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Abkürzungsverzeichnis	IV
1 Einleitung	1
2 Zielsetzung	3
3 Thermische Polymerisation	5
3.1 Thermische Polymerisation von Styrol.....	5
3.2 Thermische Copolymerisation von Styrol	6
4 Reaktionsmodell der thermischen Copolymerisation von S mit GMA	9
4.1 Reaktionsmechanismus.....	9
4.2 Modellierung der thermischen Copolymerisation	11
4.2.1 Kinetik der thermischen Initiierung	11
4.2.2 Reaktorbilanzierung	12
4.3 Die PKRCM-Methode nach HAMIELEC.....	16
5 Stand der Forschung	21
5.1 Radikalische Polymerisation	21
5.2 Kinetik der radikalischen Polymerisation von Styrol	22
5.3 Kinetik der radikalischen Polymerisation von GMA	24
5.4 Kinetik der radikalischen Copolymerisation von S mit GMA.....	24
5.5 Zusammenfassung der Literaturrecherche	25
6Untersuchungen zur Anfangskinetik der thermischen Copolymerisation von S mit GMA	27
6.1 Einleitung	27
6.2 Geschwindigkeitskonstanten k_I , k_{II} und k_{III} des thermischen Startschrittes	28
6.2.1 Grundlagen.....	28
6.2.2 Experimentelle Durchführung.....	29
6.2.3 Ergebnisse	30
6.3 Bestimmung der Copolymerisationsparameter r_i	32

6.3.1	Grundlagen.....	32
6.3.2	Ergebnisse.....	33
6.4	Zusammenfassung	38
7	Untersuchungen zur Hochumsatzkinetik.....	39
7.1	Vorbetrachtung zur Hochumsatzkinetik	39
7.2	Grundlagen	39
7.3	Experimentelle Durchführung.....	40
7.4	S/GMA-Copolymerisation in Substanz	41
7.4.1	Ergebnisse und Auswertung zum Temperatureinfluß.....	41
7.4.2	Ergebnisse und Auswertung zur Zusammensetzungsabhängigkeit	44
7.5	S/GMA-Copolymerisation in PES.....	46
7.5.1	Vorbetrachtungen zur Copolymerisation in PES	46
7.5.2	Ergebnisse und Auswertung zur S/GMA-Copolymerisation in PES	47
7.6	Einfluß von Diffusionseffekten auf die Copolymerisation	48
7.7	Zusammenfassung	50
8	Planung und Bau einer Kleintechnikumsanlage.....	52
8.1	Vorbetrachtungen zur Konzeption der Kleintechnikumsanlage	52
8.2	Anforderungen an die Technikumsanlage	53
8.2.1	Konstantes Reaktionsvolumen.....	54
8.2.2	Abbruch der Polymerisation	57
8.2.3	Aufbau und Funktionsweise der aufgebauten Technikumsanlage.....	58
9	Versuche in der kontinuierlichen Technikumsanlage -CSTR-.....	62
9.1	Thermische S/GMA-Copolymerisationen in Substanz bei 230 °C	62
9.2	Thermische S/GMA-Copolymerisationen in PES bei 230 °C	63
9.2.1	Versuch Nr. 2	63
9.2.2	Versuch Nr. 3	65
9.2.3	Versuch Nr. 4	66
9.2.4	Versuch Nr. 5	66
9.3	Neue Anlage zur kontinuierlichen thermischen Polymerisation.....	68
9.3.1	Aufbau und Funktionsweise der Kleintechnikumsanlage	68
9.3.2	Versuch Nr. 6.....	69

9.4	Thermische S/GMA-Copolymerisationen in Xylol bei 230 °C	70
9.4.1	Durchführung und Ergebnisse	70
9.4.2	Auswertung	71
9.5	Untersuchungen zur Vernetzungsreaktion von Poly-S-ran-GMA mit PES.....	73
9.5.1	Vorbetrachtungen.....	73
9.5.2	Versuchsplanung	74
9.5.3	Experimentelle Durchführung.....	75
9.5.4	Ergebnisse der Vernetzungsversuche bei 230 °C.....	75
9.5.5	Auswertung der Vernetzungsversuche bei 230 °C.....	76
9.5.6	Ergebnisse der Vernetzungsversuche bei 190 °C.....	78
9.5.7	Auswertung der Vernetzungsversuche bei 190 °C.....	78
9.5.8	Schlußfolgerungen.....	79
9.6	S/GMA-Copolymerisationen in Xylol bei 190 °C	80
9.6.1	Experimentelle Durchführung und Ergebnisse	80
9.6.2	Auswertung	81
9.7	S/GMA-Copolymerisationen in PES bei 190 °C.....	82
9.7.1	Experimentelle Durchführung und Ergebnisse	82
9.7.2	Auswertung	82
9.8	Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	84
10	Auswertung der kontinuierlichen Copolymerisationsversuche.....	86
10.1	Vorbetrachtungen und Grundlagen.....	86
10.2	S/GMA-Copolymerisationen in PES	87
10.3	S/GMA-Copolymerisationen in Xylol.....	89
10.3.1	Vorbetrachtungen.....	89
10.3.2	Experimentelle Durchführung der diskontinuierlichen Versuche.....	90
10.3.3	Ergebnisse der diskontinuierlichen Versuche.....	90
10.3.4	Auswertung der kontinuierlichen Copolymerisationen in Xylol	93
10.4	Schlußfolgerungen.....	95
11	Terpolymerisation von S/GMA/MMA im CSTR.....	96
11.1	Vorbetrachtungen und Auswahl des dritten Monomers	96
11.2	Kontinuierliche Terpolymerisation von S/GMA/MMA	99
11.2.1	Experimentelle Durchführung.....	99

11.2.2 Ergebnisse	99
11.3 Auswertung und Schlußfolgerungen	99
12 Glasübergangstemperaturen der dargestellten Copolymere.....	101
13 Ausblick und Zusammenfassung.....	104
14 Anhang	106
14.1 Chemikalien.....	106
14.2 Analytik.....	106
14.3 Bestimmung der Zusammensetzung.....	107
14.3.1 Zusammensetzung der S/GMA-Copolymere.....	107
14.3.2 Zusammensetzung des S/GMA/MMA-Terpolymers	108
15 Literatur	111

1 Einleitung

Bis in die siebziger Jahre wurde die Lackentwicklung durch technologische Fortschritte bestimmt, z.B. durch neue Lackrohstoffe, welche die Verarbeitung der Lacke erleichterten und das Qualitätsniveau der Beschichtung steigerten. Bedingt durch Preissteigerungen, Rohstoff- und Energieverteuerungen, sowie die verschärfte Gesetzgebung fand zwangsläufig ein Umdenkprozeß statt. Energiesparende und die Umwelt weniger belastende Produkte mußten entwickelt werden, bei gleichem, wenn nicht verbessertem Qualitätsstandard^[1, 2]. Gleichzeitig ist die Lackindustrie heute mehr denn je bestrebt, Produktionsprozesse einzuführen, welche die in die Umwelt gelangenden Rest- und Abfallstoffe hinsichtlich Menge und Gefährdung minimieren und Rohstoffe und Energie optimal nutzen.

Diese Umstände forderten die Entwicklung weniger toxischer sowie schadstoff- und emissionsarmer Lackiermaterialien und -verfahren. Dieses bedeutete, durch Lösungsmittelreduktion bzw. durch den völligen Austausch dieser Stoffe, die Entwicklung von Lackierformulierungen, deren Gefahrenpotential möglichst niedrig liegt. Damit ist die Entwicklung eindeutig auf festkörperreiche und wasserverdünnbare Systeme festgelegt. Zu diesen Neuentwicklungen, die Einzug in die industrielle Lackierung gefunden haben, zählen die festkörperreichen Lacke (high-solids 40-60% Festkörperanteil), die Wasserlacke und die Pulverlacke.

Aus applikationstechnischen Gründen müssen diese „emissionsarmen“ Lacke eine niedrige Viskosität aufweisen. Bedingt durch das fehlende Lösungsmittel bzw. den verminderten Lösungsmittelanteil, muß der steigenden Viskosität des Lackes mit einer Abnahme der Molmasse des Bindemittels entgegengetreten werden. Um gleichzeitig die mechanischen und physikalischen Eigenschaften herkömmlicher Lackbindemittel zu erreichen, müssen die einzelnen niedrigmolekularen Polymermoleküle in einem vernetzenden Reaktionsschritt die harte schützende Schicht bilden^[3]. Folglich sind diese Lacke aus relativ niedrigmolekularen Bindemitteln (Polymere) mit funktionellen Gruppen, z.B. Epoxid-, Amino- Carboxy- und Hydroxidgruppen aufgebaut.

Niedermolekulare Styrol-Glycidylmethacrylat Copolymere eignen sich für den Einsatz als Lackbindemittel. Durch Copolymerisation weiterer Monomere lassen sich Copolymere mit

ganz speziellen Eigenschaften herstellen. So kann z.B. durch den Einbau von weichen (z.B. Butylacrylat) bzw. harten (z.B. Methylmethacrylat) Comonomeren eine innere Weich- bzw. Hartmachung erzielt werden, durch den Einbau von Benzylmethacrylat die Hydrophobizität erhöht werden, oder durch den Einbau verbrückter Methacrylate (z.B. Isobornylmethacrylat) die Glas temperatur erhöht werden, ohne einen gleichzeitigen Anstieg der Viskosität der Polymer schmelze zu bewirken^[4]. Viele Eigenschaften von Copolymeren sind neben der Copolymer zusammensetzung auch von der Molmasse abhängig. Durch den Einbau definierter Anteile der einzelnen Monomeren und durch die mittlere Molmasse bzw. Molmassenverteilung der Copolymeren, lassen sich die mechanischen und thermischen Eigenschaften gezielt beeinflussen, so daß "maßgeschneiderte" Copolymere zugänglich sind. Grundlage für die Darstellung maßgeschneiderter Copolymere ist die quantitative Kenntnis der Kinetik der Copolymerisation. Kann die Copolymerisation simuliert und modelliert werden, so können die optimalen Reaktionsbedingungen zur Darstellung der maßgeschneiderten Copolymere ermittelt werden.

Eine große Anzahl von Polymeren auf Basis vinyli scher Monomere wird durch radikalische Polymerisation hergestellt. Dies resultiert aus den Tatsachen, daß viele vinyli sche Monomere in einem breiten Temperaturbereich polymerisierbar sind und gebräuchliche Reaktoren eingesetzt werden können. Lange bekannt ist auch, daß die Molmassen der Polymere von dem eingesetzten Reaktor, z.B. diskontinuierlicher Rührkessel, Rohrreaktor, kontinuierlicher Rührkessel, Kaskade usw., oder von der eingestellten Polymerisationsmethode (Masse, Lösung, Suspension, Emulsion) abhängig sind^[5-12]. Hamielec et. al.^[13, 14] und Yao et. al.^[15] zeigten, daß niedermolekulare Styrol-Acrylat Copolymere bzw. Styrol-Maleinsäureanhydrid Copolymere über eine kontinuierliche radikalische Copolymerisation in Substanz bei hohen Reaktionstemperaturen zugänglich sind. Aufgrund der hohen Reaktionstemperatur konnte auf den Einsatz eines Reglers oder eines Initiators zur Erzielung der niedrigen Molmassen verzichtet werden. Durch den Wegfall dieser beiden wichtigen Kontrollmöglichkeiten ist der reaktionstechnischen Steuerung der thermischen Copolymerisation eine besonders wichtige Rolle beizumessen. Grundlage einer reaktionstechnischen Steuerung ist das Vorhandensein eines detaillierten Reaktionsmodells, das die Vorhersage wichtiger Versuchsparameter wie Umsatz der einzelnen Monomere, Molmasse und Verweilzeit erlaubt. Dadurch ist man in der Lage, Copolymere mit einem ganz bestimmten Eigenschaftsprofil herzustellen.

1 Einleitung..... 1

2 Zielsetzung

Die Zielsetzung dieser Arbeit bestand in der Fortentwicklung des in der Diplomarbeit^[16] entwickelten Verfahrens zur gezielten Herstellung von niedermolekularen Styrol-Glycidylmethacrylat Copolymeren. Als Zielgröße wurde eine Molmasse von 2000 g/mol angesehen. Im Vorfeld der Arbeit war eine Literaturrecherche zur thermischen Copolymerisation von Styrol und Glycidylmethacrylat notwendig. Das Ziel war dabei, die Verfügbarkeit kinetischer Daten bei hohen Reaktionstemperaturen zu ermitteln und gleichzeitig Informationen zum Reaktionsmodell der thermischen Copolymerisation einzuholen. Waren Geschwindigkeitskonstanten unbekannt, so sollten Batch-Versuche zur Bestimmung der Kinetik der thermischen Polymerisation durchgeführt werden.

Im Gegensatz zu den bisherigen Arbeiten zur kontinuierlichen thermischen Copolymerisation, in denen die Darstellung von S-Acrylat Copolymeren beschrieben wird, sollte in dieser Arbeit ein S-Methacrylat Copolymer hergestellt werden. S-Methacrylat Copolymere besitzen eine höhere Viskosität als ihre homologen S-Acrylate. Weil diese Eigenschaft, wegen des bei hohen Viskositäten auftretenden Geleffektes, ein Durchgehen des Reaktors verursachen kann, sollte ebenfalls in den Batch-Versuchen geklärt werden, in welchem Maße ein Geleffekt zu erwarten war. Um ein Durchgehen der Polymerisation aufgrund eines möglichen ausgeprägten Geleffektes zu verhindern, sollten eventuell Copolymerisationen in Anwesenheit eines Polyesters durchgeführt werden. Die spätere Anwendung als Lack sollte die Grundlage der Auswahl bilden, da der Polyester vom S-GMA Copolymer im vertretbaren Aufwand nicht mehr abgetrennt werden kann.

Ein weiterer zentraler Punkt der Arbeit war die Planung und der Aufbau einer Kleintechnikumsanlage zur Durchführung der thermischen Copolymerisation von S und GMA bei hohen Reaktionstemperaturen in einem CSTR. Die Auswahl der Reaktionsbedingungen Temperatur, Verweilzeit und Zusammensetzung der Reaktionslösung, sollte dabei mit Hilfe der Erkenntnisse aus den Batch-Vorversuchen erfolgen.

In der für die thermische Copolymerisation aufgebauten Anlage, sollten S-GMA Copolymere unterschiedlicher Zusammensetzung und unterschiedlicher Molmassen hergestellt werden. Ferner sollten durch Erweiterung des Reaktionssystems auf drei Monomere Terpolymere dargestellt werden. Eine für den Einsatz als Pulverlack in Frage kommende Rezeptur ist unten angegeben:

Statistisches Copolymer:	S-GMA-(Methacrylat oder Acrylat)
Zusammensetzung:	S: 10-20 Gew.-%, GMA: Epoxidäq. 300-600, entspricht 24-47 Gew.-% Polyester PES: 20-30 Gew.-%
Molmasse:	$M_n \gg 2000$ g/mol
Molmassenverteilung:	$1,5 < D < 2$
Glasübergangstemperatur	$50 \text{ °C} < T_g < 60 \text{ °C}$

2 Zielsetzung..... 3

3 Thermische Polymerisation

Unter thermischer Polymerisation versteht man die nur durch Einwirken von thermischer Energie ausgelöste Polymerisation von Monomeren. Styrol gehört mit einigen seiner Derivate zu den wenigen Vinyl-Monomeren, die eine schnelle thermische Polymerisation eingehen können^[17, 18].

3.1 Thermische Polymerisation von Styrol

Nach einem von MAYO^[19] aufgestellten Reaktionsschema besteht der Startschritt der thermischen Styrolpolymerisation aus der Bildung eines Diels-Alder-Dimers *DA* aus zwei Styrolmonomeren. Das gebildete instabile Diels-Alder-Dimer geht weitere Reaktionen unter Bildung cyclischer Dimere (1-Phenyltetralin), Trimere (1-Phenyl-4-(1-phenylethyl)tetralin) oder von Radikalen (Abb. 4.1) ein. Die gebildeten Radikale starten schließlich eine Polymerisation. Diese Reaktionen sind auf die Reaktivität des doppelt allylischen, tertiären Wasserstoffatoms im Diels-Alder-Dimeren zurückzuführen. In einer weiteren Nebenreaktion wird aus der Reaktion zweier Styrolmoleküle cis- bzw. trans-Diphenylcyclobutan gebildet. Bedingt durch diesen Mechanismus, sind in thermisch hergestellten Polymeren stets niedermolekulare Oligomere enthalten.

In umfangreichen Arbeiten zur Kinetik der thermischen Polymerisation von Styrol über einen weiten Temperaturbereich (100-240 °C) wurde gezeigt, daß Kettenübertragungsreaktionen zu den Diels-Alder Dimeren eine wichtige Rolle spielen^[17]. Laut KOSTANSKI et. al.^[13] besitzen *DA*-Dimere eine ungewöhnlich hohe Übertragungskonstante (ca. 100 bei 80 °C), die somit größer ist als die der Mercaptane^[20] (ca. 15 bei 60 °C). Diese hohe Übertragungskonstante ist auf das schwach gebundene, doppelt allylische tertiäre Wasserstoffatom zurückzuführen. Die *DA*-Dimere ermöglichen somit nicht nur die Polymerisation, sie kontrollieren auch die Molmasse der entstehenden Polymeren.

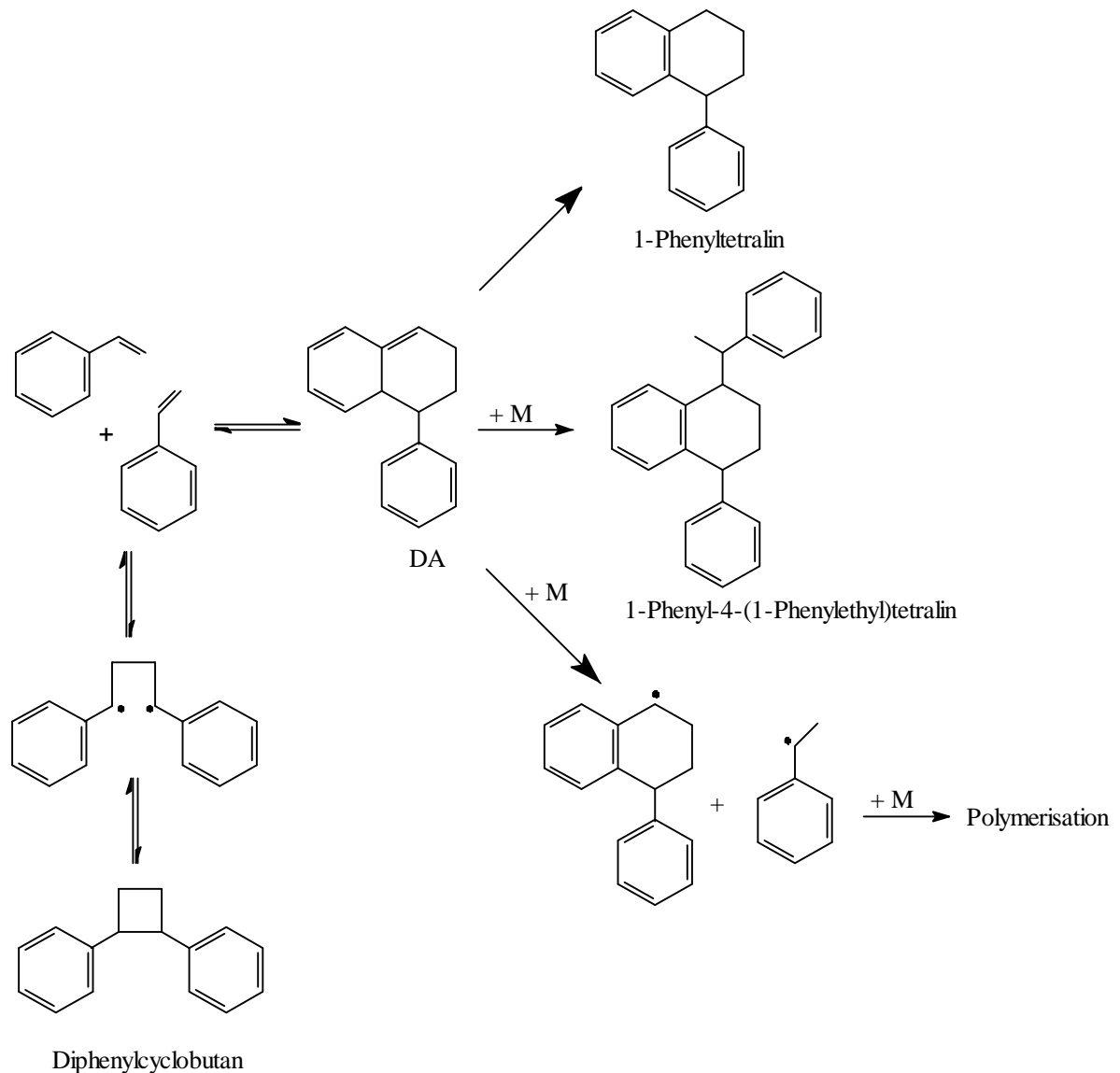


Abbildung 4.1 Mechanismus der thermischen Polymerisation von Styrol nach MAYO^[19]

3.2 Thermische Copolymerisation von Styrol

Die Fähigkeit von Styrol, bei erhöhten Temperaturen in Abwesenheit von Initiatoren thermisch eine radikalische Polymerisation auszulösen, kann auch zur Copolymerisation mit anderen Monomeren ausgenutzt werden^[14-16, 21]. Während die thermische Homopolymerisation recht gut untersucht worden ist und sogar technische Anwendung zur Darstellung von Polystyrol findet, ist die thermische Copolymerisation von Styrol mit verschiedenen Vinylmonomeren erst in den letzten Jahren untersucht worden.

Die thermische Copolymerisation von Styrol mit einem weiteren Vinylmonomer sollte nach demselben Mechanismus wie die thermische Homopolymerisation von Styrol ablaufen. Bezüglich der Teilnahme des zweiten Comonomers an dem thermischen Startschritt können drei verschiedene Möglichkeiten in Betracht gezogen werden:

- das Comonomer kann selber eine thermische Polymerisation eingehen^[22] (Styrol Derivate)
- das Comonomer ist dienophil und kann zusammen mit Styrol *DA*-Dimere bilden (Vinylverbindungen mit elektronenziehenden Gruppen: AN, Acryl- und (Meth)acrylsäure sowie ihre Ester^[13-16, 23])
- das Comonomer nimmt nicht am thermischen Startschritt teil (Vinylacetat).

Ist das Comonomer ein Styrol-Derivat (z.B. α -Methylstyrol), so könnte dieses Monomer mit sich selber bzw. mit Styrol über ein „gemischtes“ *DA*-Dimer eine thermische Polymerisation einleiten. In diesem Falle entstehen drei verschiedene *DA*-Dimere, die anschließend die thermische Polymerisation starten. Ein derartiges System wurde bei der Copolymerisation von Styrol mit α -Methylstyrol beobachtet^[22].

Im zweiten Fall reagieren dienophile Vinylverbindungen mit dem Styrol, wobei zwei verschiedene *DA*-Dimere aus zwei Styrol- bzw. einem Styrol und einem Comonomermolekül entstehen können. Untersuchungen von KIRCHNER und SCHLAPKOHL zur thermischen Copolymerisation von Styrol und Acrylnitril zeigten, daß die Copolymerisation hauptsächlich durch eine Diels-Alder-Reaktion eines Styrol- mit einem Acrylnitrilmolekül eingeleitet wird^[24]. Analoge Ergebnisse fanden KOSTANSKI und HAMIELEC bei der thermischen Copolymerisation von Styrol und Butylacrylat^[13]. Dieses Verhalten ist mit der stärkeren Dienophilie von Acrylsäurederivaten zu erklären, d.h. die Geschwindigkeit der *DA*-Reaktion zwischen einem Styrol- und einem Acrylsäurederivat ist höher als die *DA*-Reaktion zwischen zwei Styrolmolekülen. Durch die höhere *DA*-Bildungsgeschwindigkeit werden höhere Umsätze erzielt und gleichzeitig besitzen die so hergestellten Polymere eine niedrigere Molmasse.

Besitzt das Comonomer keine Dienophilie, so nimmt es an dem Startschritt nicht teil. Die thermische Copolymerisation wird durch die *DA*-Reaktion zweier Styrolmoleküle initiiert.

Für eine technische Anwendung zur Darstellung von niedermolekularen Copolymeren mittels der thermischen Copolymerisation ist insbesondere die Copolymerisation von Styrol mit einem dienophilen Monomer von Interesse. Dieses läßt sich wie folgt begründen:

- durch die höhere Konzentration an *DA*-Dimeren werden höhere Umsätze erzielt
- die Copolymere besitzen niedrige Molmassen
- bei gegebenem Umsatz ist Arbeiten bei tieferen Reaktionstemperaturen möglich
- durch die Variation des Restes bei Acryl- und Methacrylsäurederivaten lassen sich eine Vielzahl von Copolymeren herstellen

Aus den oben genannten Gründen ist das Interesse an der thermischen Copolymerisation von S mit GMA verständlich.

3	Thermische Polymerisation.....	5
3.1	Thermische Polymerisation von Styrol.....	5
3.2	Thermische Copolymerisation von Styrol	6

4 Reaktionsmodell der thermischen Copolymerisation von S mit GMA

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Copolymeren sind abhängig von der Copolymerzusammensetzung und von der Molmasse. Durch den Einbau definierter Anteile an einzelnen Monomeren und durch den Polymerisationsgrad lassen sich die Polymereigenschaften gezielt beeinflussen, so daß "maßgeschneiderte" Copolymere zugänglich sind. Grundlage für die Darstellung maßgeschneiderter Copolymere ist die Kenntnis der Kinetik der Copolymerisation. Kann die Copolymerisation simuliert und modelliert werden, so können die optimalen Reaktionsbedingungen zur Darstellung der maßgeschneiderten Copolymere ermittelt werden.

In diesem Abschnitt wird die Kinetik der thermischen Copolymerisation von Styrol mit Glycidylmethacrylat behandelt. Nach Aufstellung des Reaktionsmechanismus und nach Formulierung der Geschwindigkeitsgesetze sollen die einzelnen Reaktionsteilnehmer bilanziert werden. Die resultierenden Differentialgleichungen werden für die Bestimmung des Zeit-Umsatz Verlaufes und der Molmasse benötigt.

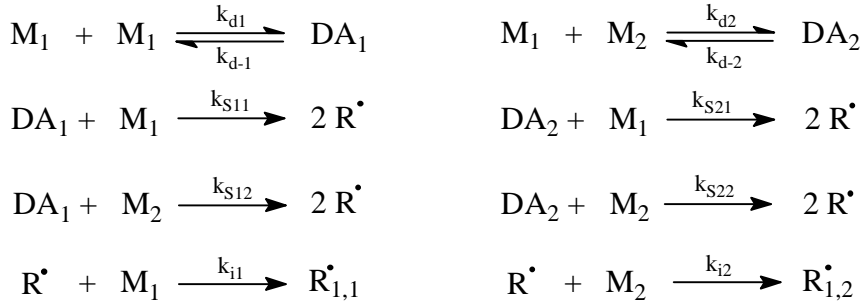
4.1 Reaktionsmechanismus

Der Startschritt der thermischen Styrolpolymerisation ist die Bildung eines Diels-Alder-Dimers DA_1 aus zwei Styrolmonomeren M_1 . Das Diels-Alder-Dimer überträgt anschließend ein Wasserstoffatom auf ein Monomermolekül, wobei zwei Radikale entstehen. Die Triebkraft dieser Reaktion stellt die Rearomatisierung des Benzolrings dar. Die so gebildeten Radikale können nun mit einem weiteren Monomermolekül reagieren und somit die radikalische Polymerisation starten^[19, 25, 26].

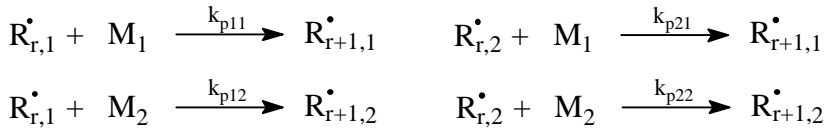
Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, nimmt das Glycidylmethacrylat aufgrund seiner Dienophilie am thermischen Startschritt teil. Das aus einem Styrol- und einem Glycidylmethacrylatmolekül gebildete DA-Adukt DA_2 kann ebenfalls eine Polymerisation initiieren.

Der Reaktionsmechanismus der thermischen Copolymerisation von Styrol (M_1) mit Glycidylmethacrylat (M_2) besteht aus folgenden Reaktionsschritten:

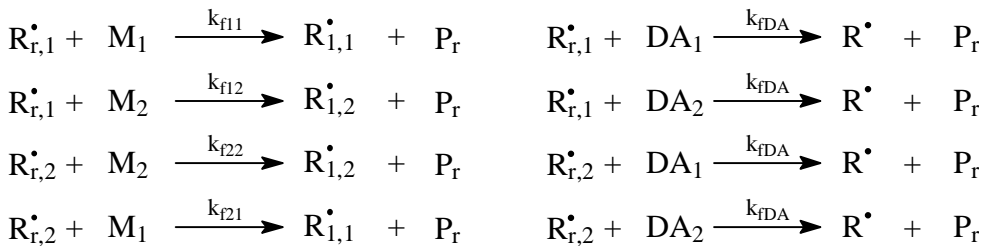
Thermischer Start:



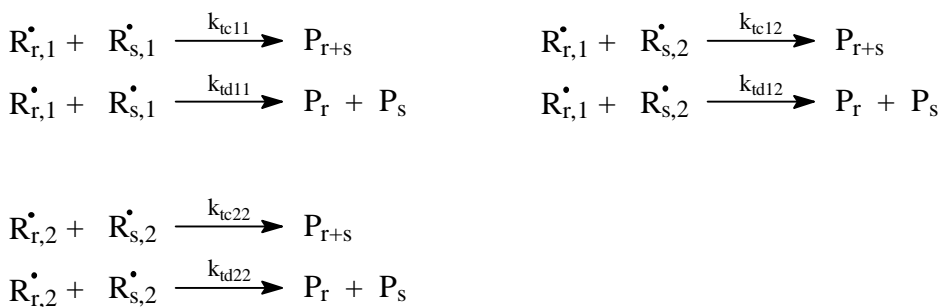
Wachstum:



Übertragung:



Abbruch¹:



¹ r und s geben die Kettenlänge an

4.2 Modellierung der thermischen Copolymerisation

4.2.1 Kinetik der thermischen Initiierung

Wie schon erwähnt, werden beim thermischen Startschritt aus zwei Styrolmolekülen bzw. einem Styrol- und einem Glycidylmethacrylatmolekül zwei verschiedene Diels-Alder Dimere DA_1 und DA_2 gebildet. Diese instabilen Verbindungen übertragen einem weiteren Monomermolekül, M_1 oder M_2 , ein Wasserstoffatom, wobei zwei Radikale gebildet werden. Die so entstandenen Radikale starten anschließend die radikalische Polymerisation. Die Geschwindigkeitsausdrücke für die Konzentrationen der beiden DA-Dimeren lauten:

$$\frac{dDA_1}{dt} = k_{d1} \cdot M_1^2 - k_{d-1} \cdot DA_1 - k_{s11} DA_1 \cdot M_1 - k_{s12} DA_1 \cdot M_2 - k_{fDA} R_{r,i}^{\bullet} \cdot DA_1 \quad (4.1)$$

$$\frac{dDA_2}{dt} = k_{d2} \cdot M_1 \cdot M_2 - k_{d-2} \cdot DA_2 - k_{s21} DA_2 \cdot M_1 - k_{s22} DA_2 \cdot M_2 - k_{fDA} \cdot R_{r,i}^{\bullet} \cdot DA_2 \quad (4.2)$$

Unter Annahme des Pseudostationaritätszustandes für die beiden Intermediate DA_1 und DA_2 ergeben sich folgende Ausdrücke:

$$DA_1 = \frac{k_{d1} \cdot M_1^2}{k_{d-1} + k_{s11} \cdot M_1 + k_{s12} \cdot M_2 + k_{fDA} \cdot R_{r,i}^{\bullet}} \quad (4.3)$$

$$DA_2 = \frac{k_{d2} \cdot M_1 \cdot M_2}{k_{d-2} + k_{s21} \cdot M_1 + k_{s22} \cdot M_2 + k_{fDA} \cdot R_{r,i}^{\bullet}} \quad (4.4)$$

Nimmt man ferner an, daß $k_{d-1} \gg k_{s11} \cdot M_1 + k_{s12} \cdot M_2 + k_{fDA} \cdot R_{r,i}^{\bullet}$ bzw. $k_{d-2} \gg k_{s21} \cdot M_1 + k_{s22} \cdot M_2 + k_{fDA} \cdot R_{r,i}^{\bullet}$ ist ^[17, 18, 22], so ergibt sich für die Radikalbildungsgeschwindigkeit folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$r_I = \frac{dR^*}{dt} = 2 \cdot \left[\frac{k_{d1} \cdot k_{S11}}{k_{d-1}} \cdot M_1^3 + \frac{k_{d1} \cdot k_{S12}}{k_{d-1}} \cdot M_1^2 \cdot M_2 + \frac{k_{d2} \cdot k_{S21}}{k_{d-2}} \cdot M_1^2 \cdot M_2 + \frac{k_{d2} \cdot k_{S22}}{k_{d-2}} \cdot M_1 \cdot M_2^2 \right] \quad (4.5)$$

Diese Formel kann vereinfacht werden zu:

$$r_I = \frac{dR^*}{dt} = k_I \cdot M_1^3 + k_{II} \cdot M_1^2 \cdot M_2 + k_{III} \cdot M_1 \cdot M_2^2 \quad (4.6)$$

mit: $k_I = 2 \cdot k_{d1} \cdot k_{S11} / k_{d-1}$;

$$k_{II} = 2 \cdot (k_{d1} \cdot k_{S12} / k_{d-1} + k_{d2} \cdot k_{S21} / k_{d-2});$$

$$k_{III} = 2 \cdot k_{d2} \cdot k_{S22} / k_{d-2}$$

Werden die einzelnen Monomerkonzentrationen M_i aus Gleichung (4.6) durch die Molenbrüche f_i ersetzt, so erhält man folgenden Ausdruck^[22, 23]

$$r_I = \frac{dR^*}{dt} = (k_I \cdot f_1^3 + k_{II} \cdot f_1^2 \cdot f_2 + k_{III} \cdot f_1 \cdot f_2^2) \cdot M^3 = k_{I\Sigma}(f_i, T) \cdot M^3 \quad (4.7)$$

wobei $M = \sum_{i=1}^2 M_i$ ist. Aus Gleichung (4.7) ist zu erkennen, daß die Radikalbildungsgeschwindigkeit dritter Ordnung von der Summe der Monomerkonzentrationen abhängt. Mit steigendem Umsatz erwartet man also eine starke Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit.

4.2.2 Reaktorbilanzierung

Aufgrund des in Abschnitt 3.1 vorgestellten Reaktionsmechanismus und aufgrund der in Abschnitt 3.2 gemachten Überlegungen können für einen diskontinuierlichen Reaktor folgende Massenbilanzen aufgestellt werden:

A. Monomerbilanz

$$r_{M_1} = \frac{dM_1}{dt} = -k_{p11} \cdot M_1 \cdot R_{r,1}^\bullet - k_{p21} \cdot M_1 \cdot R_{r,2}^\bullet - k_{f11} \cdot M_1 \cdot R_{r,1}^\bullet - k_{f21} \cdot M_1 \cdot R_{r,2}^\bullet - r_I \quad (4.8)$$

$$r_{M_2} = \frac{dM_2}{dt} = -k_{p22} \cdot M_2 \cdot R_{r,2}^\bullet - k_{p12} \cdot M_2 \cdot R_{r,1}^\bullet - k_{f22} \cdot M_2 \cdot R_{r,2}^\bullet - k_{f12} \cdot M_2 \cdot R_{r,1}^\bullet - r_I \quad (4.9)$$

B. Radikalbilanz

$$r_{R_{r,1}^\bullet} = \frac{dR_{r,1}^\bullet}{dt} = k_{p21} \cdot M_1 \cdot R_{r,2}^\bullet - k_{p12} \cdot M_2 \cdot R_{r,1}^\bullet + k_{f21} \cdot M_1 \cdot R_{r,2}^\bullet - k_{f12} \cdot M_2 \cdot R_{r,1}^\bullet \quad (4.10)$$

$$r_{R_{r,2}^\bullet} = \frac{dR_{r,2}^\bullet}{dt} = k_{p12} \cdot M_2 \cdot R_{r,1}^\bullet - k_{p21} \cdot M_1 \cdot R_{r,2}^\bullet + k_{f12} \cdot M_2 \cdot R_{r,1}^\bullet - k_{f21} \cdot M_1 \cdot R_{r,2}^\bullet \quad (4.11)$$

C. Bilanz des „toten“ Copolymers

$$\begin{aligned} r_{P_r} = \frac{dP_r}{dt} = & 0,5 \cdot k_{tc11} \cdot (R_{r,1}^\bullet)^2 + 0,5 \cdot k_{tc12} \cdot R_{r,1}^\bullet \cdot R_{r,2}^\bullet + 0,5 \cdot k_{tc22} \cdot (R_{r,2}^\bullet)^2 + k_{td11} \cdot (R_{r,1}^\bullet)^2 + \\ & k_{td12} \cdot R_{r,1}^\bullet \cdot R_{r,2}^\bullet + k_{td22} \cdot (R_{r,2}^\bullet)^2 + k_{f11} \cdot M_1 \cdot R_{r,1}^\bullet + k_{f12} \cdot M_2 \cdot R_{r,1}^\bullet \\ & k_{f21} \cdot M_1 \cdot R_{r,2}^\bullet + k_{f22} \cdot M_2 \cdot R_{r,2}^\bullet \end{aligned} \quad (4.12)$$

Die Stoffbilanz des „toten“ Copolymers und die der beiden Radikalsorten können nun für die Aufstellung dreier charakteristischer Gleichungen für das 0., 1. und 2. Moment der jeweiligen Molmassenverteilung benutzt werden. Für die Ableitung der einzelnen Gleichungen sowie auf weitere Einzelheiten sei auf die Literatur verwiesen^[27-29].

Das 0. Moment der Molmassenverteilung der einzelnen Polymerradikale wird durch die Gleichungen (4.13) und (4.14) wiedergegeben:

 D. 0. Moment der Radikalverteilungen (Y für $R_{r,1}^\bullet$, Q für $R_{r,2}^\bullet$)

$$\begin{aligned} r_{Y_0} = \frac{dY_0}{dt} = & -r_I + k_{p21} \cdot M_1 \cdot Y_0 - k_{p12} \cdot M_2 \cdot Y_0 + k_{f21} \cdot M_1 \cdot Y_0 - k_{f12} \cdot M_2 \cdot Y_0 - \\ & k_{tc11} \cdot Y_0^2 - k_{td11} \cdot Y_0^2 + k_{tc12} \cdot Q_0 \cdot Y_0 + k_{td12} \cdot Q_0 \cdot Y_0 \end{aligned} \quad (4.13)$$

$$r_{Q_0} = \frac{dQ_0}{dt} = -r_1 + k_{p12} \cdot M_2 \cdot Q_0 - k_{p21} \cdot M_1 \cdot Q_0 + k_{f12} \cdot M_2 \cdot Q_0 - k_{f21} \cdot M_1 \cdot Q_0 + k_{tc22} \cdot Q_0^2 + k_{td22} \cdot Q_0^2 - k_{tc12} \cdot Q_0 \cdot Y_0 - k_{td12} \cdot Q_0 \cdot Y_0 \quad (4.14)$$

Die Annahme der Pseudostationaritätsbeziehung sowie, daß die Geschwindigkeitskonstanten unabhängig von der Kettenlänge sind, ermöglicht eine analytische (explizite) Lösung für die einzelnen Radikalmomente Y_0 , Q_0 :

$$Q_0 = \mathbf{b} \cdot Y_0 \quad (4.15)$$

mit

$$\mathbf{b} = \frac{(k_{p12} + k_{f12}) \cdot M_2}{(k_{p21} + k_{f21}) \cdot M_1} \quad (4.16)$$

und

$$Y_0 = \left[\frac{r_1}{k_{tc11} + k_{td11} + 2 \cdot \mathbf{b} \cdot (k_{tc12} + k_{td12}) + \mathbf{b}^2 \cdot (k_{tc12} + k_{td12})^2} \right]^{1/2} \quad (4.17)$$

Die Ausdrücke für die drei Momente der Verteilung des Copolymeren werden durch die folgenden drei Gleichungen wiedergegeben:

E. 0. Moment der Copolymerverteilung

$$\frac{dy_0}{dt} = (0,5 \cdot k_{cd11} + k_{td11}) \cdot Y_0^2 + (k_{tc12} + 2k_{td12}) \cdot Y_0 \cdot Q_0 + (0,5 \cdot k_{tc22} + k_{td22}) \cdot Q_0^2 + (k_{f11} \cdot M_1 + k_{f12} \cdot M_2) \cdot Y_0 + (k_{f21} \cdot M_1 + k_{f22} \cdot M_2) \cdot Q_0 \quad (4.18)$$

F. 1. Moment der Copolymerverteilung

$$\frac{dy_1}{dt} = (k_{tc11} + k_{td11}) \cdot Y_0 Y_1 + (k_{tc12} + k_{td12}) \cdot (Y_1 \cdot Q_0 + Y_0 \cdot Q_1) + (k_{tc22} + k_{td22}) \cdot Q_0 \cdot Q_1 + (k_{f11} \cdot M_1 + k_{f12} \cdot M_2) \cdot Y_1 + (k_{f21} \cdot M_1 + k_{f22} \cdot M_2) \cdot Q_1 \quad (4.19)$$

G. 2. Moment der Copolymerverteilung

$$\begin{aligned}
 \frac{dy_2}{dt} = & (k_{ic11} + k_{id11}) \cdot Y_0 Y_1 + k_{ic11} \cdot Y_1^2 + (k_{ic12} + k_{id12}) \cdot (Y_1 \cdot Q_0 + Y_0 \cdot Q_1) + \\
 & (k_{ic22} + k_{id22}) \cdot Q_0 \cdot Q_1 + (k_{ic22} + k_{id22}) \cdot Q_0 \cdot Q_2 + k_{ic22} Q_1^2 + \\
 & (k_{f11} \cdot M_1 + k_{f12} \cdot M_2) \cdot Y_2 + (k_{f21} \cdot M_1 + k_{f22} \cdot M_2) \cdot Q_2
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

Das Zahlenmittel M_n und das Gewichtsmittel M_w der Molmassenverteilung können anschließend nach folgenden Formeln berechnet werden:

$$M_n = \frac{y_1}{y_0} \tag{4.21}$$

$$M_w = \frac{y_2}{y_1} \tag{4.22}$$

Da die meisten Polymere eine höhere Dichte haben als ihre Monomere, sind Polymerisationen stets von einer Abnahme des Reaktionsvolumens begleitet. Dieser Effekt ist insbesondere bei Substanzpolymerisationen sehr ausgeprägt. Aus diesem Grunde muß für die Änderung des Reaktionsvolumens eine weitere Differentialgleichung aufgestellt werden:

$$\frac{dV}{dt} = r_{M_1} \cdot MG_1 \cdot \left(\frac{1}{\rho_I} - \frac{1}{\rho_P} \right) + r_{M_2} \cdot MG_2 \cdot \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_P} \right) \tag{4.23}$$

Um die Abnahme der einzelnen Monomerkonzentrationen bzw. den Umsatz-Zeit-Verlauf sowie die Molmassen (M_n und M_w) des Copolymers zu bestimmen, muß das Differentialgleichungssystem bestehend aus den Differentialgleichungen für die beiden Monomere, Gleichung (4.8) und (4.9), für die Volumenabnahme Gleichung (4.23) und für die drei Momente der Copolymerverteilung Gleichung (4.18), (4.19) und (4.20), gelöst werden. Da keine analytische Lösung des Differentialgleichungssystems möglich ist, muß die Lösung des Differentialgleichungssystems numerisch durchgeführt werden.

Eine Erweiterung der Copolymerisation auf drei (oder mehr) Monomere führt zu einem erheblichen formal-kinetischen und rechnerischen Aufwand. Eine elegante Methode zur Bestimmung

der Molmasse von Copolymeren bietet die Pseudo-Kinetic Rate Constant Methode PKRCM von HAMIELEC und MACGREGOR^[29-36]. Bei dieser Methode werden Copolymerisationen formell als Homopolymerisationen behandelt, wobei durch den Molenbruch gewichtete „pseudo-kinetische“ Geschwindigkeitskonstanten eingesetzt werden. Der Vorteil der PKRCM besteht darin, daß diese Methode ohne weiteres auf Mehrkomponenten-Copolymerisationen erweitert werden kann^[31]. Die Grundzüge dieser Methode werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

4.3 Die PKRCM-Methode nach HAMIELEC

Die Wachstumsgeschwindigkeit einer binären Copolymerisation kann durch folgendes Geschwindigkeitsgesetz beschrieben werden:

$$r_p = k_{p11} \cdot M_1 \cdot R_{r,1}^\bullet + k_{p12} \cdot M_2 \cdot R_{r,1}^\bullet + k_{p21} \cdot M_1 \cdot R_{r,2}^\bullet + k_{p22} \cdot M_2 \cdot R_{r,2}^\bullet \quad (4.24)$$

Führt man die Monomer- und Polymerradikalmolenbrüche

$$f_i = \frac{M_i}{\sum_{i=1}^2 M_i} \quad ; \quad (4.25)$$

$$f_i^\bullet = \frac{R_{r,i}^\bullet}{\sum_{i=1}^2 R_{r,i}^\bullet} \quad (4.26)$$

ein, so kann Gleichung (4.24) zu

$$r_p = \bar{k}_p \cdot M \cdot R^\bullet \quad (4.27)$$

umgeschrieben werden. Darin bedeuten

$$M = \sum_{i=1}^2 M_i \quad (4.28)$$

$$R^\bullet = \sum_{i=1}^2 R_{r,i}^\bullet \quad (4.29)$$

$$\overline{k_p} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 k_{pij} \cdot \mathbf{f}_i \cdot f_j \quad (4.30)$$

Auf ähnliche Weise kann auch die bimolekulare Abbruchreaktion ausgedrückt werden,

$$r_t = \overline{k_t} \cdot [R^\bullet]^2 \quad (4.31)$$

mit

$$\overline{k_t} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 k_{tij} \cdot \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{f}_j \quad (4.32)$$

Mit der Annahme der Pseudo-Stationaritätsbedingung für Polymerradikale kann Gleichung (4.24) wie folgt umgeformt werden:

$$r_p = \overline{k_p} \cdot M \cdot \left(\frac{r_t}{\overline{k_t}} \right)^{1/2} \quad (4.33)$$

Gleichung (4.33) besitzt dieselbe Form wie die für Homopolymerisationen, nur daß M , $\overline{k_p}$, $\overline{k_t}$ durch Gleichung (4.28), (4.30) bzw. (4.32) beschrieben werden. Auf ähnliche Weise kann auch die pseudo-kinetische Geschwindigkeitskonstante für die Kettenübertragungsreaktion zum Monomer hergeleitet werden:

$$\overline{k_{fm}} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 k_{fij} \cdot \mathbf{f}_i \cdot f_j \quad (4.34)$$

Für die Bestimmung der pseudo-kinetischen Geschwindigkeitskonstanten müssen die Radikalmolenbrüche \mathbf{f}_i bestimmt werden. Aus der unter der Annahme der Pseudo-Stationaritätsbedingung für $R_{r,i}^\bullet$, erhaltenen Beziehung

$$k_{p21} \cdot R_{r,2}^{\bullet} \cdot M_1 = k_{p12} \cdot R_{r,1}^{\bullet} \cdot M_2 \quad (4.35)$$

ergeben sich unter Einbeziehung der Gleichung (4.26) folgende Ausdrücke für die Radikalmolenbrüche:

$$f_1^{\bullet} = \frac{k_{p21} \cdot f_1}{k_{p21} \cdot f_1 + k_{p12} \cdot f_2} \quad (4.36)$$

$$f_2^{\bullet} = \frac{k_{p12} \cdot f_2}{k_{p21} \cdot f_1 + k_{p12} \cdot f_2} \quad (4.37)$$

$$f_1^{\bullet} = 1 - f_2^{\bullet} \quad (4.38)$$

Mit diesen Gleichungen, sowie mit den Monomermolenbrüchen f_1 bzw. f_2 können nun alle pseudo-kinetischen Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden. Die Monomermolenbrüche f_1 bzw. f_2 lassen sich über die in Abschnitt 4.2 vorgestellten Differentialgleichungen (4.8), (4.9) und (4.23) bestimmen.

Die Geschwindigkeitsausdrücke für das 0., 1. und 2. Moment der Radikal- und Polymerkettenverteilungen besitzen dieselbe Form wie die einer Homopolymerisation. Der einzige Unterschied besteht darin, daß pseudo-kinetische Geschwindigkeitskonstanten eingesetzt werden.

A. Momente der Radikalverteilung

$$r_{G_0} = \frac{dG_0}{dt} = r_i - \bar{k}_t \cdot G_0^2 \quad (4.39)$$

$$r_{G_1} = \frac{dG_1}{dt} = r_i + \bar{k}_p \cdot M \cdot G_0 - (\bar{k}_{fm} \cdot M + \bar{k}_t \cdot G_0) \cdot G_1 \quad (4.40)$$

$$r_{G_2} = \frac{dG_2}{dt} = r_i + \bar{k}_p \cdot M \cdot (G_0 + 2 \cdot G_1) - \bar{k}_{fm} \cdot M \cdot G_0 - (\bar{k}_{fm} \cdot M + \bar{k}_t \cdot G_0) \cdot G_2 \quad (4.41)$$

B. Momente der Polymerverteilung

$$r_{H_0} = \frac{dH_0}{dt} = \bar{k}_t \cdot G_0^2 + \bar{k}_{fm} \cdot M \cdot G_0 \quad (4.42)$$

$$r_{H_1} = \frac{dH_1}{dt} = (\bar{k}_t \cdot G_0 + \bar{k}_{fm} \cdot M)G_1 \quad (4.43)$$

$$r_{H_2} = \frac{dH_2}{dt} = (\bar{k}_t \cdot G_0 + \bar{k}_{fm} \cdot M)G_2 + \bar{k}_{tc} \cdot G_1^2 \quad (4.44)$$

Die momentanen und kumulierten Molmassen lassen sich anschließend nach folgenden Formeln bestimmen^[29]:

$$M_n(t) = \frac{MG_{av}(t)}{\left(\mathbf{t} + \frac{1}{2} \cdot \mathbf{b}\right)} \quad (4.45)$$

$$M_w(t) = MG_{av}(t) \cdot \frac{(2 \cdot \mathbf{t} + 3 \cdot \mathbf{b})}{(\mathbf{t} + \mathbf{b})^2} \quad (4.46)$$

$$\overline{M}_n(t) = \frac{\int_0^t (r_{G_1} + r_{H_1}) \cdot MG_{av}(t) \cdot V(t) dt}{\int_0^t (r_{G_0} + r_{H_0}) \cdot V(t) dt} = \frac{\int_0^t r_p(t) \cdot MG_{av}(t) \cdot V(t) dt}{\int_0^t \frac{r_p(t) \cdot MG_{av}(t) \cdot V(t)}{M_n(t)} dt} \quad (4.47)$$

$$\overline{M}_w(t) = \frac{\int_0^t (r_{G_2} + r_{H_2}) \cdot MG_{av}^2(t) \cdot V(t) dt}{\int_0^t (r_{G_2} + r_{H_2}) \cdot MG_{av}(t) \cdot V(t) dt} = \frac{\int_0^t MG_{av}(t) \cdot r_p(t) \cdot V(t) \cdot M_w(t) dt}{\int_0^t MG_{av}(t) \cdot r_p(t) \cdot V(t) dt} \quad (4.48)$$

Darin bedeuten:

$$\mathbf{t} = \frac{\bar{k}_{td} \cdot R_p}{\bar{k}_p^2 \cdot M^2} + \frac{\bar{k}_f}{\bar{k}_p} \quad (4.49)$$

$$\mathbf{b} = \frac{\bar{k}_{tc} \cdot R_p}{\bar{k}_p^2 \cdot M^2} \quad (4.50)$$

$$MG_{av}(t) = MG_1 \cdot F_{1,inst.} + MG_2 \cdot F_{2,inst.} \quad (4.51)$$

Die oben gemachten Überlegungen lassen sich, wie schon erwähnt, ohne weiteres auch auf Mehrkomponentenpolymerisationen übertragen.

Voraussetzung für eine erfolgreiche Simulierung und Modellierung des Reaktionsablaufes ist, daß alle Geschwindigkeitskonstanten bzw. deren Arrheniusbeziehungen bekannt sind. Als nächstes soll eine Übersicht über die bekannten und unbekanntes Geschwindigkeitskonstanten d.h. über den Stand der Forschung gegeben werden. Insbesondere wegen der in dieser Arbeit einzusetzenden hohen Reaktionstemperaturen, soll der Schwerpunkt des nächsten Abschnittes auf der Verfügbarkeit bzw. Möglichkeit der Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten für diese hohen Reaktionstemperaturen liegen.

4	Reaktionsmodell der thermischen Copolymerisation von S mit GMA	9
4.1	Reaktionsmechanismus.....	9
4.2	Modellierung der thermischen Copolymerisation.....	11
4.2.1	Kinetik der thermischen Initiierung.....	11
4.2.2	Reaktorbilanzierung	12
4.3	Die PKRCM-Methode nach HAMIELEC	16

5 Stand der Forschung

5.1 Radikalische Polymerisation

Aufgrund der einzustellenden Reaktionsbedingungen sind insbesondere kinetische Daten bei hohen Reaktionstemperaturen (190-230 °C) von besonderem Interesse. Erschwerend kommt hinzu, daß bei der radikalischen Polymerisation zwischen Anfangskinetik (low-conversion) und Hochumsatzkinetik (high-conversion) unterschieden werden muß. Unter „Anfangskinetik“ wird die Polymerisationskinetik bei niedriger Polymerkonzentration bezeichnet. Ein derartiges Reaktionsmodell beschreibt die Geschwindigkeiten der wesentlichen Reaktionen (s. Abschnitt 4.1) mit kinetischen Konstanten ohne einen expliziten Einfluß der Diffusionshemmung. Dieser Bereich wird oft auch als chemisch kontrolliert bezeichnet. Ein derartiges Modell mit konstanten Werten für die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten, ist nur bis zu einem geringen Umsatz gültig. Oberhalb dessen führt die Diffusionskontrolle der Reaktionen zu starken Abweichungen von den beim Umsatz „Null“ gültigen Geschwindigkeitskonstanten, die im Rahmen der geforderten Genauigkeiten nicht mehr toleriert werden können.

Eine genaue Einteilung in einen chemisch und einen diffusionskontrollierten Bereich ist nicht präzise durchzuführen. So wird die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion erst bei sehr hohem Umsatz (Glaseffekt) als diffusionskontrolliert betrachtet, während die Geschwindigkeitskonstante des Abbruchs über den gesamten Umsatzbereich als diffusionskontrolliert angesehen wird.

Zu Beginn des Aufbaus eines kinetischen Reaktionsmodells für die radikalische Polymerisation werden "anfangskinetische" Geschwindigkeitskonstanten aus der Literatur bzw. Experimenten gesammelt. Anschließend werden die Ergebnisse des anfangskinetischen Reaktionsmodells mit den experimentell gemessenen Verläufen des Monomerumsatzes bzw. der Molmassenmittelwerte verglichen. Das reale Verhalten (Geleffekt) kann dann mit einem von den in der Literatur^[37-43] angegebenen Hochumsatzmodellen modelliert werden.

Die für den Aufbau eines kinetischen Modells für die radikalische Polymerisation benötigten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt.

Tabelle 5.1 Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Copolymerisation von Styrol mit GMA: $M_1 = \text{Styrol}$, $M_2 = \text{GMA}$

Elementarreaktion	Geschwindigkeitskonstanten
Start	k_b, k_{II}, k_{III}
Wachstum	$k_{p11}, k_{p22}, k_{p12}, k_{p21}$ bzw. r_1, r_2
Abbruch	$k_{t11}, k_{t22}, k_{t12}$
Übertragung	k_{f11}, k_{f22}

In den nächsten Abschnitten werden die Ergebnisse der Literaturrecherche zur radikalischen Polymerisation von S bzw. GMA und ihrer Copolymerisation vorgestellt.

5.2 Kinetik der radikalischen Polymerisation von Styrol

Aufgrund der wirtschaftlichen Bedeutung von Styrol, wurde die Kinetik der radikalischen Polymerisation schon früh ausführlich untersucht. HAMIELEC et. al.^[17, 18] untersuchten die Kinetik der thermischen radikalischen Polymerisation über einen weiten Temperatur- (100-240°C) und Umsatzbereich. Die Geschwindigkeitskonstanten der Wachstums-, Abbruchs- und Übertragungsreaktion von Styrol k_{p11} , k_{t11} und k_{f11} werden mit folgenden Arrheniusbeziehungen angegeben:

$$k_{p11} = 1,051 \cdot 10^7 \exp(-3557 / T) \quad \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (100-240 \text{ °C}) \quad (5.1)$$

$$k_{t11} = 1,255 \cdot 10^9 \exp(-844 / T) \quad \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (100-240 \text{ °C}) \quad (5.2)$$

$$k_{f11} = 2,31 \cdot 10^6 \exp(-6377/T) \quad \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (100-240 \text{ °C}) \quad (5.3)$$

Diese Ergebnisse sind von verschiedenen Arbeitsgruppen bestätigt worden^[44]. Aus diesem Grunde werden in dieser Arbeit diese Arrheniusbeziehungen eingesetzt. Für weitere Informati-

onen zur radikalischen Polymerisation von Styrol sei auf die umfassende Literaturübersicht von GAO et. al.^[42] hingewiesen.

Der thermische Startschritt der Styrolpolymerisation ist im Gegensatz zu den anderen Geschwindigkeitskonstanten der radikalischen Polymerisation seltener untersucht worden. HAMIELEC et. al.^[18] und WEICKERT^[44] geben für die Geschwindigkeitskonstante des thermischen Startschrittes zwei fast identische Arrheniusbeziehungen an:

$$k_1 = 2,19 \cdot 10^5 \exp(-13810 / T) \quad \text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (100-240 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5.4)$$

$$k_1 = 2,802 \cdot 10^5 \exp(-13870 / T) \quad \text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (100-200 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5.5)$$

In einer neueren Arbeit von 1999 geben HWANG et. al.^[23] folgende Beziehung für den thermischen Startschritt an:

$$k_1 = 4,14 \cdot 10^4 \exp(-12278 / T) \quad \text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (110-130 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5.6)$$

Alle verfügbare Daten zum thermischen Startschritt sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

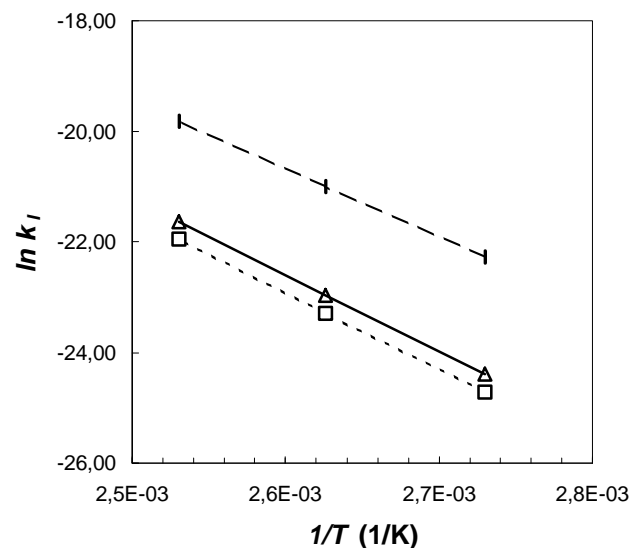


Abbildung 5.1 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des thermischen Startschrittes, - **f**- HAMIELEC, - **D**- WEICKERT, - **OE**- HWANG

Auffällig ist, daß die Ergebnisse von HWANG et. al.^[23] sich deutlich von den Ergebnissen der anderen Arbeitsgruppen unterscheiden.

5.3 Kinetik der radikalischen Polymerisation von GMA

Zur Kinetik der radikalischen Polymerisation von GMA sind in der Literatur kaum Arbeiten zu finden. HUTCHINSON et. al.^[4] bestimmten die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante mittels PLP-GPC über einen breiten Temperaturbereich und gaben folgende Arrheniusbeziehung an:

$$k_{p22} = 6,016 \cdot 10^6 \exp(-2759 / T) \quad \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (30-110 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (5.7)$$

Dieses Ergebnis wurde von BUBACK und KURZ^[45] bestätigt, welche folgende Arrheniusbeziehung für die Wachstumsreaktion ermittelten:

$$k_{p22} = 4,413 \cdot 10^6 \exp(-2634 / T) \quad \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (-10-110 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (5.8)$$

Zu den anderen Geschwindigkeitskonstanten oder aber zu der Hochumsatzkinetik von GMA sind in der Literatur keine Angaben zu finden.

5.4 Kinetik der radikalischen Copolymerisation von S mit GMA

Die Kinetik der radikalischen Copolymerisation von S mit GMA ist in der Literatur selten untersucht worden. Im anfangskinetischen Bereich beschäftigen sich einige wenige Arbeiten mit der Bestimmung der Copolymerisationsparameter r_i , die als Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit des Homowachstums zum Kreuzwachstums definiert sind.

$$r_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}} \quad (5.9)$$

$$r_2 = \frac{k_{p22}}{k_{p21}} \quad (5.10)$$

Die dazu veröffentlichten Werte sind in der untenstehenden Tabelle aufgelistet:

Tabelle 5.2 Literaturübersicht über die Copolymerisationsparameter von S/GMA

Lösungsmittel	Temperatur	r_1	r_2	Literatur
Substanz	65 °C	0,34	0,63	Simms ^[46]
Substanz	60°C	0,36	0,65	Dhal ^[47]
Chlorbenzol	60 °C	0,45	0,53	Soundarajan et. al. ^[48]
Chlorbenzol	60 °C	0,44	0,54	Sorokin et. al. ^[48,49]

Wie der Tabelle 5.2 zu entnehmen ist, zeigen die S/GMA Copolymerisationsparameter einen Lösungsmiteleinfluß und sind bei tiefen Temperaturen bestimmt worden. Obgleich umfassende Arbeiten zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter für viele Monomerpaaare durchgeführt worden sind, wurde der Temperatureinfluß auf die Copolymerisationsparameter ignoriert. KOSTANSKI et al.^[21] untersuchten die Temperaturabhängigkeit der Copolymerisationsparameter des Systems Styrol/Butylacrylat. Es zeigte sich, daß die entsprechenden Copolymerisationsparameter eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit besitzen.

Anzumerken wäre noch, daß zur Hochumsatzkinetik der radikalischen Copolymerisation von S mit GMA in der Literatur keine Angaben zu finden sind.

5.5 Zusammenfassung der Literaturrecherche

Die Literaturrecherche ergab, daß bei den einzusetzenden hohen Reaktionstemperaturen (190-230 °C) nur die Homopolymerisation von Styrol gut untersucht worden ist. In der Literatur ist sowohl ein vollständiger Datensatz zu den Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Polymerisation, als auch die Modellierung der Polymerisation bis zu hohen Umsätze angegeben. Die Homopolymerisation von GMA ist dagegen so gut wie gar nicht untersucht worden. Lediglich die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante von GMA ist in dem Temperaturbereich von

30-110 °C bestimmt worden. Die radikalische Copolymerisation von S mit GMA wurde von wenigen Arbeitsgruppen untersucht. Allen diesen Arbeiten ist gemeinsam, daß sie nur die Copolymerisationsparameter angeben. Der Temperatureinfluß auf die Copolymerisationsparameter kann anhand der wenigen Daten nicht bestimmt werden.

Wie aus dem obigen Abschnitt hervorgeht, besteht großer Forschungsbedarf zur Kinetik der radikalischen Copolymerisation von S mit GMA, sowohl zur Anfangskinetik, als auch zur Hochumsatzkinetik.

5	Stand der Forschung	21
5.1	Radikalische Polymerisation	21
5.2	Kinetik der radikalischen Polymerisation von Styrol.....	22
5.3	Kinetik der radikalischen Polymerisation von GMA	24
5.4	Kinetik der radikalischen Copolymerisation von S mit GMA.....	24
5.5	Zusammenfassung der Literaturrecherche	25

6 Untersuchungen zur Anfangskinetik der thermischen Copolymerisation von S mit GMA

6.1 Einleitung

Auffällig bei einer kritischen Literaturrecherche zu den Geschwindigkeitskonstanten der radikalischen Polymerisation sind die großen Unterschiede zwischen den mit unterschiedlichen experimentellen Methoden bestimmten Werte der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten. Um eine bessere Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der „Konstanten“ zu erreichen, werden von einer IUPAC-Arbeitsgruppe Empfehlungen zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten herausgegeben^[49-53].

Die Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten bei niedrigen Umsätzen sollte heutzutage nach dem Verfahren „Pulse Laser Polymerization“ (PLP) mit anschließender gel-permeationschromatographischer Vermessung der photochemisch erzeugten Polymere erfolgen^[52, 53]. Zur Bestimmung der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten über einen weiten Temperaturbereich wird die zeitaufgelöste PLP (TR-PLP) vorgeschlagen. Alternativ läßt sich die Abbruchgeschwindigkeitskonstante aus dem Faktor $k_p/(k_t)^{1/2}$ ermitteln, welcher sich aus der Auswertung von Zeit-Umsatz Verläufen ergibt. Voraussetzung dabei ist, daß die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante bekannt ist. Eine weitere Möglichkeit bietet die Parameterabschätzung mit Hilfe des Programmpakets PREDICI von WULKOW^[54] oder aber PolyReac von WEICKERT^[55]. Die bekannteste Methode zur Ermittlung der Übertragungsgeschwindigkeitskonstanten ist die über die MAYO-Gleichung^[56]. Ferner bietet sich auch noch die rechnergestützte Kurvenanpassung an gemessene Molmassen an.

Die Untersuchungen im anfangskinetischen Bereich erfolgten i.a. im stationären Zustand, d.h. die Monomerabnahme ist gering (ca. 5 %) und die Monomerkonzentration wird als konstant betrachtet. Aufgrund der in dieser Arbeit einzustellenden hohen Temperaturen (190-230 °C) und hohen Polymerisationsgeschwindigkeit konnte hier keine anfangskinetische Untersuchung erfolgen. Würden die Geschwindigkeitskonstanten bei tieferen Reaktionstemperaturen ermittelt, so müßten sie mittels einer Arrheniusbeziehung über einen weiten Temperaturbereich extrapoliert werden.

Die Untersuchungen im anfangskinetischen Bereich konzentrierten sich auf die Bestimmung der Copolymerisationsparameter und deren Temperaturabhängigkeit. Diese Schwerpunktle- gung läßt sich mit der Bedeutung der Copolymerisationsparameter für die Kinetik der radikali- schen Copolymerisation erklären. Die Copolymerisationsparameter ermöglichen den Übergang zur Hochumsatzkinetik, denn sie lassen eine Vorhersage der Zusammensetzung des Copoly- mers über den gesamten Umsatzbereich zu. Das Ziel weiterer Untersuchungen waren die Ge- schwindigkeitskonstanten des thermischen Starschrittes. Obwohl der thermische Startschritt von Styrol schon untersucht wurde, erfolgte in dieser Arbeit ebenfalls dessen Bestimmung. Dadurch konnte eine Überprüfung der experimentellen Methoden durchgeführt werden.

6.2 Geschwindigkeitskonstanten k_I , k_{II} und k_{III} des thermischen Startschrit- tes

6.2.1 Grundlagen

Die theoretischen Grundlagen zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des thermi- schen Startschrittes beruhen auf dem PKRKM von HAMIELEC^[29-36] (s. Abschnitt 4.3). Die Ge- schwindigkeitskonstanten des thermischen Startschrittes können aus Zeit-Umsatz Kurven für verschiedene Monomerverhältnisse bestimmt werden^[23]. Zu diesem Zwecke wird der Ausdruck für die Geschwindigkeit der Monomerabnahme in einen Ausdruck für die Umsatzänderung umgeformt:

$$r_M = \frac{dM}{dt} = -M_0 \cdot \frac{dX}{dt} \approx -r_I - \overline{k_p} M_0 G_0 \quad (6.1)$$

Da r_I vernachlässigbar klein im Vergleich zu $\overline{k_p} M_0 G_0$ ist, kann angenommen werden, daß bei kleinen Umsätzen M annähernd konstant und damit gleich M_0 ist. Unter der Annahme des pseudostationären Zustandes für das 0. Moment der Radikalverteilung G_0 (4.39) und unter Einbeziehung von Gleichung (4.7) resultiert dann:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\overline{k_p}}{(\overline{k_t})^{1/2}} \cdot (k_{IS} \cdot M^3)^{1/2} \approx \frac{\overline{k_p}}{(\overline{k_t})^{1/2}} \cdot [(k_I \cdot f_1^3 + k_{II} \cdot f_1^2 \cdot f_2 + k_{III} \cdot f_1 \cdot f_2^2) \cdot M_0^3]^{1/2} \quad (6.2)$$

Bestimmt man nun für drei verschiedene Monomerverhältnisse die Änderung des Umsatzes in der Zeiteinheit, so erhält man bei Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten $\overline{k_p}$ und $\overline{k_t}$ die Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Startschrittes k_I , k_{II} , k_{III} .

Von den drei Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Startschrittes läßt sich zunächst k_I am leichtesten bestimmen. Im Falle einer Homopolymerisation von Styrol (d.h. $f_I = 0$) vereinfacht sich die Gleichung (6.2) zu:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_{pII}}{(k_{tII})^{1/2}} \cdot (k_I \cdot M_0^3)^{1/2} \quad (6.3)$$

Setzt man die Geschwindigkeitskonstanten der Wachstums- und Abbruchsreaktion von Styrol, welche über Gleichung (5.1) und (5.2) für die entsprechenden Reaktionstemperaturen zugänglich sind, ein, so läßt sich k_I bestimmen.

6.2.2 Experimentelle Durchführung

Die Versuche wurden mittels der in der Literatur^[17, 18, 23, 57] beschriebenen Ampullentechnik durchgeführt. Als Reaktionsgefäße wurden Stahl- oder Glasampullen mit einem Durchmesser von 6 mm verwendet.

Die mit der Reaktionsmischung gefüllten Ampullen-Reaktoren wurden in ein auf der vorgesehenen Reaktionstemperatur temperiertes Ölbad eingeführt. Zu bestimmten Zeitpunkten wurden die Reaktoren dem Ölbad entnommen und so schnell wie möglich abgekühlt (Eisbad). Nach Entfernung der flüchtigen Komponenten (Vakuum, 75 °C, 24 h) wurde der Umsatz gravimetrisch bestimmt.

6.2.3 Ergebnisse

In Tabelle 6.1 sind die Zeit-Umsatzdaten zur thermischen Polymerisation von Styrol aufgelistet und in Abbildung 6.1 dargestellt. Tabelle 6.2 gibt die zur Berechnung von k_I erforderlichen Daten wieder.

Tabelle 6.1 Daten zur Berechnung von k_I und Temperaturabhängigkeit von k_I (Arrhenius-Auftragung)

100 °C		115 °C		130 °C	
t [s]	X_w	t [s]	X_w	t [s]	X_w
0	0	0	0	0	0
600	0,0037	300	0,0116	240	0,0249
1200	0,0084	600	0,0163	420	0,0358
1800	0,0112	900	0,0269	600	0,0361
2400	0,0187	1200	0,0333	720	0,0630
3000	0,0194	1500	0,0445	900	0,0921
3600	0,0239	1800	0,0463		

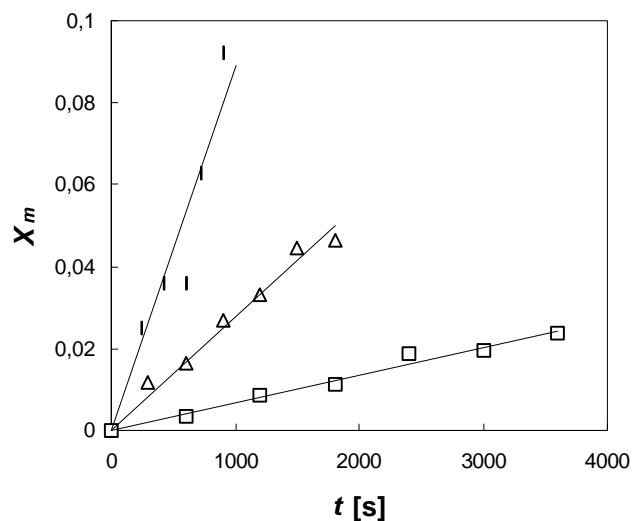


Abbildung 6.1 Zeit-Umsatz Verläufe der thermischen Styrolhomopolymerisation für verschiedene Temperaturen: - \square - 100 °C, - \triangle - 115 °C, - \circ - 130 °C

Tabelle 6.2 Daten zur Berechnung von k_I und Temperaturabhängigkeit von k_I (Arrhenius-Auftragung)

T K	Steigung $\cdot 10^5$	k_p $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_I \cdot 10^{-8}$ $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_I(\text{exp}) \cdot 10^{10}$ $L^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$1000/T$ 1/K	$\ln k_I$ (exp.)
373.15	0.668	761.6	1.307	0.1564	2.680	-24.881
388.15	2.778	1100.9	1.427	1.3800	2.576	-22.704
403.15	8.891	1548.2	1.547	7.7501	2.480	-20.978

Im nachfolgenden Arrhenius-Diagramm (Abbildung 6.2) sind die experimentellen Werte $\ln k_I$ gegen $1/T$ aufgetragen. Zum Vergleich sind die Literaturwerte^[18, 23, 44] ebenfalls mit eingetragen. Für die Temperaturabhängigkeit von k_I im Bereich 100-130 °C (373-403 K) ergab sich folgende Arrheniusbeziehung:

$$\ln k_I = -19\,590/T + 27.67 \quad (\text{Korrelationskoeffizient} = 0.9990) \quad (6.4)$$

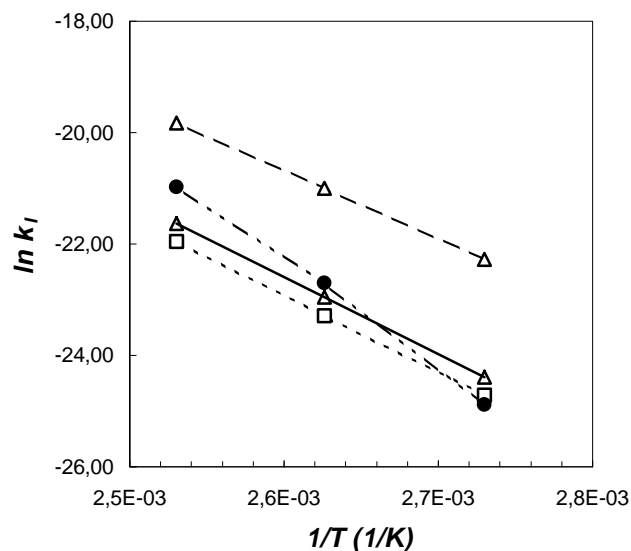


Abbildung 6.2 Arrhenius-Auftragung für k_I der Styrolhomopolymerisation (experimentelle und Literaturwerte) - \blacktriangledown - HAMIELEC, - \square - WEICKERT, - \triangle - HWANG, - \bullet - diese Arbeit

Aus Abbildung 6.2 geht hervor, daß die aus den experimentellen Werten ermittelte Gerade zwischen den Geraden liegt, die sich aus den Literaturdaten ergeben. Man kann die experimen-

telle Gerade als Kombination der Literaturgeraden ansehen. Bei niedrigeren Temperaturen nähert sich die experimentelle Gerade der Geraden nach HAMIELEC et. al. und nach WEICKERT an, während bei höheren Temperaturen die Temperaturabhängigkeit von k_t eher durch die Arrhenius-Beziehung nach HWANG et al. beschrieben wird. Insgesamt ergibt sich aus den experimentellen Ergebnissen für k_t eine stärkere Temperaturabhängigkeit als in der Literatur beschrieben.

Eine Bestimmung von k_{II} und k_{III} nach Gleichung (6.2) ist zur Zeit nicht möglich, da die für die Bestimmung von $\overline{k_t}$ benötigten Geschwindigkeitskonstanten k_{t22} und k_{t12} nicht bekannt sind. Eine Bestimmung der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten ebenfalls über Gleichung (6.2), d.h. für vier unbekannte Geschwindigkeitskonstanten aus vier Zeit-Umsatz Kurven, und Auflösung der Gleichungen, scheitert aufgrund der sehr unterschiedlichen Größenordnungen der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten. So liegen Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Wachstumsschrittes in der Größenordnung von $1 \times 10^{-9} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $1 \times 10^{-10} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, während die Abbruchgeschwindigkeitskonstanten in der Größenordnung von $1 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegen. Der Fehler bei der Bestimmung wäre somit deutlich größer als die Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Startschrittes.

Im nächsten Abschnitt werden die Copolymerisationsparameter eingehend behandelt.

6.3 Bestimmung der Copolymerisationsparameter r_i

6.3.1 Grundlagen

Wie in Abschnitt 5.4 erwähnt, sind die Copolymerisationsparameter als Verhältnis zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Homo- und der Kreuzwachstumsreaktion definiert. Sie ermöglichen somit die Bestimmung der Kreuzwachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_{p12} und k_{p21} , wenn die der Homowachstumsreaktion bekannt ist.

Aufgrund der einzusetzenden hohen Reaktionstemperaturen sind die Copolymerisationsparameter bei den entsprechenden Reaktionstemperaturen von besonderem Interesse. Da die Reak-

tionsgeschwindigkeiten bei diesen Reaktionstemperaturen (190-230°C) sehr hoch sind, lassen sich keine anfangskinetischen Untersuchungen durchführen. Dieses bedeutet, die Copolymerisationsparameter müssen bei tieferen Reaktionstemperaturen (100-160°C) bestimmt werden, wo die Copolymerisation bei einem Umsatz von ca. 5 % abgebrochen werden kann. Diese Untersuchungen müssen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden, damit eine Arrheniusbeziehung für die Copolymerisationsparameter aufgestellt werden kann und somit eine Berechnung der Copolymerisationsparameter bei den einzustellenden Reaktionstemperaturen zu ermöglichen.

Die Copolymerisationsparameter werden gewöhnlich über die LEWIS-MAYO^[58, 59] Gleichung (Copolymerisationsgleichung) ermittelt, welche die momentane Zusammensetzung des entstehenden Copolymers als Funktion der momentanen Zusammensetzung der Monomermischung beschreibt:

$$y = \frac{1 + r_1 x}{1 + \frac{r_2}{x}} \quad (6.5)$$

Darin sind $x = f_1 / f_2$ und $y = F_1 / F_2$, wobei f_i der Molenbruch des Monomeren i ($i = 1, 2$) in der Ausgangsmonomermischung und F_i der Molenbruch des Monomeren i im momentan entstehenden Copolymer ist. Wird nun für verschiedene Ausgangsmonomermischungen die Zusammensetzung der entstehenden Copolymere bestimmt, so können die Copolymerisationsparameter ermittelt werden.

6.3.2 Ergebnisse

Zur experimentellen Bestimmung der Copolymerisationsparameter wurden für verschiedene Ausgangsmonomermischungen die Zusammensetzungen der entstehenden Copolymere mittels Elementaranalyse bestimmt. Da sich die Zusammensetzung der Monomermischung während der Copolymerisation dauernd ändert (Ausnahme: azeotrope Copolymerisation) wurden die Copolymerisationsversuche nur bis zu einem Umsatz $< 5\%$ durchgeführt. Die Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung von der Ausgangsmonomermischung für zwei verschiedene Temperaturen zeigt die untenstehende Abbildung.

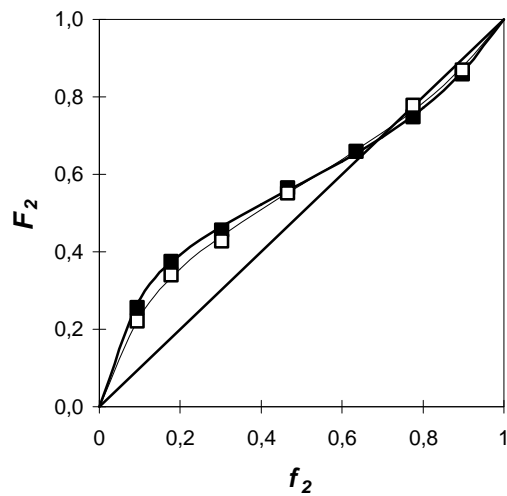


Abbildung 6.3 Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung von der Ausgangsmonomermischung
 -, - T = 110°C und - f - T = 160 °C

Die Bestimmung der Copolymerisationsparameter erfolgte nach der KELEN-TÜDOS Methode^[58-60]. Zu diesem Zweck wird Gleichung (6.5) umgeformt und linearisiert:

$$\mathbf{h} = \left(r_1 + \frac{r_2}{\mathbf{a}} \right) \mathbf{x} - \frac{r_2}{\mathbf{a}} \quad (6.6)$$

Darin bedeuten

$$\mathbf{x} = \frac{\frac{x^2}{y}}{\mathbf{a} + \frac{x^2}{y}}, \quad \mathbf{h} = \frac{(y-1) \cdot \frac{x}{y}}{\mathbf{a} + \frac{x^2}{y}} \quad (6.7)$$

Aus der Auftragung \mathbf{h} gegen \mathbf{x} erhält man r_1 aus der Steigung der Geraden und r_2 aus dem Ordinatenabschnitt. Der Parameter \mathbf{a} dient dazu, die experimentellen Werte einheitlich und symmetrisch zwischen 0 und 1 zu verteilen. \mathbf{a} wird aus der Beziehung $\mathbf{a} = [(x^2/y)_{\min}(x^2/y)_{\max}]^{1/2}$ mit dem niedrigsten und dem höchsten Wert von x^2/y berechnet^[21, 59]. Tabelle 6.3 zeigt die wichtigsten Parameter zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter. Abbildung 6.4 zeigt eine Kelen-Tüdös Auswertung für eine Reaktionstemperatur von 160 °C.

Tabelle 6.3 Molenbruch der Monomermischung und der Polymerzusammensetzung, sowie die Kelen-Tüdös Parameter des S/GMA Systems für verschiedene Temperaturen

T [°C]	f_2	F_2	z	h	a
110	0,094	0,2564	0,0479	-0,3024	0,6207
	0,178	0,3745	0,1220	-0,2076	
	0,303	0,4568	0,2658	-0,0973	
	0,465	0,5647	0,4841	0,1656	
	0,635	0,6591	0,7161	0,3842	
	0,776	0,7488	0,8664	0,4954	
	0,897	0,8600	0,9521	0,5623	
135	0,094	0,2450	0,0511	-0,3325	0,6164
	0,178	0,3422	0,1276	-0,2827	
	0,303	0,4363	0,2837	-0,1475	
	0,343	0,4525	0,3485	-0,1158	
	0,465	0,5684	0,4820	0,1758	
	0,635	0,6596	0,7170	0,3865	
	0,897	0,8689	0,9489	0,6132	
160	0,094	0,2222	0,0545	-0,3750	0,6542
	0,178	0,3408	0,1218	-0,2716	
	0,303	0,4277	0,2788	-0,1620	
	0,465	0,5528	0,4830	0,1312	
	0,776	0,7789	0,8389	0,6109	
	0,897	0,8698	0,9455	0,6167	

Wie schon aus Abbildung 6.3 zu entnehmen ist, zeigen die Copolymerisationsparameter eine Temperaturabhängigkeit. Dieses läßt sich leicht begründen, da die Copolymerisationsparameter das Verhältnis zweier Geschwindigkeitskonstanten darstellen. Werden deren Definitionsgleichungen (5.9) oder (5.10) als Arrheniusbeziehung formuliert, so erhält man:

$$r_1 = \left(\frac{A_{11}}{A_{12}} \right) \cdot \exp \left[- \frac{(E_{11} - E_{12})}{R \cdot T} \right] \quad (6.8)$$

$$r_2 = \left(\frac{A_{22}}{A_{21}} \right) \cdot \exp \left[- \frac{(E_{22} - E_{21})}{R \cdot T} \right] \quad (6.9)$$

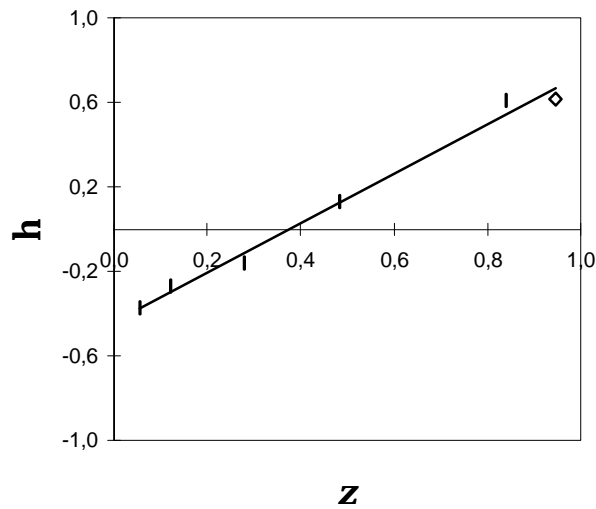


Abbildung 6.4 Kelen-Tüdös-Auswertung für die Styrol-GMA-Copolymerisation bei $T = 160\text{ °C}$

Mit $DE_1 = E_{11} - E_{12}$, $DE_2 = E_{22} - E_{21}$, $A_1 = A_{11} / A_{12}$ und $A_2 = A_{22} / A_{21}$ ergibt sich:

$$\ln r_i = \ln A_i - DE_i / R \times T \quad (6.10)$$

mit $i = 1, 2$. Mit Hilfe der Gleichung (6.10) läßt sich die Differenz zwischen den Aktivierungsenergien der Homo- und Kreuzwachstumsreaktion ermitteln, gleichzeitig ist man nun in der Lage, die Copolymerisationsparameter in einem großen Temperaturbereich zu bestimmen. In Tabelle 6.4 sind die ermittelten Copolymerisationsparameter, die entsprechenden 95 % Zuverlässigkeitsbereiche (Δr_i) sowie die für die Arrheniusauftragung (Abbildung 6.5) benötigten Daten aufgelistet.

Tabelle 6.4 S/GMA Copolymerisationsparameter und 95 % für verschiedene Temperaturen

T [K]	r_1	$\pm \Delta r_1$	R_2	$\pm \Delta r_2$	$\ln r_1$	$\ln r_2$	$1000/T$ [1/K]
383,15	0,200	0,029	0,638	0,047	-1,6094	-0,4494	2,6099
408,15	0,262	0,006	0,681	0,013	-1,3394	-0,3842	2,4501
433,15	0,288	0,006	0,732	0,011	-1,2448	-0,3120	2,3087

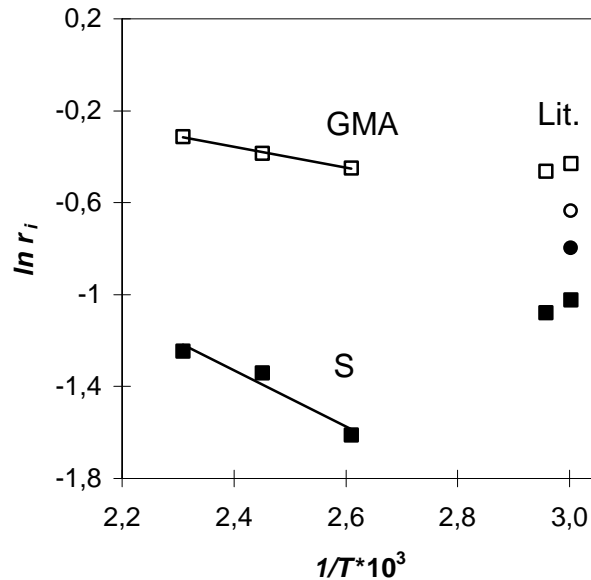


Abbildung 6.5 Arrheniusauftragung der Copolymerisationsparameter des Systems S/GMA-, - S, - f- GMA in Substanz, - ●- S, - ○- GMA in Chlorbenzol, Literaturwerte s. Tab.5.2

Die Temperaturabhängigkeiten der Copolymerisationsparameter lassen sich im Temperaturbereich 110-160 °C durch folgende Beziehungen beschreiben:

$$\ln r_1 = 1,6004 - 1220,7 / T \quad (R = 0,9724) \quad (6.11)$$

$$\ln r_2 = 0,7361 - 455,2 / T \quad (R = 0,9979) \quad (6.12)$$

wobei T die absolute Temperatur (K) ist. Die Differenz zwischen den Aktivierungsenergien des Homo- und des Kreuzwachstumsschrittes betragen: $DE_1 = 10,15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ beziehungsweise $DE_2 = 3,78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. In der Arrheniusauftragung der Copolymerisationsparameter (Abbildung 6.5) sind zum Vergleich die Literaturwerte (s. Tabelle 5.2) mit eingetragen. Für den Copolymerisationsparameter von GMA ist eine befriedigende Übereinstimmung zu beobachten, während der Wert für S mit den Literaturwerten nicht übereinstimmt. Die Ursache könnte z.B. in einer unterschiedlichen Auswertung (LEWIS-MAYO^[46, 48]- oder YBR-Methode^[47]) oder in unterschiedlichen Polymerisationsbedingungen (Chlorbenzol, AIBN als Initiator) gefunden werden. Wegen dieser deutlichen Unterschiede ist eine Überprüfung der Copolymerisationsparameter notwendig.

Die Copolymerisationsparameter ermöglichen nicht nur die Bestimmung der Zusammensetzung des differentiell gebildeten Copolymers, sondern sie ermöglichen auch über die integrale MEYER-LOWRY^[61] Gleichung die Berechnung der Polymerzusammensetzung über den gesamten Umsatzbereich. Führt man die Copolymerisation bis zu hohen Umsätzen durch und stimmt die experimentell bestimmte Copolymerzusammensetzung mit der mit Hilfe der Copolymerisationsparameter berechneten Zusammensetzung überein, so ist das ein Hinweis auf die „Richtigkeit“ der Copolymerisationsparameter.

6.4 Zusammenfassung

Mit den anfangskinetischen Untersuchungen konnte die Startgeschwindigkeit des thermischen Startschrittes von Styrol ermittelt werden. Zur Bestimmung der beiden anderen Startgeschwindigkeiten sind die Geschwindigkeitskonstanten des Kettenabbruchs von GMA k_{t22} und des Kreuzabbruchs k_{t12} notwendig. Diese ließen sich jedoch nicht mit einem vertretbaren Aufwand im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmen. Ebenfalls nicht zugänglich sind die unterschiedlichen Übertragungskonstanten. Aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen kann man die Übertragungsreaktionen zum Polymer, Monomer und evtl. Polyester nicht vernachlässigen. Jedoch entscheidend für die Molmassen der entstehenden Copolymere ist die Übertragungsreaktion zu den DA-Dimeren. Da die Konzentration der DA-Dimere nicht bekannt ist, ist es notwendig die Übertragungsreaktionen mittels einer empirischen Gleichung zu berücksichtigen.

Das wichtigste Ergebnis der anfangskinetischen Untersuchungen ist die Ermittlung der Copolymerisationsparameter bzw. deren Temperaturabhängigkeit. Man ist nun in der Lage, für jede Zusammensetzung der Monomermischung die Zusammensetzung des differentiell entstehenden Copolymers zu bestimmen. Gleichzeitig stellen die Copolymerisationsparameter den Übergang zu der Hochumsatzkinetik über die integrale MEYER-LOWRY Beziehung dar. Auch für eine Bilanzierung des kontinuierlichen Rührkessels sind die Copolymerisationsparameter von zentraler Bedeutung.

Der nächste Abschnitt befaßt sich mit der Hochumsatzkinetik der thermischen Copolymerisation von Styrol und GMA.

6 Untersuchungen zur Anfangskinetik der thermischen Copolymerisation von S mit GMA.....	27
6.1 Einleitung.....	27
6.2 Geschwindigkeitskonstanten k_I , k_{II} und k_{III} des thermischen Startschrittes.....	28
6.2.1 Grundlagen.....	28
6.2.2 Experimentelle Durchführung.....	29
6.2.3 Ergebnisse	30
6.3 Bestimmung der Copolymerisationsparameter r_i	32
6.3.1 Grundlagen.....	32
6.3.2 Ergebnisse	33
6.4 Zusammenfassung.....	38

7 Untersuchungen zur Hochumsatzkinetik

7.1 Vorbetrachtung zur Hochumsatzkinetik

Die Untersuchungen im Bereich der Hochumsatzkinetik zielten in erster Linie auf die Überprüfung der Copolymerisationsparameter bei hohen Reaktionstemperaturen (190-230°C) hin. Diese Untersuchung war insoweit wichtig, da die Copolymerisationsparameter im anfangskinetischen Bereich bei tiefen Temperaturen bestimmt worden waren. Zusätzlich sollte auch der Einfluß der Zusammensetzung der Monomermischung auf das Copolymerisationsverhalten bestimmt werden. Damit sollte in einem möglich breiten Bereich die Gültigkeit der Copolymerisationsparameter überprüft werden, um eine Bilanzierung des CSTR bei den gewünschten Reaktionsbedingungen zu ermöglichen.

Da die kontinuierlichen Polymerisationsversuche in Anwesenheit eines Polyesters (PES) durchgeführt werden sollten, waren auch diskontinuierliche Untersuchungen zur thermischen Copolymerisation von S mit GMA in PES notwendig.

Aus den Untersuchungen zur Hochumsatzkinetik sollten gleichzeitig Informationen über einen Diffusionseinfluß auf die thermische Copolymerisation von GMA mit S gesammelt werden.

7.2 Grundlagen

Die Gültigkeit der experimentellen Copolymerisationsparameter kann mittels einer von MEYER und LOWRY^[21, 61, 62] entwickelten integralen Copolymerisationsgleichung überprüft werden, die den molaren Umsatz X_m (oder den Gewichtsumsatz X_w) mit der anfänglichen $f_{i,0}$ und der momentanen Zusammensetzung f_i der Monomermischung unter Verwendung der experimentellen Werte von r_1 und r_2 in Beziehung setzt:

$$X_m = 1 - \left(\frac{f_1}{f_{1,0}} \right)^a \cdot \left(\frac{1-f_1}{1-f_{1,0}} \right)^b \cdot \left(\frac{f_{1,0}-d}{f_1-d} \right)^c \quad (7.1)$$

mit $a = \frac{r_2}{1-r_2}$; $b = \frac{r_1}{1-r_1}$; $c = \frac{1-r_1r_2}{(1-r_1) \cdot (1-r_2)}$; $d = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}$.

Aus der Massenbilanz läßt sich die kumulative Copolymerzusammensetzung $F_{1,cum.}$ bestimmen:

$$F_{1,cum.} = \frac{f_{1,0} - f_1 \cdot (1 - X_m)}{X_m} \quad (7.2)$$

Die momentane Copolymerzusammensetzung $F_{1,inst.}$ läßt sich aus der Copolymerisationsgleichung (6.5) berechnen. Diese wird zu

$$F_{1,inst.} = \frac{(r_1 - 1) \cdot f_1^2 + f_1}{(r_1 + r_2 - 2) \cdot f_1^2 + 2 \cdot f_1 \cdot (1 - r_2) + r_2} \quad (7.3)$$

umgeformt. Zweckmäßig ist auch eine Umrechnung des molaren Umsatzes in den Gewichtsumsatz:

$$X_w = \frac{X_m \cdot (M_2 + F_{1,cum.} \cdot (M_1 - M_2))}{M_2 + f_{1,0} \cdot (M_1 - M_2)} \quad (7.4)$$

Man berechnet nun mit den obigen Gleichungen die kumulativen und die momentanen Copolymerzusammensetzungen, $F_{1,cum.}$ und $F_{1,inst.}$, in Abhängigkeit vom Gewichtsumsatz und vergleicht $F_{1,cum.}$ mit den experimentellen Werten $F_{1,cum.exp.}$. Eine gute Übereinstimmung der Werte weist auf die „Richtigkeit“ der Copolymerisationsparameter hin.

7.3 Experimentelle Durchführung

Die experimentelle Durchführung der diskontinuierlichen Versuche bis zu hohen Umsätzen wurde analog zu der in Abschnitt 6.2 beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt. Die Zusammensetzung der in Substanz dargestellten Copolymere wurde mittels Elementaranalyse ermittelt, während die der in PES dargestellten Copolymere mittels ^{13}C -NMR bestimmt wurde. Die Molmasse der Copolymere wurde mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt.

7.4 S/GMA-Copolymerisation in Substanz

7.4.1 Ergebnisse und Auswertung zum Temperatureinfluß

Die ersten Untersuchungen zur thermischen Substanzcopolymerisation von GMA mit S bis zu hohen Umsätzen wurden zunächst bei 160 °C durchgeführt. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 7.1 dargestellt.

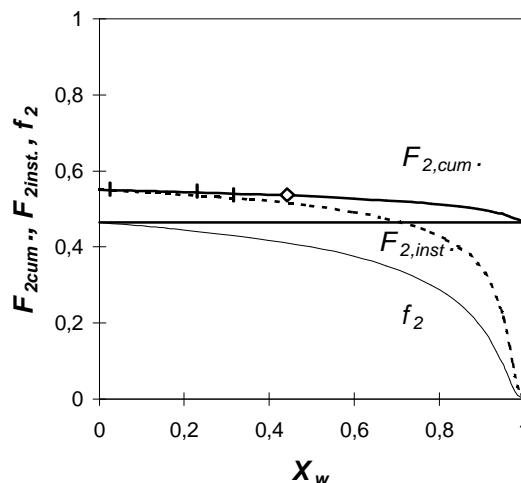


Abbildung 7.1 Abhängigkeit der kumulativen Copolymerzusammensetzung $F_{2,cum}$, der momentanen Copolymerzusammensetzung $F_{2,inst}$, und der Zusammensetzung der Monomermischung f_2 vom Gewichtsumsatz X_w für die Styrol-GMA-Copolymerisation:

$$f_{2,0} = 0,465, T = 160^\circ\text{C}, r_1 = 0,288, r_2 = 0,732$$

Aus der oben stehenden Abbildung ist zu erkennen, daß die Zusammensetzung des Copolymers (sowohl integral als auch differentiell) nicht mit der Zusammensetzung der Monomermischung übereinstimmt. Zusätzlich ist eine Verarmung des Reaktionssystems am schneller reagierenden Monomer (GMA) zu beobachten. Dieses führt dazu, daß der GMA-Anteil im momentan gebildeten Copolymer $F_{2,inst}$ mit dem Umsatz ebenfalls stark abnimmt. Bedingt durch dieses Verhalten nimmt die kumulative Zusammensetzung des Copolymers $F_{2,cum}$ ebenfalls ab. Das hat zur Folge, daß das bis zu einem Umsatz von z.B. 95 % entstandene Copolymer aus Polymerketten mit einem GMA-Anteil von 0,55 bis zu 0,22 besteht. Diese „chemische Uneinheitlichkeit“ hat einen bedeutenden Einfluß auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften. Aus Abbildung 7.1 ist eine gute Übereinstimmung der experimentellen $F_{2,cum,exp}$ mit den theoretischen Werten $F_{2,cum}$ zu erkennen. Die Gültigkeit der Arrheniusbeziehung der Copolymerisationspara-

meter läßt sich mit einer analogen Auftragung, aber bei einer höheren Temperatur, d.h. mit berechneten Copolymerisationsparametern, überprüfen.

In Abbildung 7.2 ist die Änderung des Gewichtsumsatzes mit der Reaktionszeit für drei verschiedene Reaktionstemperaturen (170 °C, 190 °C und 230 °C) aufgetragen. Alle Copolymerisationen wurden mit einer Anfangszusammensetzung $f_2 = 0,268$ durchgeführt.

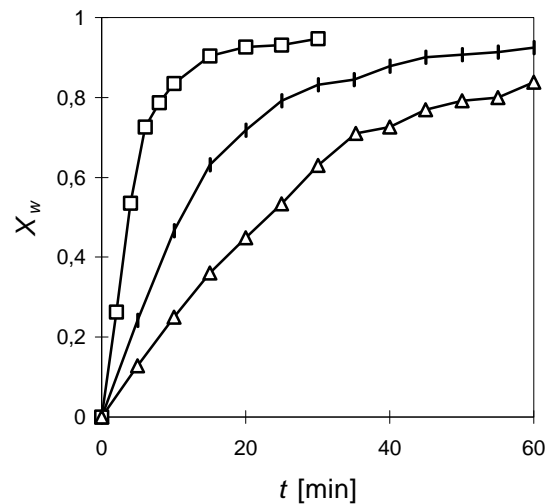


Abbildung 7.2 Umsatz vs. Reaktionszeit für verschiedene Reaktionstemperaturen: Δ 170 °C, \bullet 190 °C, \blacktriangle 230 °C, $f_2 = 0,268$ für die thermische Styrol-GMA-Copolymerisation:

Die MEYER–LOWRY Auftragung für diese drei verschiedenen Temperaturen zeigen die Abbildungen 7.3. Aus den Diagrammen ist eine gute Übereinstimmung der experimentell bestimmten Zusammensetzungen der Copolymeren $F_{2cum,exp}$ mit den theoretisch berechneten Werten zu entnehmen. Die über die Arrheniusbeziehungen, Gleichung (6.11) und (6.12), berechneten Copolymerisationsparameter erlauben die Vorhersage der Copolymerzusammensetzung über einen breiten Temperaturbereich. Weiterhin ist eine Abnahme der Anfangszusammensetzung der Copolymeren mit zunehmender Temperatur zu beobachten, d.h. mit zunehmender Temperatur nimmt der Unterschied in der Zusammensetzung des Copolymeren und der Monomermischung ab. Dieses Verhalten läßt sich mit dem bei zunehmender Temperatur geringer werdenden Unterschied zwischen den beiden Copolymerisationsparametern erklären.

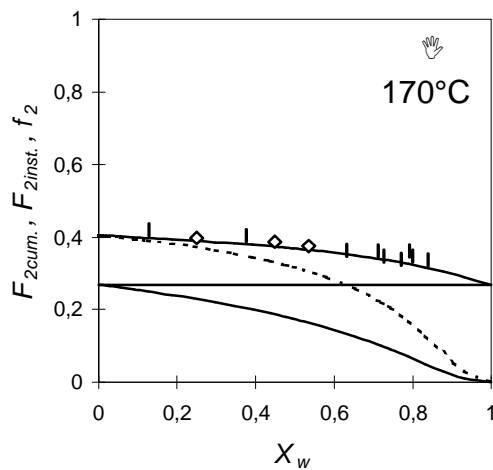


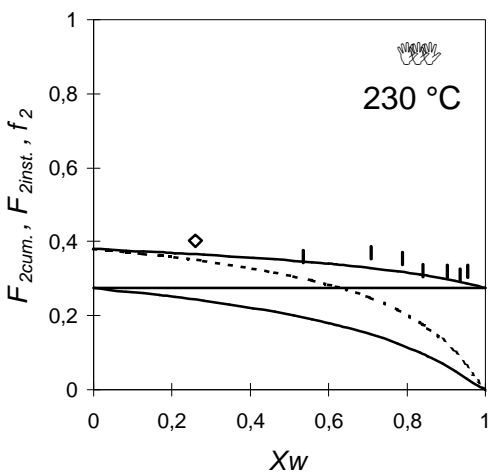
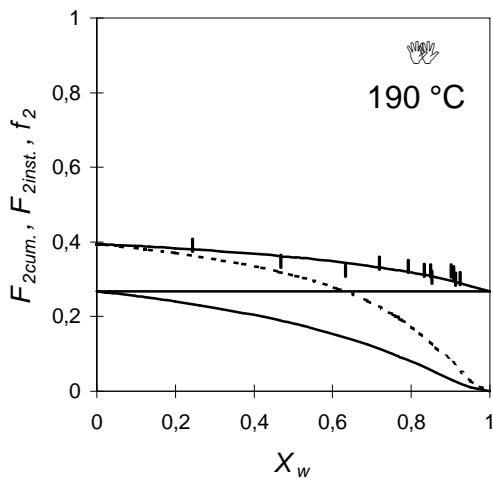
Abbildung 7.3:

Abhängigkeit der kumulativen Copolymerzusammensetzung F_{2cum} , der momentanen Copolymerzusammensetzung F_{2inst} und der Zusammensetzung der Monomermischung f_2 vom Gewichtsumsatz X_w für die Styrol-GMA-Copolymerisation:

I: $T = 170 \text{ °C}, f_{2,0} = 0,268, r_1 = 0,316, r_2 = 0,750$

II: $T = 190 \text{ °C}, f_{2,0} = 0,268, r_1 = 0,356, r_2 = 0,785$

III: $T = 230 \text{ °C}, f_{2,0} = 0,268, r_1 = 0,438, r_2 = 0,852$



7.4.2 Ergebnisse und Auswertung zur Zusammensetzungsabhängigkeit

Analog zu den Untersuchungen zum Temperatureinfluß wurden bei einer Temperatur von 190 °C diskontinuierliche Versuche mit drei verschiedenen Anfangszusammensetzungen durchgeführt. Die Änderung des Gewichtsumsatzes mit der Reaktionszeit ist in Abbildung 7.4 dargestellt.

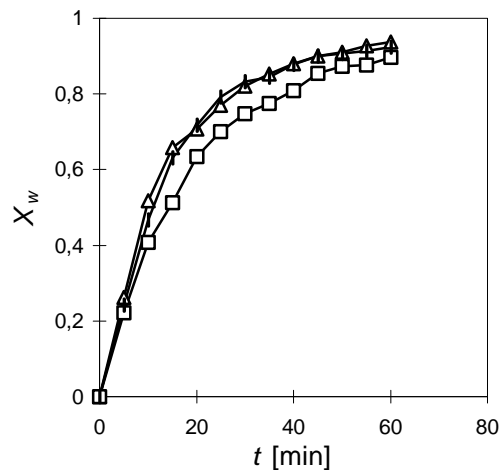
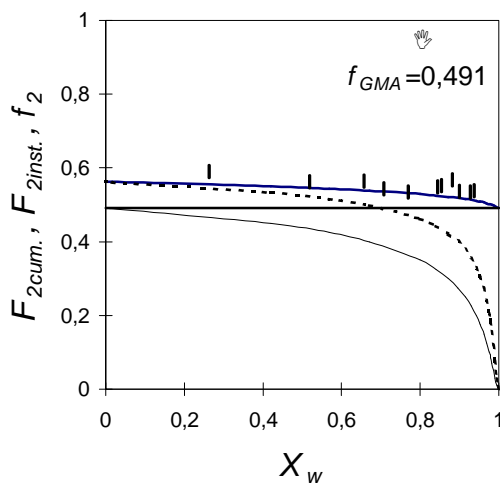


Abbildung 7.4 Umsatz vs. Reaktionszeit für verschiedene Zusammensetzungen: $\mathbf{0} f_2 = 0,268$,
 $\Delta f_2 = 0,491$, $\mathbf{f} f_2 = 0,697$, $T = 190$ °C für S/GMA-Copolymerisation in Substanz

Aus dem Diagramm ist ein Einfluß der Zusammensetzung der Monomermischung auf das Reaktionsverhalten zu beobachten. Während sich die Zeit-Umsatz Kurven für einen GMA Stoffmengenanteil von 0,268 und 0,491 kaum unterschieden, fällt die Zunahme des Umsatzes mit der Reaktionszeit bei einem Stoffmengenanteil von 0,697 niedriger aus. Die Ursache für dieses Verhalten läßt sich zunächst mit der mit abnehmendem Styrol-Anteil sinkenden Radikalbildungsgeschwindigkeit (Gleichung 4.7) bzw. durch eine abnehmende Polymerisationsgeschwindigkeit erklären. Zusätzlich müssen auch die unterschiedlichen Reaktivitäten der Monomere sowie die bei hohem Umsatz eintretenden nicht-idealen Diffusionseffekte betrachtet werden. Letztere sind eine Funktion der Viskosität, die in erster Linie von der Zusammensetzung des Systems abhängig ist.

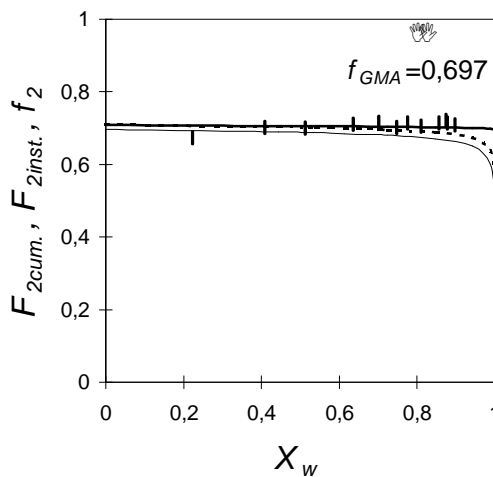
Die nachfolgende Abbildung 7.5 zeigt die Meyer-Lowry Auftragungen für die bei diesen Versuchen isolierten Copolymere.


Abbildung 7.5:

Abhängigkeit der kumulativen Copolymerzusammensetzung F_{2cum} , der momentanen Copolymerzusammensetzung F_{2inst} , und der Zusammensetzung der Monomermischung f_2 vom Gewichtsumsatz X_w für die Styrol-GMA-Copolymerisation¹:

I: $f_{2,0} = 0,491$, $T = 190$ °C, $r_1 = 0,356$, $r_2 = 0,785$

II: $f_{2,0} = 0,697$, $T = 190$ °C, $r_1 = 0,356$, $r_2 = 0,785$



Aus den oben stehenden Diagrammen ist eine gute Übereinstimmung der experimentell bestimmten Zusammensetzungen der Copolymere $F_{2cum,exp}$ mit den theoretisch berechneten Werten zu erkennen. Dieses bedeutet, daß sich die Zusammensetzung des entstehenden Copolymer mit Hilfe der berechneten Copolymerisationsparameter über den gesamten Zusammensetzungsbereich beschreiben läßt. Ferner wird beobachtet, daß mit zunehmendem GMA-Anteil die Änderung der Copolymerzusammensetzung, differentiell und integral, mit dem Umsatz bzw. mit der Reaktionszeit immer geringer wird. Bei einem GMA-Anteil von 0,697 ist die Copolymerzusammensetzung bis zu einem Umsatz von ca. 0,9 als konstant zu betrachten. Erst ab diesem hohen Umsatz entstehen Copolymere, die sich in der Zusammensetzung deutlich von den bisherigen entstandenen Copolymeren unterscheiden. Dieses Verhalten läßt sich mit der

¹ Die MEYER-LOWRY Auftragung für $f_{2,0} = 0,268$ ist in Abbildung 7.3 dargestellt

Annäherung der Reaktionsmischung an die Azeotropzusammensetzung erklären. Die Azeotropzusammensetzung für das S/GMA-System beträgt $f_{2,0} = 0,750$ und wurde mittels Gleichung (7.5) berechnet^[62].

$$\frac{[GMA]}{[S]} = \frac{1 - r_s}{1 - r_{GMA}} \quad (6.5)$$

Oberhalb dieser Zusammensetzung ist der S-Anteil im Copolymer höher als der entsprechende S-Anteil in der Monomermischung.

Der Einfluß eines Lösungsmittels (PES) auf das Polymerisationsverhalten wird im nächsten Abschnitt behandelt.

7.5 S/GMA-Copolymerisation in PES

7.5.1 Vorbetrachtungen zur Copolymerisation in PES

Eine Reihe von Polymerisationen bzw. Copolymerisationen zeigen einen deutlichen Lösungsmiteleinfluß, wobei dieses insbesondere bei der anionischen und der kationischen Polymerisation zu beobachten ist. Aufgrund des „neutralen“ Charakters eines Radikals ist der Lösungsmiteleinfluß bei den radikalischen Polymerisationen deutlich geringer. Im Vergleich zur Substanzpolymerisation kann ein Lösungsmittel Diffusionseffekte zurückdrängen, so daß im Grenzfall kein Geleffekt mehr zu beobachten ist. Zusätzlich kann das Lösungsmittel aufgrund polarer und induktiver Effekte (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen) die Reaktivität der aktiven Zentren beeinflussen. Dadurch werden i.a. andere Geschwindigkeitskonstanten als bei der Substanzpolymerisation beobachtet. Im Falle einer Copolymerisation, bei der unterschiedliche Radikale entstehen, kann ein Lösungsmittel diese Radikale unterschiedlich stark beeinflussen. Dadurch werden unter Umständen unterschiedliche Copolymerisationsparameter gemessen.

Im Anbetracht dieses Hintergrundes, sollte die Frage beantwortet werden, ob sich die Copolymerisation von S mit GMA im PES mit den in Substanz bestimmten Copolymerisationsparametern beschreiben läßt.

7.5.2 Ergebnisse und Auswertung zur S/GMA-Copolymerisation in PES

Die Änderung des Gewichtsumsatzes mit der Reaktionszeit bei einer Reaktionstemperatur von 190 °C und einer Anfangszusammensetzung von $f_{2,0} = 0,286$ ist in Abbildung 7.6 dargestellt.

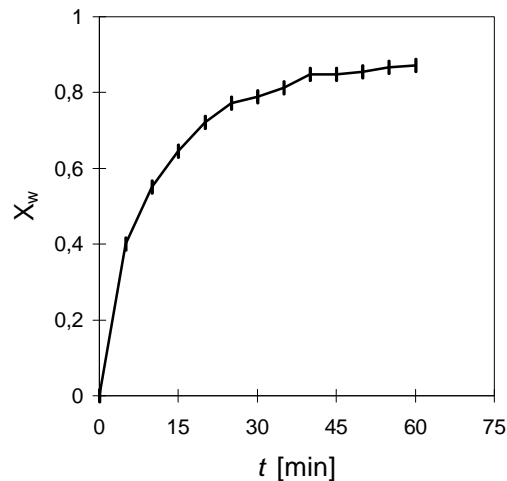


Abbildung 7.6 Umsatz vs. Reaktionszeit für GMA/S Copolymerisation in PES (29,9 Gew-%)
 $f_2 = 0,286$, $T = 190$ °C

Die mittels ^{13}C -NMR bestimmte Zusammensetzung der isolierten Copolymere, sowie die dazugehörigen Umsätze sind in Abbildung 7.7 aufgezeichnet. Daraus ist zu erkennen, daß die experimentell bestimmten Zusammensetzungen der Copolymere $F_{2cum,exp}$ mit den theoretisch berechneten Werte F_{2cum} gut übereinstimmen. Daraus läßt sich schlußfolgern, daß die in Substanz bestimmten Copolymerisationsparameter zur Beschreibung der Copolymerisation von GMA/S in PES herangezogen werden können. Es sei darauf hingewiesen, daß dieses Ergebnis nur für die entsprechende Temperatur und Zusammensetzung der Monomermischung experimentell bestätigt worden ist. Bei einer anderen Temperatur und/oder Zusammensetzung könnten andere Ergebnisse erhalten werden. Dieser Hintergrund müßte bei weiteren Meyer-Lowry Auswertungen stets bedacht werden.

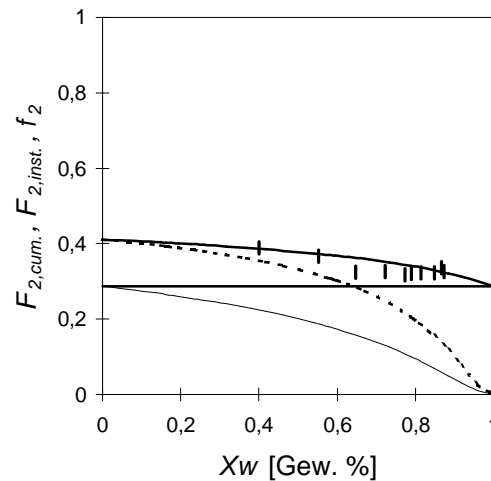


Abbildung 7.7: Abhängigkeit der kumulativen Copolymerzusammensetzung $F_{2,cum}$, der momentanen Copolymerzusammensetzung $F_{2,inst}$ und der Zusammensetzung der Monomermischung f_2 vom Gewichtsumsatz X_w für die thermische S/GMA-Copolymerisation in PES (22,9 Gew.-%) $T = 190\text{ °C}$, $f_{2,0} = 0,286$, $r_1 = 0,356$, $r_2 = 0,785$

7.6 Einfluß von Diffusionseffekten auf die Copolymerisation

Eine wichtige Frage, die im Rahmen der Untersuchungen zur Hochumsatzkinetik behandelt werden sollte, war, inwieweit Diffusionseffekte einen Einfluß auf die Copolymerisation ausüben. Im allgemeinen werden die mit anfangskinetischen Geschwindigkeitskonstanten berechneten Zeit-Umsatz Kurven mit der experimentell bestimmten Zeit-Umsatz Kurve verglichen. Da nicht alle Geschwindigkeitskonstanten verfügbar sind, müssen die Informationen zum Einfluß von Diffusionseffekten auf indirektem Wege erfolgen.

Die ersten Informationen wurden von den Zeit-Umsatz Kurven geliefert. Ein Geleffekt macht sich i.a. durch einen sprunghaften Anstieg des Umsatzes bemerkbar. Wie aus den Abbildungen 7.2, 7.4 und 7.6 hervorgeht, ist dieses Verhalten nicht zu beobachten. Bei der Substanzpolymerisation von MMA wird in der Literatur^[63] jedoch beobachtet, daß mit zunehmender Reaktionstemperatur (120-180 °C) der sprunghafte Anstieg in der Zeit-Umsatz Kurve immer niedriger wird. Die Zeit-Umsatz Kurve nähert sich einem „normalen“ Verlauf an. Einen Hinweis auf

eine nicht-ideale Polymerisation liefert in allen Fällen der auftretende Grenzumsatz. Dieser wird durch eine Diffusionshemmung der Monomere verursacht (Glaseffekt).

Weitere Hinweise zum Einfluß der Diffusion auf die Copolymerisation liefert die Molmassenverteilung der isolierten Copolymeren. In Falle einer idealen Polymerisation nehmen die Molmassen der Copolymeren sowohl differentiell als auch integral aufgrund der abnehmenden Monomerkonzentration ab. Diffusionseffekte führen in erster Linie zu einer Abnahme der Geschwindigkeit der Abbruchreaktion. Dadurch können die aktiven Zentren länger leben und die Molmassen der Polymere nehmen zu. Bedingt durch die weitere Abnahme der Monomerkonzentration bzw. Zunahme der Polymerkonzentration nimmt die Viskosität der Reaktionsmischung weiter zu. Dieses führt dazu, daß die Abbruchgeschwindigkeitskonstante noch stärker abnimmt, was zu einer weiteren Zunahme der Molmassen führt. Die Molmassenverteilungen zeigen die gesamte „Vorgeschichte“ der Polymerisation, d.h. die Molmassenverteilungen besitzen keine monomodale Form. Die untenstehende Abbildung 7.8 sowie Tabelle 7.1 zeigen exemplarisch die Molmassenverteilungen bzw. Molmassen und Dispersionsindices von S/GMA-Copolymeren, die in diskontinuierlichen Versuchen bis zu einem Umsatz von ca. 90 % dargestellt wurden.

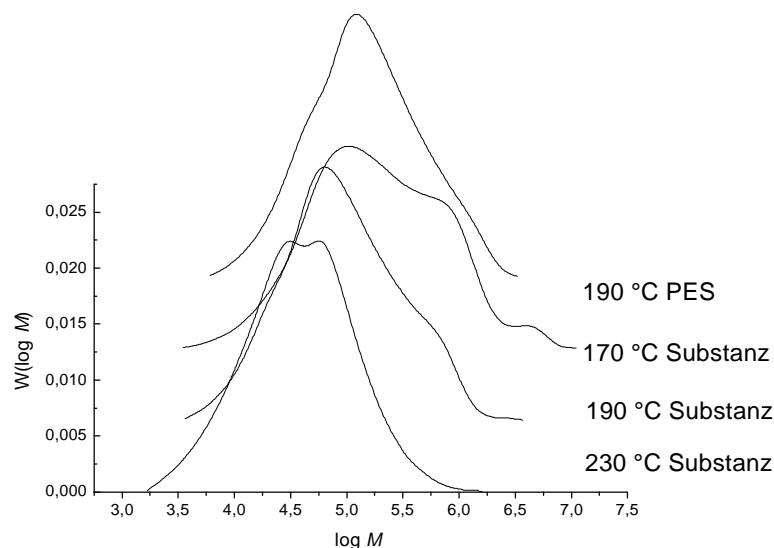


Abbildung 7.8 Molmassenverteilungen der unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (s. Tabelle 7.1) dargestellten Copolymere

Tabelle 7.1 M_n , M_w und Dispersionindex der bis zu einem Umsatz von ca. 0,9 dargestellten Copolymere für verschiedene Temperaturen in Substanz oder PES (29,9 Gew.-%)

Vers. Nr.	Lösungsmittel [Gew.-%]	T [°C]	X_w	M_n [$\times 10^4$ g/mol]	M_w [$\times 10^5$ g/mol]	D
1	0	170	0,838	8,93	3,29	6,03
2	0	190	0,907	5,21	2,05	3,94
3	0	230	0,903	2,06	0,75	3,12
4	29,9	190	0,872	8,48	2,99	3,53

Aus der oben stehenden Abbildung ist wie erwartet zu erkennen, daß bei der Substanzpolymerisation durchaus ein Diffusionseffekt zu beobachten ist. Mit zunehmender Reaktionstemperatur d.h. abnehmender Viskosität wird die Molmassenverteilung deutlich enger, was sich auch in einem niedrigeren Dispersionsindex widerspiegelt. Die Molmassenverteilung des in PES dargestellten Copolymers liegt zwischen den bei 190°C und 230°C in Substanz dargestellten Copolymeren. Eine Durchführung der Versuche bei 230 °C würde eine weitere Verkleinerung des Dispersionsindex verursachen. Die Ausnutzung dieser beiden Effekte, Lösungsmittelverdünung (PES) und hohe Reaktionstemperaturen 230 °C, ist also von Vorteil für die Herstellung engverteilter GMA/S-Copolymere. Diese Schlußfolgerungen sind für die Reaktorauslegung und spätere Versuchsdurchführung in der Kleintechnikumsanlage von Bedeutung. Ein starker Geleffekt kann zu einem Durchgehen des Reaktors durchführen, was sicherheits-technische Probleme aufwerfen könnte.

7.7 Zusammenfassung

Die systematischen Untersuchungen zur Hochumsatzkinetik haben gezeigt, daß die ermittelten Copolymerisationsparameter die S/GMA-Copolymerisation in Substanz über einen weiten Temperatur- und Zusammensetzungsbereich beschreiben. Gleichzeitig ermöglichen die Copolymerisationsparameter auch die Beschreibung der Copolymerisation in PES. Es sei darauf hingewiesen, daß die Untersuchungen in PES nur für eine Zusammensetzung und Temperatur durchgeführt worden sind. Dieses Ergebnis sei aber trotzdem ein Hinweis darauf, daß unter

Umständen die in Substanz ermittelten Copolymerisationsparameter zur Beschreibung der Copolymerisation in PES auch bei anderen Temperaturen und Zusammensetzungen herangezogen werden können. Die Copolymerisationsparameter können also zur Bilanzierung eines kontinuierlichen Reaktors herangezogen werden.

Aus den Verläufen der Zeit-Umsatz Kurven sowie aus den Molmassenverteilungen ergab sich, daß Diffusionseffekte die thermische S/GMA-Copolymerisation bei hoher Temperatur beeinflussen. Mit zunehmender Reaktionstemperatur kann dieser Einfluß zurückgedrängt werden. Der Einsatz eines Lösungsmittels (PES) wirkt sich ebenfalls positiv aus. Diese Schlußfolgerungen sind insbesondere bei der Auslegung der Kleintechnikumsanlage und der entsprechenden Versuchsdurchführung zu berücksichtigen.

Als Nebeneffekt dieser Untersuchungen, ergaben sich die Zeit-Umsatz Kurven für verschiedene Zusammensetzungen und Temperaturen. Diese experimentell bestimmten Kurven repräsentieren eine „Datenbank“ für eine spätere Anpassungsrechnung.

7	Untersuchungen zur Hochumsatzkinetik	39
7.1	Vorbetrachtung zur Hochumsatzkinetik.....	39
7.2	Grundlagen	39
7.3	Experimentelle Durchführung.....	40
7.4	S/GMA-Copolymerisation in Substanz	41
7.4.1	Ergebnisse und Auswertung zum Temperatureinfluß	41
7.4.2	Ergebnisse und Auswertung zur Zusammensetzungsabhängigkeit.....	44
7.5	S/GMA-Copolymerisation in PES	46
7.5.1	Vorbetrachtungen zur Copolymerisation in PES.....	46
7.5.2	Ergebnisse und Auswertung zur S/GMA-Copolymerisation in PES	47
7.6	Einfluß von Diffusionseffekten auf die Copolymerisation	48
7.7	Zusammenfassung	50

8 Planung und Bau einer Kleintechnikumsanlage

8.1 Vorbetrachtungen zur Konzeption der Kleintechnikumsanlage

Im Rahmen dieses Kapitels sollen die Planung und Konzipierung sowie die Funktionsweise einer Kleintechnikumsanlage zur kontinuierlichen Polymerisation von Styrol und GMA dargestellt werden. Im Gegensatz zu der in der in der Diplomarbeit^[16] entwickelte Kleintechnikumsanlage, sollte jetzt eine Produktion von ca. 1 kg Copolymer erreicht werden. Zum besseren Verständnis des (geplanten) Aufbaus der Technikumsanlage, sollen zunächst die Erkenntnisse aus der Diplomarbeit vorgestellt werden.

Im Rahmen der Diplomarbeit, wurde ein Verfahren zur kontinuierlichen Copolymerisation von S/GMA/BA entwickelt. Die dabei eingestellten Reaktionsbedingungen und die wichtigsten Ergebnisse waren im wesentlichen:

1. System: S/GMA/BA mit und ohne Polyester¹
2. Reaktionstemperaturen: 190 °C, 210 °C und 230 °C
3. Verweilzeiten: 40-70 min
4. Umsatz: 80-90 % (bei 230 °C und $t = 60$ min)
5. Molmasse: $M_n \gg 2000$ g/mol (230 °C); $M_n \gg 16800$ g/mol (190 °C), $D \gg 2,2$
6. Glasübergangstemperatur: $-4 \text{ °C} < T_g < 33 \text{ °C}$
7. Zusammensetzung: $0,348 < F_S < 0,385$, $0,312 < F_{GMA} < 0,42$, $0,233 < F_{BA} < 0,319$

Bei den durchgeführten Polymerisationsversuchen traten keinerlei Probleme hinsichtlich einer zu hohen Viskosität auf, obwohl Copolymerisationen in Substanz durchgeführt wurden. Dieses läßt sich mit der weichmachenden Komponente BA erklären. Im Falle einer Copolymerisationen von S mit GMA, d.h. ohne BA, treten höhere Viskositäten auf, die unter Umständen zu einem Durchgehen der Reaktion führen können. Um dieses zu vermeiden, war es notwendig, die Copolymerisation in Anwesenheit eines Polyesters durchzuführen. Zusätzlich mußte beach-

¹ Es handelt sich um einen anderen Polyester bestehend aus folgenden Monomeren: Hexahydrophthalsäureanhydrid und Hexandiol

tet werden, daß der in dieser Arbeit eingesetzte Polyester eine deutliche höhere Viskosität als der in der Diplomarbeit^[16] eingesetzte Polyester besitzt.

8.2 Anforderungen an die Technikumsanlage

Die Polymerisation sollte unter gleichen Reaktionsbedingungen wie in der Diplomarbeit durchgeführt werden, d.h. die Polymerisation wurde in Substanz mit thermischer Initiierung durchgeführt, die Reaktionstemperatur sollte 230 °C betragen und es sollte eine Verweilzeit von etwa 40-70 min eingestellt werden.

Bei der Planung und Entwicklung der Anlage waren grundsätzlich zwei wichtige Probleme zu berücksichtigen. Zum einen mußte eine kontinuierliche Arbeitsweise gewährleistet sein. Der Zulaufstrom und der Ablaufstrom mußten folglich so eingestellt werden, daß das Reaktionsvolumen während der Polymerisation konstant blieb. Der einfachste Fall ergäbe sich, wenn die beiden Ströme gleich groß sind. Dieses ist aber bei einer Polymerisation, wo relativ große Volumenkontraktionen stattfinden, nicht der Fall. Die Technikumsanlage mußte demnach so aufgebaut werden, daß das Reaktionsvolumen bei verschiedenen Volumenströmen des Zu- und Ablaufs konstant blieb. Zum anderen mußte ein schneller Abbruch der Polymerisation gewährleistet sein. Im Falle eines langsamen Abbruchs der Polymerisation können die Restmonomere weiter reagieren und das Ergebnis, die Molmasse (M_n , M_w), den Dispersionsindex (D) und den Umsatz, verfälschen. Diesem Problem kam aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen (230 °C) eine große Bedeutung zu. Hinzu kam noch, daß die Reaktionstemperatur von 230 °C deutlich höher ist als die Siedetemperatur der Monomere, d.h. es stellten sich beachtliche Überdrücke (ca. 10 bar) ein. Aus diesem Grunde mußte der Reaktor ein geschlossenes System darstellen. Erschwerend wirkte sich aus, daß eine Produktion von ca. 1 kg gefordert war.

In den nächsten Abschnitten werden die Ansätze zur Lösung der obengenannten Probleme vorgestellt.

8.2.1 *Konstantes Reaktionsvolumen*

Die wesentlichsten Bestandteile einer üblichen Technikumsanlage zur kontinuierlichen Reaktionsführung sind Rührkessel, Pumpe für den Zulaufstrom und Pumpe oder Regelventil (mit elektrischem oder pneumatischem Stellantrieb) für den Ablaufstrom. Um ein konstantes Reaktionsvolumen bei unterschiedlichen Volumenströmen des Zu- und Ablaufs aufrechtzuerhalten, boten sich verschiedene Lösungsansätze an.

8.2.1.1 Anlage mit Niveaumeßgerät

Die einfachste Lösung bestand in einem Meßgerät (Regelgerät), worüber (unter Einsatz eines Reglers), eine Pumpe bzw. ein Ventil (Stellgerät) des Ablaufstromes gesteuert wird. Somit handelte es sich um einen geschlossenen Regelkreis. Es lag nahe, als Regelgerät ein Niveaumeßgerät einzusetzen. Ein geeignetes Niveaumeßgerät müßte in diesem Fall drei Bedingungen erfüllen:

- Eignung für eine Arbeitsweise bei hohen Reaktionstemperaturen (230 °C) und Drücken (20 bar)
- für einen 1 L Reaktor passende Größe
- direkt auf das Volumen ansprechendes Meßprinzip, d.h. Unabhängigkeit von den Stoffeigenschaften (Dielektrizitätskonstante, spezifische Leitfähigkeit usw.) der einzelnen Komponenten des Reaktionssystems

Niveaumeßgeräte, welche die ersten beiden Bedingungen erfüllten, werden von verschiedenen Firmen angeboten (Fa. Laaser; Fa. Endress & Hauser) und arbeiten nach der kapazitiven Meßmethode. Eine genaue Messung des Volumens setzt voraus, daß sich die kalibrierten dielektrischen Eigenschaften nicht ändern. Dieses ist bei einer chemischen Reaktion nur selten der Fall. Bis zum Erreichen des stationären Zustandes ändert sich die Dielektrizitätskonstante kontinuierlich, so daß keine genaue Angabe des Niveaus möglich ist. Die Pumpe für den Ablaufstrom oder das Regelventil empfangen stets „falsche“ Befehle, dadurch bleibt das Reaktionsvolumen nicht konstant und der stationäre Zustand wird nicht erreicht. Aus diesem Grunde war eine kapazitive Niveaumessung ungeeignet für die Regelung des Auslaufstromes. Erschwerend kam hinzu, daß eine neue Kalibrierung bei jeder Änderung der Monomerverhältnis-

se des Eduktstromes, der Änderung des Lösungsmittels oder des Austauschs eines Monomeren notwendig wäre.

8.2.1.2 Gefluteter Reaktor

Eine im Labor und Technikum oft angewandte Methode zur Einstellung eines konstanten Reaktionsvolumens besteht in einer gefluteten Fahrweise. Zu diesem Zwecke erfolgt der Zulauf am Boden des Reaktors, während der Ablaufstrom am Deckel des Reaktors abgeführt wird. Das Problem der unterschiedlichen Volumenströme des Zu- und Ablaufs könnte auf verschiedene Weise gelöst werden.

Beim ersten entwickelten Konzept (Abbildung 8.1) sollte ein thermischer Massendurchflußmesser als Regelgerät für das Regelventil oder für die Pumpe des Auslaufstromes eingesetzt werden. Der Massendurchflußmesser sollte den Zulaufstrom (Istwert) messen, während beispielsweise das Regelventil den Auslaufstrom so regelte, daß der geforderte Sollwert für den Massendurchfluß des Zulaufs eingehalten wurde. Weil somit Zu- und Ablaufstrom konstant blieben, würde auch das Reaktionsvolumen konstant bleiben. Es sei darauf hingewiesen, daß bei dieser Anordnung Massen- und nicht Volumenströme gemessen werden sollten.

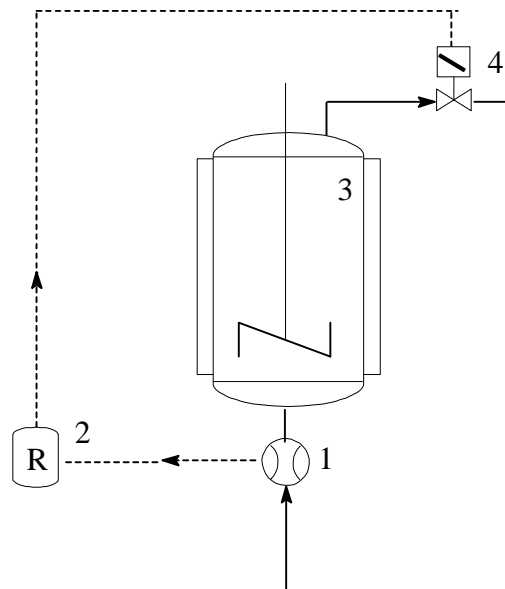


Abbildung 8.1 Anlage mit Massendurchflußmesser als Regelgerät, mit 1 Massendurchflußmesser, 2 Regler, 3 CSTR, 4 Regelventil mit elektrischem Stellantrieb

Für die genaue Bestimmung des Massendurchflusses wurde die Wärmekapazität des Zulaufs benötigt und gleichzeitig war eine Kalibrierung des Massendurchflußmessers für jede unterschiedliche Zulaufzusammensetzung notwendig. Aus diesem Grunde und ferner wegen der hohen Investitionskosten (Massendurchflußmesser Fa. Bronkhorst Hi-Tec 4000 DM, Regelventil 3500 DM) wurde auf einen derartigen Aufbau der Technikumsanlage verzichtet.

Der Massenstrom könnte jedoch auch über die Gewichtsabnahme des auf einer Waage befindlichen Monomerbehälters gemessen werden. Da sich das Gewicht des Monomerbehälters und der Massenstrom um mehrere Größenordnungen (kg bzw. g/min) unterscheiden, würde der Massenstrom nur relativ ungenau bestimmt werden. Ein genaues Ansteuern des Regelventils oder der Pumpe für den Auslaufstrom wäre nicht möglich. Damit schied auch diese Möglichkeit aus.

Eine andere Möglichkeit, bei einem gefluteten Reaktor unterschiedliche Zu- und Ablaufströme so einzustellen, daß das Reaktionsvolumen und der Druck im Reaktor konstant blieben, war der Einsatz eines Druckrückhalteventils unmittelbar nach dem Reaktor. Dieses Druckrückhalteventil war ein von Hand einstellbares, federbelastetes Membranventil, welches je nach Einstellung einen konstanten Druck bei entsprechendem Durchfluß konstant hält. Ein Anlagenaufbau mit einem Druckrückhalteventil schien die günstigste Möglichkeit zu sein und die Vorteile eines derartigen Aufbaus werden kurz zusammengefaßt:

- konstantes Reaktionsvolumen bei unterschiedlichen Zu- und Ablaufströmen
- konstanter Druck im Reaktor; geschlossenes System
- variable Einstellung des Druckes
- geringe Investitionskosten (bis zu 1000 DM)
- leichter Ausbau des Ventils, z.B. zur Reinigung (bei Regelventilen mit Elektromotor meistens sehr schwierig)

Aus den obengenannten Gründen wurde die Technikumsanlage mit einem Druckrückhalteventil geplant bzw. aufgebaut.

8.2.2 Abbruch der Polymerisation

Nach dem Austritt der Produktschmelze aus dem Reaktor war ein schneller Abbruch notwendig, da sonst die restlichen Monomere weiter reagierten, und das Ergebnis der Polymerisation (Umsatz, Molmasse, Dispersionsindex, Zusammensetzung des Polymers) verfälschten. Für einen schnellen Abbruch der Polymerisation boten sich mehrere Möglichkeiten an.

8.2.2.1 Abkühlung der Polymerschmelze

Kontinuierliches Auffangen in einem Auffangbehälter und schnelles Abkühlen des Produktstromes von 230 °C auf 20 °C war schwer möglich. Gleichzeitig war dieses Verfahren nicht sinnvoll, weil die Viskosität der Polymerschmelze mit sinkender Temperatur stark zunimmt und somit könnte ein Rühren nicht mehr möglich sein. Aufgrund der niedrigen Wärmeübergangskoeffizienten von Polymeren würde kein Wärmeaustausch zwischen dem kalten Polymer an den Behälterwänden und dem heißen Polymer in der Mitte des Behälters mehr erfolgen. Um die Viskosität der Polymerschmelze zu senken, könnte diese in einer großen Menge Lösungsmittel aufgefangen werden. Jedoch führt diese Methode zu erheblichen Aufbereitungsproblemen (Entfernung des Lösungsmittels), die kosten- und zeitintensiv sind.

8.2.2.2 Entspannungsverdampfer

Ein Abbruch der Polymerisation könnte nicht nur durch schnelles Abkühlen der Polymerschmelze, sondern auch durch ein schnelles Entfernen der Restmonomere aus der Polymerschmelze erfolgen. Als sehr günstig erwies es sich, die hohe Polymerisationstemperatur zu nutzen, denn bei dieser Temperatur sind die Monomere gasförmig (bei 1 bar). Zu diesem Zwecke wurde der Auslaufstrom kontinuierlich einem zweiten Reaktor, in dem Normaldruck (ggf. Unterdruck) herrschte, zugeführt. Durch diese Entspannung gingen die Restmonomere in die Gasphase über und konnten an einer anderen Stelle kondensiert und abgeführt werden. Durch das Verdampfen der Monomere kühlte sich die Polymerschmelze ab (Verlust der Verdampfungsenthalpie), die Viskosität nahm zu und ein Teil der Restmonomere konnte in der Polymerschmelze verbleiben. Um diesem Vorgang entgegenzuwirken, mußte auch der zweite Reaktor auf Reaktionstemperatur aufgeheizt werden. Die nun monomerefreie Polymerschmelze

floß die Reaktorwände herab und konnte in einem weiteren Behälter aufgefangen werden. Der „Entspannungsverdampfer“ war ebenfalls ein CSTR, mit einem großen Volumen, um eine große Austauschoberfläche zu erzeugen.

Diese Methode bot den Vorteil, daß neben dem Abbruch der Polymerisation gleichzeitig die Monomere aus der Polymerschmelze entfernt wurden. Dadurch entfiel die zeitintensive Aufarbeitung der Polymere.

8.2.3 Aufbau und Funktionsweise der aufgebauten Technikumsanlage

8.2.3.1 Aufbau der Anlage

Aufgrund der oben beschriebenen Druckproblematik, wurde ein 1-L-Stahlautoklav der Firma Büchi ausgewählt. Dieser ist mit einem Mantel und einem beheizbaren Deckel versehen. Der Reaktor ist für eine Betriebstemperatur von 250 °C und einen Druck von 60 bar zugelassen. Aus diesem Grunde waren keine Stabilitätsprobleme zu erwarten.

Die Thermostatisierung des Reaktionsreaktors und des Entspannungsverdampfers erfolgte über einen Umwälzthermostaten N3 der Fa. Haake bzw. K20 KS der Fa. Lauda. Diese sind für Betriebstemperaturen zwischen 45 °C-300 °C ausgelegt. Wegen der hohen Reaktionstemperaturen, die über dem Siedepunkt bzw. der Betriebstemperatur der üblichen Wärmeträger liegen, wurden spezielle Wärmeträger, Min 260 (Fa. Haake) und PN200 (Fa. Lauda), verwendet: Die Flammpunkte der Spezialöle liegen bei 260 °C, so daß keine Probleme zu erwarten waren. Die Temperaturschwankungen der Thermostate liegen laut Herstellerangaben bei $\pm 0,03$ °C. Für beide Reaktoren wurde die externe Temperaturführung mit den thermostateigenen Pt-100 Temperaturfühlern durchgeführt.

Die Rührung der Reaktionslösung wurde mittels einer Rührvorrichtung, bestehend aus magnetgekoppelten MIG[®]-Rührern und einem Antrieb mit Drehmomentaufnehmer Typ FL 200 MH der Firma Fluid, bewerkstelligt. Der Mehrstufen-Impuls-Gegenstromrührer (Abbildung 8.2) ist ein primär axialförderndes Rührorgan und besteht aus mehreren Stufen, die um 90° versetzt übereinander angeordnet sind. Die Strömungskennlinien des MIG-Rührers sind entgegengesetzt der Förderrichtung angesetzt, um eine maximale Durchmischung zu erreichen. Zur

Förderung der Durchmischung wurden zwei Strömungsbrecher eingebaut. Mittels der Drehmomentaufnahme konnte eine stetige Untersuchung der Viskosität der Reaktionslösung erreicht werden. Die Magnetkupplung diente als Überlastschutz des Elektromotors des Rührers und des Drehmomentaufnehmers. Die maximale Belastung des Elektromotors durfte 100 Ncm nicht überschreiten.

Der Entspannungsverdampfer war mit einem wandgängigen Ankerrührer ausgestattet. Dieser bot den Vorteil, eine Ablagerung von Polymer an den Reaktorwänden zu verhindern. Der Reaktionsreaktor besaß vier Einschraubanschlüsse im Reaktordeckel. Diese waren mit Tempera-

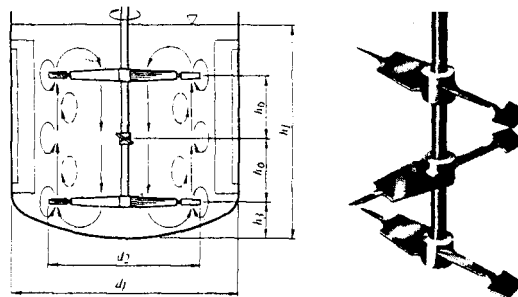


Abbildung 8.2 MIG[®]-Rührer der Firma Fluid

turfühler, Argon-Anschluß mit Sicherheitsventil, Manometer und Verbindung zum Entspannungsreaktor belegt. Am Boden des Reaktors befand sich der asymmetrische Zulauf, um ein Gleiten der zufließenden Monomermischung entlang der Rührerwelle zu verhindern. Zwischen den beiden Reaktoren wurde ein Probeentnahmebehälter (ca. 30 mL) eingebaut. Durch einen Vergleich der Produkteigenschaften des im Entspannungsverdampfer bzw. Probeentnahmebehälter isolierten Polymers sollte die Funktionsweise des Entspannungsverdampfer überprüft werden.

Bei der Förderpumpe für den Eduktstrom handelte es sich um eine Membrandoppelkolbenpumpe mROY A der Fa. MPT. Der maximale Förderstrom bei einem Gegendruck von 46 bar lag bei 5,5 L/h. Die Leistung der Pumpe ließ sich von 0-100 % einstellen. Ein Druckrückhalteventil des Typs ABP-1 von Veriflo Corp. wurde eingesetzt zur Einstellung eines konstanten Überdruckes. Zur Bestimmung des Massen- und damit des Volumenstromes wurde der Vorratsbehälter auf eine Waage (K1200, Fa. Sauter) gestellt.

Die kontinuierliche Aufnahme der Meßwerte erfolgte am PC. Ein A/D-Wandler wandelte die Analog-Signale der verschiedenen Geräte in Digital-Signale um. Am PC wurden die zeitlichen Abläufe des Drehmomentes, der Rührergeschwindigkeit, der Reaktionstemperatur und der Gewichtsabnahme aufgezeichnet. Eine direkte Beobachtung des Volumen- bzw. Massenstromes war wünschenswert. Aus diesem Grund wurde das Computerprogramm zur Meßwertaufnahme^[64] umgeschrieben, so daß am Bildschirm der Massenstrom, genauer die Differenz zweier aufeinander folgender Gewichtsmesspunkte in einem bestimmten Zeitintervall (1 Minute) angezeigt wurde.

8.2.3.2 Funktionsweise der Technikumsanlage

In Abbildung 8.3 ist das Fließschema der aufgrund der obengenannten Anforderungen und Überlegungen entwickelten Kleintechnikumsanlage zur kontinuierlichen Copolymerisation dargestellt.

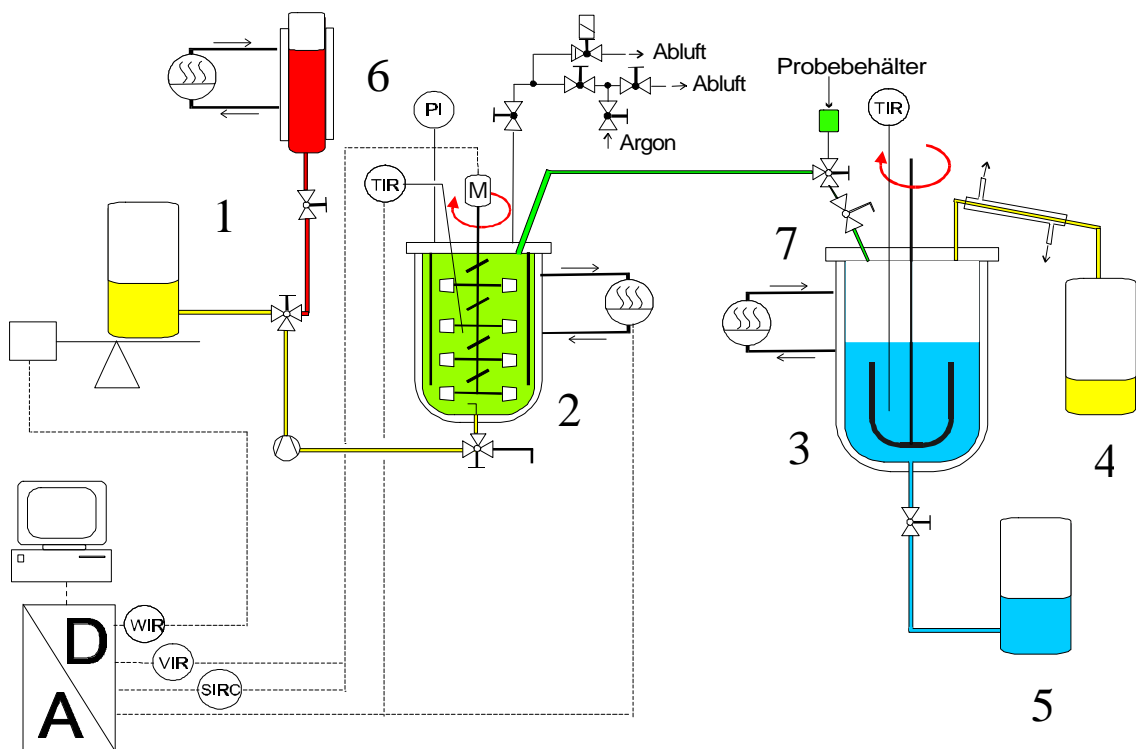


Abbildung 8.3 Fließschema der Technikumsanlage zur kontinuierlichen Polymerisation: 1 Monomerbehälter, 2 CSTR, 3 Entspannungsverdampfer, 4 Auffangbehälter Monomer, 5 Auffangbehälter Polymer, 6 Vorratsbehälter für Lösungsmittel (Reinigung), 7 Druckrückhalteventil

Die Eduktlösung, Monomere und PES wurden am Boden des Reaktors (2) zugefügt. Dadurch wurde gewährleistet, daß sich im Reaktor kein Gasraum bildete. Die Entnahme der Reaktionslösung erfolgte am Deckel des Reaktors, d.h. der Reaktor wurde geflutet gefahren. Dieses bot den Vorteil, daß das Reaktionsvolumen konstant gehalten wurde. Der Druck (ca. 10 bar) im Reaktionssystem wurde über ein Rückhalteventil (7) konstant gehalten. Somit war eine geregelte Fahrweise mit einer Förderpumpe möglich. Der Produktstrom wurde in einen zweiten CSTR (3) gefördert, welcher bei Normaldruck betrieben wurde. Beim Entspannen verdampfte das restliche Monomer. Es wurde in einem Liebigkühler kondensiert und anschließend in einem Auffangbehälter (4) aufgefangen. Das Polymer wurde einem zweiten Auffangbehälter (5) zugeführt. Diese Aufarbeitung war vorteilhaft, da die hohen Reaktionstemperaturen zur Aufarbeitung des Produktes genutzt wurden. Eine Abkühlung und eine mit einer erneuten Aufheizung verbundenen Aufarbeitung wäre unwirtschaftlich. Nach Beendigung eines Polymerisationsversuches wurde der CSTR mit einem Lösungsmittel gespült. Dieser wurde dem Vorratsgefäß (6) entnommen.

Aufgrund einiger bei den verschiedenen Polymerisationen aufgetretener Schwierigkeiten wurde die Anlage ständig weiterentwickelt und verbessert. Der oben dargestellte Aufbau zeigt die nach einer Reihe von Polymerisationsversuchen aufgebaute Anlage. Die Polymerisationsversuche und die dabei aufgetretenen Probleme sowie die einzelnen Stufen der Entwicklung der Polymerisationsanlage werden im nächsten Abschnitt eingehend behandelt.

8	Planung und Bau einer Kleintechnikumsanlage	52
8.1	Vorbetrachtungen zur Konzeption der Kleintechnikumsanlage.....	52
8.2	Anforderungen an die Technikumsanlage.....	53
8.2.1	Konstantes Reaktionsvolumen.....	54
8.2.2	Abbruch der Polymerisation	57
8.2.3	Aufbau und Funktionsweise der aufgebauten Technikumsanlage	58

9 Versuche in der kontinuierlichen Technikumsanlage -CSTR-

Mit den ersten thermischen Copolymerisationen in der Kleintechnikumsanlage (CSTR) sollten niedrigmolekulare Copolymere unterschiedlicher Zusammensetzungen hergestellt werden.

9.1 Thermische S/GMA-Copolymerisationen in Substanz bei 230 °C

Die Monomermischung des ersten Versuches bestand aus 68,4 Gew.-% GMA und 31,6 % S. Es wurde eine Verweilzeit von 55 Minuten und eine Reaktionstemperatur von 230 °C eingestellt. Die Durchmischung erfolgte mittels eines Ankerrührers. Nach etwa einer Verweilzeit stieg die Viskosität stark an und gleichzeitig verfärbte sich das Destillat gelb. Die Zunahme der Viskosität bewirkte einen starken Anstieg des Druckes, weil nun eine höhere Kraft (wird von der Pumpenleistung bestimmt) notwendig war, um den eingestellten Massenstrom durch das Rückhalteventil zu fördern. Bei einem Reaktionsdruck von 35 bar wurde der Versuch abgebrochen. Das aus dem Reaktor entnommene Polymer wies eine inhomogene gelbe Färbung auf. Für das Durchgehen des Reaktors wurden folgende Ursachen in Betracht gezogen:

1. Geleffekt
2. Unvollständige Durchmischung

Ein Geleffekt in dieser Größenordnung, konnte durch die Ergebnisse der diskontinuierlichen Untersuchungen ausgeschlossen werden. Die inhomogene Farbe des Polymers, verursacht durch eine unterschiedliche thermische Belastung, war ein Hinweis auf eine unvollständigen Durchmischung im Reaktor. Um eine vollständige Durchmischung zu erreichen, mußte die Rührung verbessert werden. Die Betriebsgrößen eines Rührers, die verändert werden können, um eine verbesserte Durchmischung zu erreichen, lassen sich in folgende drei Kategorien einteilen:

- Betriebsparameter: Rührergeschwindigkeit, -richtung
- Reaktorgeometrie: Strömungsbrecher, Form und Ort des Zulaufs, Reaktordimensionierung, Anzahl der Rührer, Abstand zwischen den Rührern usw.
- stoffliche Größen: Zusammensetzung der Reaktionsmischung, Lösungsmittelanteil Viskosität usw.

Die unvollständige Durchmischung in diesem Versuch ließ sich auf das Rührorgan, den Ankerührer, zurückführen. Als Abhilfe wurden MIG[®]-Rührer eingebaut. Zur Senkung der Viskosität d.h. zur Verbesserung der Durchmischung wurden die nächsten S/GMA-Copolymerisationen mit dem Polyester PES durchgeführt.

9.2 Thermische S/GMA-Copolymerisationen in PES bei 230 °C

9.2.1 Versuch Nr. 2

Die Eduktlösung der ersten thermischen Copolymerisation mit PES setzte sich aus 39,2 % GMA, 38,6 % S und 22,1 % PES zusammen. Es wurde diesmal eine Verweilzeit von 50 Minuten und eine Reaktionstemperatur von 230 °C eingestellt. Der Versuch verlief ohne besondere Vorkommnisse; die wichtigen Versuchsgrößen Viskosität, Druck und Temperatur blieben annähernd konstant. Die Monomere und das Polymer konnten kontinuierlich abdestilliert bzw. entnommen werden. Es wurde ein Umsatz von 0,85 erzielt. Das hergestellte Copolymer besaß folgende Eigenschaften:

- Zusammensetzung: $F_1 = 0,560, F_2 = 0,440, (^{13}\text{C-NMR})$
- Epoxidäquivalent: $\text{EpÄq.} = 352$
- Molmassen: $M_n = 7,7650 \cdot 10^3 \text{ g/mol}, M_w = 4,5261 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$
- Dispersionsindex: $D = 582$

Es fiel auf, daß das hergestellte Polymer einen sehr hohen Dispersionsindex besaß, im Gegensatz zu dem in der Theorie^[5, 11] vorausgesagten Dispersionsindex von 1,5-2. Das in der Abbildung 9.1 abgebildete GPC-Chromatogramm kann in drei Bereiche eingeteilt werden. Der niedermolekulare Bereich I ($\log [M] = 2-2,8$) konnte dem Polyester zugeordnet werden, wie ein GPC-Chromatogramm des reinen Polyesters (s. auch Abbildung 9.7) zeigte. Im Hauptbereich II ($\log [M] = 3-4,5$) liegt das durch die thermische Copolymerisation hergestellte Produkt. Diese Annahme wird durch die in der Literatur^[13, 14, 18] dargestellten GPC-Chromatogramme verschiedener thermisch hergestellter Styrol-Copolymere bestärkt. Diese beiden Bereiche sind im

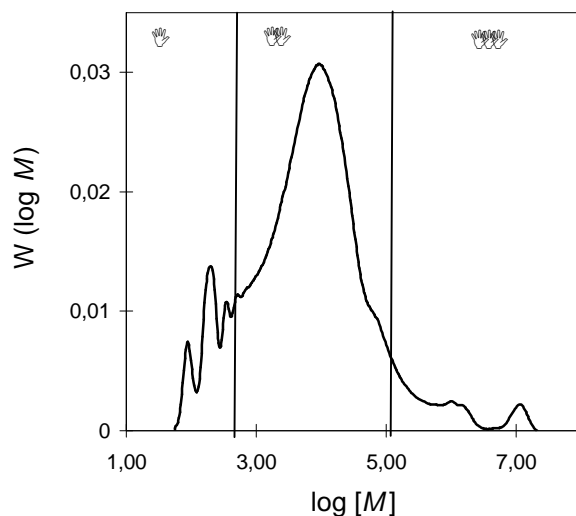


Abbildung 9.1 Molmassenverteilung des S-GMA-Copolymers aus Versuch Nr. 2

allgemeinen bei einer thermischen Copolymerisation von S/GMA in Anwesenheit eines Polyesters zu erwarten. Das Chromatogramm zeigt jedoch auch eine „Verunreinigung“ (Bereich III) mit einem hochmolekularen ($\log[M] = 4,5-7,5$) Anteil. Dieser hochmolekulare Anteil ist der eigentliche Grund für den hohen Dispersionsindex. Als mögliche Ursache für die breite Molmassenverteilung kommen entweder Gebiete unvollständiger Durchmischung - Totzonen - im Reaktor, oder aber eine Vernetzungsreaktion zwischen S/GMA-Copolymer und dem Polyester PES in Betracht. Durch eine unvollständige Durchmischung können aufgrund örtlich hohen Konzentration an Polymermoleküle, teilweise vernetzte Polymerketten entstehen. Diese hochmolekularen Polymerketten (wenige Gew.-% reichen aus) ändern nicht nur den Dispersionsindex drastisch, sondern beeinflussen in diesem Fall die Produkteigenschaften wie Löslichkeit und Viskosität negativ. Die zweite Möglichkeit -Vernetzungsreaktion- erschien unwahrscheinlich, da eine Vernetzungsreaktion bei früheren Polymerisationen^[16] nicht beobachtet wurde. Es handelte sich dabei zwar um einen anderen Polyester, doch sollte die Reaktivität der beiden Polyester ähnlich sein.

Der nächste Versuch wurde mit einem modifizierten Zulauf und erhöhter Rührerdrehzahl durchgeführt.

9.2.2 Versuch Nr. 3

In Anbetracht des normalen Verlaufs des vorherigen Versuches, wurde die Zusammensetzung der Monomermischung für diesen Versuch geändert. Die Monomermischung setzte sich wie folgt zusammen: 56,9 % GMA, 23,2 % S und 19,9 % PES. Der Versuch wurde bei einer Reaktionstemperatur von 230 °C und einer Verweilzeit von 46 Minuten durchgeführt. Nach ungefähr 1,7 Verweilzeiten stiegen Viskosität und Temperatur sprunghaft an. Als die Rührung ausfiel wurde der Versuch abgebrochen. Zum besseren Verständnis des Reaktionsablaufes sind in den beiden untenstehenden Diagrammen die beiden wichtigen Versuchsparameter, Temperatur und Drehmoment, für die Versuche Nr. 2 und Nr. 3 abgebildet. Der sprunghafte Anstieg der Temperatur und des Drehmomentes ist bei Versuch Nr. 3 deutlich zu erkennen.

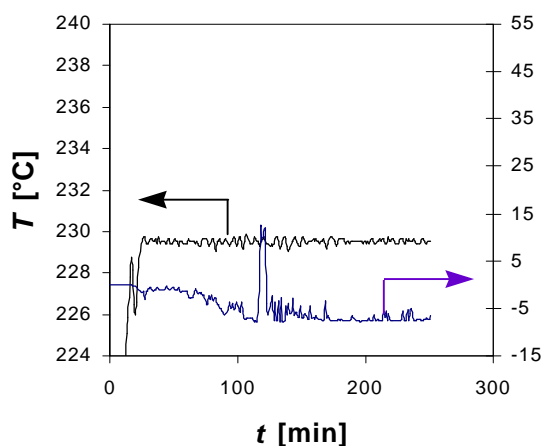


Abbildung 9.2 Änderung der Temperatur und des Drehmomentes mit der Zeit Versuch Nr. 2

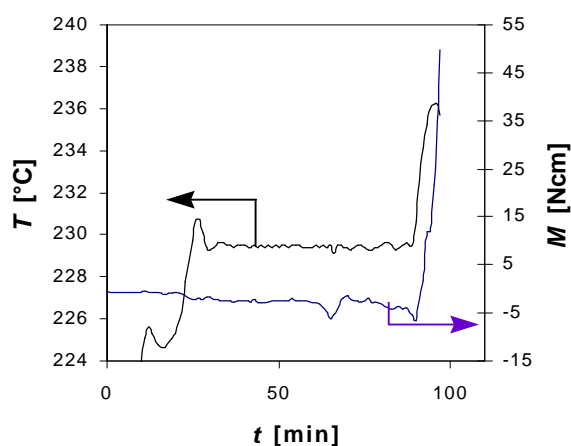


Abbildung 9.3 Änderung der Temperatur und des Drehmomentes mit der Zeit Versuch Nr. 3

Nach Abkühlen des Reaktors wurde die bei Raumtemperatur festgewordene Polymerschmelze untersucht. Die Polymerschmelze wies eine inhomogene Färbung auf. Das Polymer entlang der Rührwelle war tiefgelb gefärbt, während das Polymer in der Nähe der Reaktorwand farblos war. Anscheinend funktionierte die Durchmischung im Zentrum des Reaktors entlang der Rührwelle nicht. Es bildeten sich vermutlich Zonen hoher Monomerkonzentration, die eine unkontrollierte Reaktion zur Folge hatten. Durch die steigende Temperatur wurde das Polymer thermisch erheblich belastet, was möglicherweise die gelbe Farbe verursacht hat.

Als mögliche Ursache für das Entstehen der lokalen Monomeranreicherung wurden wiederum die Rührorgane in Betracht gezogen. Entgegen der Abbildung im Produktkatalog (s. auch Abbildung 8.2) sind die Rührer nicht rechts-, sondern linksdrehend. Das hat eine Umkehr der Strömungskennlinien zur Folge und somit ist die Richtung der durch den Rührer erzeugten Strömung gleich der Förderrichtung. Dies hatte zur Folge, daß die Monomermischung entlang der Rührerwelle nach oben zum Auslauf gefördert wurde. Die hohe Monomerkonzentration führte anschließend zum Durchgehen des Reaktors.

Als Abhilfe wurde die Drehrichtung des Rührmotors geändert. Gleichzeitig wurden zusätzliche MIG-Rührer eingebaut, um einen bestimmten optimalen Abstand zwischen den Rührorganen (lt. Produktunterlagen Fa. Fluid) einzuhalten. Dies war notwendig, da der Reaktor ein ungünstiges Verhältnis von Höhe/Durchmesser (2,55) besaß. Zur weiteren Senkung der Viskosität wurde der Anteil an Polyester um 5 % erhöht.

9.2.3 Versuch Nr. 4

Dieser Versuch wurde bei einer Reaktionstemperatur von 230 °C mit folgender Zusammensetzung durchgeführt: 53,6 % GMA, 21,4 % S, 25,0 % PES. Er zeigte denselben Verlauf wie Versuch Nr.3. Nach diesem Versuch stellte sich die Frage, ob das beobachtete Durchbrennen des Reaktors doch nicht primär von einem Durchmischungsproblem verursacht wird. Eine andere Ursache könnte in der hohen Polymerisationsgeschwindigkeit bei hohem GMA-Anteil liegen. Wird pro Zeiteinheit mehr Wärme frei als abgeführt werden kann, brennt der Reaktor durch. Einen zusätzlichen Hinweis gab die Diplomarbeit^[16], wo alle Versuche mit einem geringen Anteil an GMA (35 % GMA, 35 % BA, 30 % S) durchgeführt wurden. Im nächsten Versuch sollte bei nahezu unveränderter Anlage ein Versuch mit einem geringeren Anteil an GMA durchgeführt werden. Als einzige Änderung wurde ein Zulaufrohr eingebaut, welches die Monomermischung dem Reaktionsraum seitlich an den Wänden zuführte. Diese bauliche Maßnahme diente dazu, ein Gleiten der Mischung entlang der Rührwelle zu verhindern.

9.2.4 Versuch Nr. 5

Die Monomermischung setzte sich aus 55 % S, 23 % GMA und 22 % PES zusammen. Der Versuch wurde bei einer Temperatur von 230 °C und einer Verweilzeit von 49 Minuten durch-

geführt. Die Reaktionstemperatur blieb während des Versuches konstant, dagegen änderte sich das Drehmoment im Verlauf der Polymerisation. Zusätzlich trat bei diesem Versuch ein neues Problem auf. Die Destillationseinheit wurde durch polymerisierendes Monomer zugesetzt. Eine Entnahme des Copolymers war nach ca. 2 Verweilzeiten auch nicht mehr möglich. Nach ca. 4 Verweilzeiten wurde der Versuch abgebrochen, jedoch wurde noch eine Probe aus dem Reaktor entnommen.

Die Untersuchung des Polymers aus dem Reaktor (es handelt sich dabei um die Polymer-schmelze aus dem CSTR) zeigte nur noch eine ganz schwache Gelbfärbung. Das während des Versuches isolierte Produkt, wurde bezüglich Molmasse, Umsatz und Zusammensetzung untersucht:

- Molmassen: $M_n = 3,86 \cdot 10^3$ g/mol, $M_w = 4,98 \cdot 10^5$ g/mol, $D = 128,1$
- Umsatz: $X_w = 0,869$
- Zusammensetzung: $F_1 = 0,750$ $F_2 = 0,250$

Die gelpermeationschromatographische Untersuchung ergab, daß auch bei diesem Versuch hochmolekulare Polymermoleküle entstanden war. Zusammen mit der leicht gelben Farbe des Polymers aus dem Reaktor war dieses ein Hinweis, daß auch dieser Versuch nicht optimal gelaufen war.

Eine andere mögliche Ursache für das Durchgehen der Polymerisation könnte ein ungünstiges Verhältnis von Reaktorlänge zu -durchmesser sein. So ist bei üblichen kontinuierlichen Rührkesseln die Höhe kleiner oder in der Größenordnung des Reaktordurchmessers. Bei dem in dieser Arbeit eingesetzten Reaktor beträgt das Verhältnis von Reaktorhöhe zum -durchmesser 2,38. Durch dieses ungünstige Verhältnis könnte der Rührkessel sich dem Verhalten eines Rohrreaktors annähern. Dadurch treten im Reaktionsverlauf auch diskontinuierliche Einflüsse auf. Diese können anscheinend durch die MIG-Rührer nicht verhindert werden, so daß die dadurch entstehenden hohen örtlichen Monomerkonzentrationen das Durchgehen des Reaktors verursachen.

Wegen der obengenannten Gründe, wurde ein neues Konzept entwickelt, das hauptsächlich auf dem Konzept der in der Diplomarbeit^[16] entwickelten Polymerisationsanlage basierte.

9.3 Neue Anlage zur kontinuierlichen thermischen Polymerisation

9.3.1 Aufbau und Funktionsweise der Kleintechnikumsanlage

Die neue Anlage ist in Abbildung 9.4 abgebildet. Die Monomermischung wird mittels eines Eintauchrohres am Boden des CSTR (1) zugeführt. Die Polymerlösung verläßt über ein im Auslauf eingebautes Steigrohr den Reaktor. Gleichzeitig wird dadurch das Reaktionsvolumen konstant (439 mL) gehalten. Bis zum stationären Zustand wird der Produktstrom im Auffangbehälter (2) aufgefangen. Beim Erreichen des stationären Zustandes wird der Produktstrom dem zweiten Auffangbehälter (3) zugeführt. Dieser ist ein gerührter Kessel, in dem eine bestimmte Menge Lösungsmittel (ca. 2 L Toluol) vorgelegt wird. Dieser Reaktor wird intensiv gekühlt, so daß keine Aufheizung des Lösungsmittels zustande kommt. Durch diese Maßnahme wird die thermische Polymerisation gestoppt, und gleichzeitig fällt das Produkt in einer fließfähigen Form an, d.h. es kann dem Reaktor problemlos entnommen werden. Die Vorteile dieser Anlagenausführung liegen in

- der Einfachheit,
- dem geringen zeitlichen Aufwand des Aufbaus
- geringen Investitionskosten
- dem niedrigen Monomerverbrauch

Ein weiterer Vorteil liegt sicherlich auch in der mit dieser Anlagenausführung während der Diplomarbeit gesammelten Erfahrung. Als Nachteil kann der zusätzliche Arbeitsschritt, Aufbereitung der Polymerlösung - Abdestillation des Toluols - angesehen werden. Diese Verfahrensweise muß für technische Anwendungen nicht unbedingt übernommen werden, da es andere preisgünstigere Alternativen gibt.

Da in der Diplomarbeit^[16] bei allen Versuchen, mit und ohne Polyester, 190-230 °C, kein Durchbrennen des Reaktors beobachtet wurde, sollten keine Probleme auftreten.

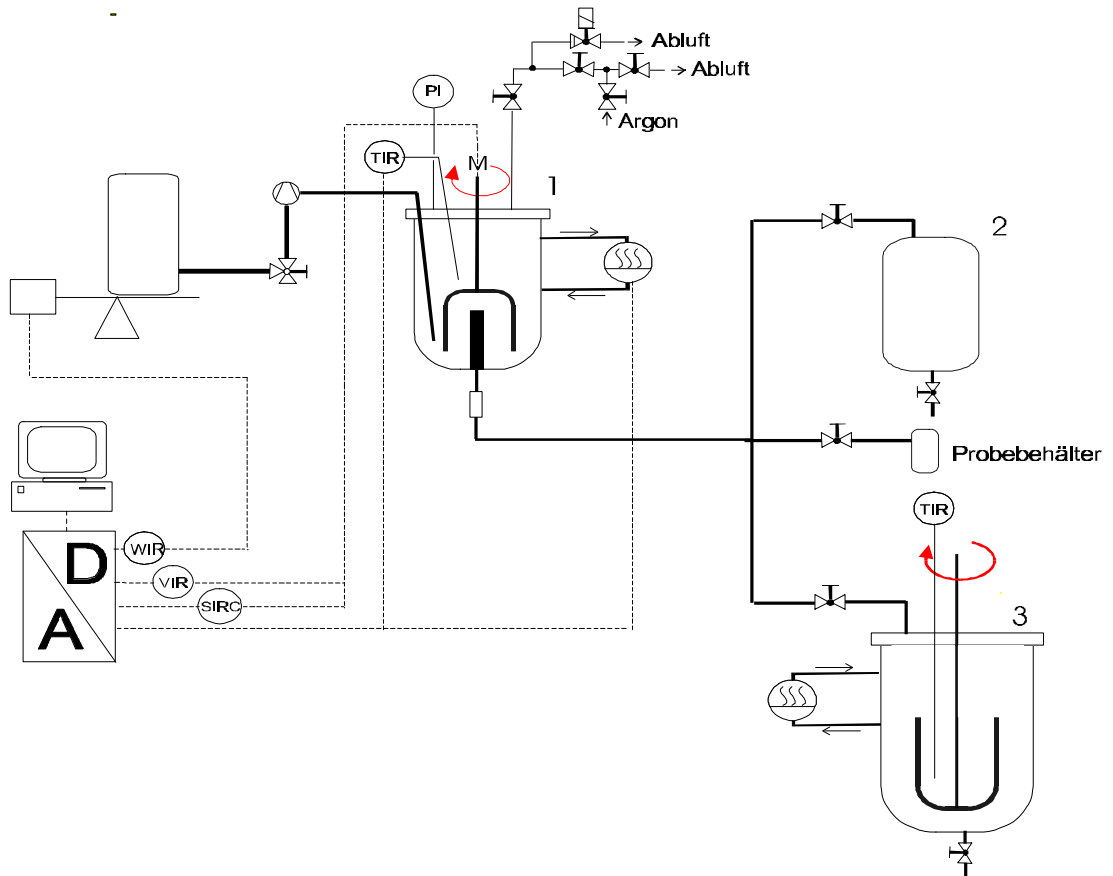


Abbildung 9.4 Fließschema der neuen Polymerisationsanlage zur kontinuierlichen Polymerisation
 1 Reaktor, 2 Auffangbehälter für Anlaufphase, 3 Auffangbehälter für Produkt

9.3.2 Versuch Nr. 6

Der erste Versuch in der umgebauten Kleintechnikumsanlage wurde bei einer Reaktionstemperatur von 230 °C und einer Verweilzeit von 44 min mit folgender Zusammensetzung durchgeführt: 48,3 % S, 24,8 % GMA und 26,8 % PES. Nach ca. 3 Verweilzeiten wurde der Versuch aufgrund stark zunehmender Viskosität abgebrochen. Das aus dem Auslauf entnommene Polymer besaß folgende Eigenschaften:

- Molmassen: $M_n = 7,29 \cdot 10^2$ g/mol, $M_w = 1,54 \cdot 10^5$ g/mol, $D = 211,4$
- Umsatz: $X_w = 0,8479$
- Zusammensetzung: $F_1 = 0,677$, $F_2 = 0,323$,

An diesem Punkt der Arbeit konnte eine Vernetzungsreaktion von Copolymer und Polyester nicht mehr ausgeschlossen werden. In Betracht würde eine Reaktion der Carboxy- oder Hydroxygruppen des Polyesters mit den Epoxidgruppen des GMA kommen. Einen Hinweis auf eine derartige Reaktion gaben die hochmolekularen Polymeranteile der aus den Versuchen Nr. 2, Nr. 5 und Nr. 6 isolierten Copolymere (s. auch Abbildung 8.1). Es sei darauf hingewiesen, daß die Polymere aus den Versuchen Nr. 5 und Nr. 6 vor dem Erreichen des stationären Zustandes gebildet worden sind. Auffällig ist, daß die mit hohem GMA-Anteil durchgeführten Copolymerisationen deutlich früher durchgingen als die mit einem geringen GMA-Anteil. Um eine Vernetzungsreaktion auszuschließen, wurden nun Versuche in einem inerten Lösungsmittel - Xylol - durchgeführt.

9.4 Thermische S/GMA-Copolymerisationen in Xylol bei 230 °C

9.4.1 Durchführung und Ergebnisse

Die thermischen Copolymerisationen in Xylol wurden analog zu den Copolymerisationen in PES durchgeführt. Die Versuchsbedingungen der Copolymerisationen in Xylol sind in den untenstehenden Tabellen aufgelistet.

Tabelle 9.1 Reaktionsbedingungen der therm. S/GMA-Copolymerisationen in Xylol bei 230 °C

Vers. Nr.	f_1	f_2	Xylol [Gew.-%]	T [°C]	τ [min]
7	0,726	0,274	30,0	230	35
8	0,508	0,492	29,9	230	33
9	0,303	0,697	30,0	230	31

Die Copolymerisationen in Xylol liefen ohne Probleme ab. Die wichtigen Versuchsparameter, Temperatur und Drehmoment bzw. Viskosität, blieben konstant oder änderten sich nur im erwarteten Rahmen bis zum Erreichen des stationären Zustandes. Die nächste Tabelle zeigt die Ergebnisse der Copolymerisationen in Xylol.

Tabelle 9.2 Ergebnisse der thermischen S/GMA-Copolymerisationen in Xylol bei 230 °C
(EA = Elementaranalyse, MW = Mittelwert)

Vers. Nr.	X_w	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	F_2	F_1
V-7	0,682	$7,76 \cdot 10^3$	$7,91 \cdot 10^4$	2,46	0,317 EA	0,683
					0,295 ^{13}C -NMR	0,705
					0,306 MW	0,694
V-8	0,590	$1,01 \cdot 10^3$	$7,96 \cdot 10^3$	7,88	0,501 EA	0,410
					0,470 ^{13}C -NMR	0,530
					0,485 MW	0,515
V-9	0,480	$1,55 \cdot 10^3$	$8,43 \cdot 10^3$	5,44	0,615 EA	0,385
					0,579 ^{13}C -NMR	0,421
					0,597 MW	0,403

9.4.2 Auswertung

Die Copolymerisationen in Xylol zeigten, daß man in der Lage ist, thermische Copolymerisationen von S mit GMA bei 230 °C in Xylol durchzuführen. Die Molmassenverteilungen (s. Abbildung 9.5) weisen im hochmolekularen Bereich keine multimodale Form auf. Bei einer kontinuierlichen Polymerisation in Xylol treten folglich keine Vernetzungen auf. Man kann von einer radikalischen Copolymerisation unter idealen Bedingungen ausgehen.

In Abbildung 9.5 fällt auf, daß die GPC-Chromatogramme der Copolymere aus den Versuchen Nr. 8 und Nr. 9 eine bimodale Form aufweisen. Dem ersten Teil des Chromatogramms können Diels-Alder Oligomere zugeordnet werden, während der Hauptpeak das über die radikalische Polymerisation entstandene Copolymer wiedergibt. Im Vergleich zum Versuch Nr. 7 ist diese Tatsache die Ursache für die deutlich niedrigeren Molmassen der Copolymere aus den Versuchen V-8 und V-9 bzw. deren größeren Dispersionsindex.

Um einen Vergleich der Molmassen der thermisch hergestellten Copolymere ohne den Beitrag der DA-Dimere zu den Molmassenmittelwerten durchführen zu können, wurde das Maximum

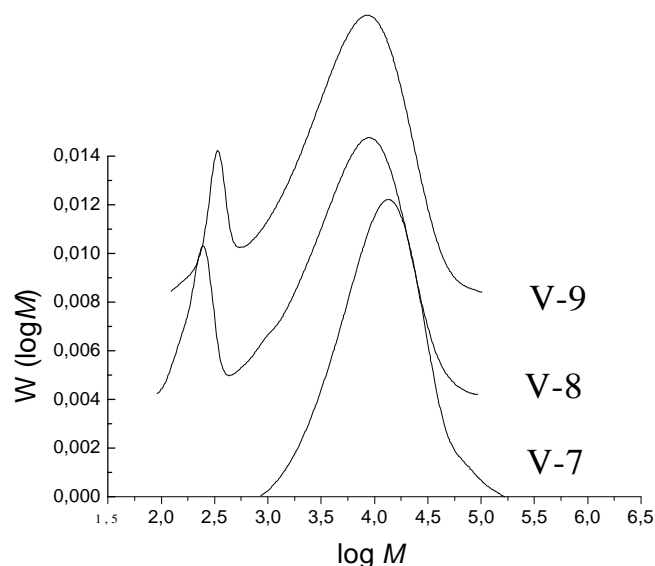


Abbildung 9.5 GPC-Chromatogramme der thermischen S/GMA-Copolymerisationen in Xylol

des Hauptpeaks M_{Peak} bestimmt. Zu diesem Zwecke wird die 1. Ableitung der Molmassenverteilung bestimmt. Das Maximum in der Molmassenverteilung ist in der 1. Ableitung ein Wendepunkt. Dieser kann genau lokalisiert werden, da er sich durch einen Vorzeichenwechsel auszeichnet. In Abbildung 9.6 ist exemplarisch eine derartige Auswertung dargestellt.

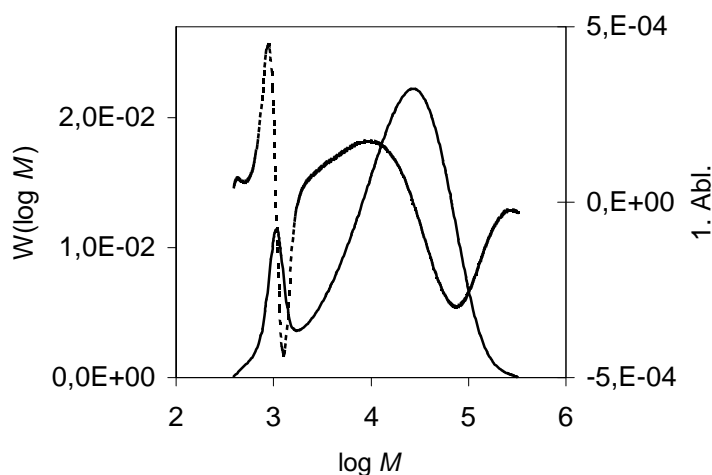


Abbildung 9.6 Bestimmung von M_{Peak} der thermische hergestellten Copolymere in Xylol,
Versuch V-8, — Verteilung, - - - 1. Ableitung

Die Maxima M_{Peak} der in Xylol bei einer Temperatur von 230 °C thermisch hergestellten Copolymere sind in der unten stehenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 9.3 Maxima der Molmassenverteilungen der thermisch hergestellten S/GMA-Copolymere in Xylol (230°C)

Vers. Nr.	M_{Peak} [g/mol]
V-7	13367
V-8	8842
V-9	8483

Der Tabelle 9.3 ist zu entnehmen, daß sich die Maxima der Molmassenverteilungen mit zunehmendem GMA-Anteil zu niedrigeren Molmassen verschieben. Dieses läßt sich auf die bei hohem GMA-Anteil höhere Konzentration an DA-Dimeren zurückführen, denn diese kontrollieren mittels ihrer hohen Übertragungskonstante die Molmassen der entstehenden Copolymere.

Das vollständige Fehlen eines Hinweises auf eine Vernetzungsreaktion oder einen Geleffekt bei diesen Versuchen ist ein Hinweis, daß der Polyester PES eine Vernetzungsreaktion mit dem S/GMA-Copolymer eingeht. Die Molmassenverteilungen der bei den kontinuierlichen Polymerisationsversuchen mit dem Polyester hergestellten Polymere wiesen im hochmolekularen Bereich ein oder mehrere Maxima auf. Für die Entstehung dieser „Verunreinigungen“ kommt eine säurekatalysierte Vernetzung über die Epoxidgruppe des Glycidylmethacrylat in Frage. Aus diesem Grunde war eine Überprüfung der Eignung des Polyesters als Lösungsmittel für die thermische Polymerisation von Styrol und Glycidylmethacrylat bei hohen Temperaturen (230°C) unerlässlich.

9.5 Untersuchungen zur Vernetzungsreaktion von Poly-S-ran-GMA mit PES

9.5.1 Vorbetrachtungen

Aus dem obigen Abschnitt ergab sich, daß eine Vernetzungsreaktion zwischen dem Poly-Styrol-ran-Glycidylmethacrylat und dem Polyester nicht mehr ausgeschlossen werden konnte. Die Vernetzung, die vermutlich säurekatalysiert über die Epoxidgruppen des Copolymers ver-

läuft, führt zu einer steigenden Viskosität, was letztlich das „Durchbrennen des Reaktors“ verursacht haben könnte. Eine Überprüfung der Eignung des Polyesters PES als Lösungsmittel für die thermische Copolymerisation von Glycidylmethacrylat mit Styrol war folglich notwendig.

Neben der säurekatalysierten Vernetzung über die Epoxidgruppen des Glycidylmethacrylat kam ferner auch eine Vernetzung aufgrund nicht idealer Reaktionsbedingungen bei der radikalischen Polymerisation (Gel-, Glaseffekt usw.) in Frage. Um eine säurekatalysierte Vernetzung auszuschließen zu können, sollte zunächst untersucht werden, ob eine Vernetzung in Abwesenheit der beiden Monomere stattfindet. Falls der Polyester mit dem Poly-Styrol-ran-Glycidylmethacrylat reagiert, kann eine Vernetzung über einen radikalischen Mechanismus wenn nicht ausgeschlossen, so doch zumindest als wenig wahrscheinlich betrachtet werden. Wenn die beiden Polymere miteinander reagieren, würde die Vernetzung in Anwesenheit des Monomeren Glycidylmethacrylat viel schneller und ausgeprägter sein. Der Grund dafür wäre die höhere Konzentration an Epoxidgruppen sowie die größere Beweglichkeit des Monomeren.

Eine weitere Frage, die noch beantwortet werden mußte, war der Einfluß von Wasser auf das Reaktionsgeschehen. Dieses war insofern notwendig, da festgestellt wurde, daß das gelieferte GMA mit Wasser verunreinigt war. In einer routinemäßigen Überprüfung der Chemikalie mittels der Gaschromatographie konnte das Wasser nicht nachgewiesen werden. Erst bei einem Mischungsversuch Xylol/GMA konnte die Anwesenheit des Wassers festgestellt werden.

9.5.2 Versuchsplannung

Der Nachweis einer Vernetzungsreaktion wurde mittels einer gelpermeationschromatographischen Untersuchung durchgeführt. Ein Blend aus Polyester und Poly-Styrol-ran-Glycidylmethacrylat besitzt eine GPC-Kurve, die sich additiv aus den GPC-Kurven der einzelnen Komponenten (PES und V-7) zusammensetzt. Im Falle einer Vernetzungsreaktion zwischen den beiden Komponenten müßte man eine Änderung der GPC-Kurve, insbesondere im hochmolekularen Teil, beobachten. Das Ausmaß an Vernetzungsreaktionen kann an der Änderung der Molmassenmittelwerte (M_n , M_w) und der Dispersionsindizes (D) bzw. an der Änderung der Gestalt der GPC-Kurve beobachtet werden.

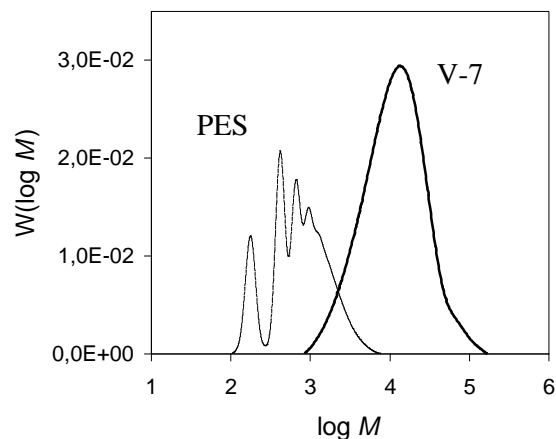


Abbildung 9.7 Molmassenverteilungen der Komponenten für die Vernetzungsversuche:
Poly-S-ran-GMA V-7, Polyester PES

9.5.3 Experimentelle Durchführung

In rührbaren Batchreaktoren wurde eine Mischung aus 60 Gew.-% Poly-Styrol-ran-Glycidylmethacrylat, 25 % PES und 15 % Ethylbenzol hergestellt. Die Zusammensetzung der Mischung wurde gewählt, um die Konzentrationsverhältnisse im stationären Zustand des CSTR (230°C, $\tau \approx 40\text{min}$) zu simulieren, wobei das Ethylbenzol als Monomerersatz diente. Damit sollten auch die hydrodynamischen Gegebenheiten im CSTR simuliert werden. Bei den Versuchen, die den Wassereinfluß auf das Reaktionsgeschehen aufklären sollten, wurden 10 % H₂O bezogen auf den Feststoffgehalt (Polymer und Polyester) zugesetzt. Die Batchreaktoren wurden in ein auf der vorgesehenen Reaktionstemperatur (230°C) temperiertes Ölbad eingeführt. Nach bestimmten Zeitpunkten wurden die Reaktoren dem Ölbad entnommen und so schnell wie möglich abgekühlt (Eisbad). Nach Entfernung der flüchtigen Komponenten (Vakuum, 75 °C, 24 h) wurden die so isolierten Polymere einer gelpermeations-chromatographischen Untersuchung unterzogen.

9.5.4 Ergebnisse der Vernetzungsversuche bei 230 °C

Die unten stehende Tabelle gibt eine Übersicht über die Reaktionsbedingungen sowie über die Ergebnisse der „Vernetzungsversuche“ bei einer Temperatur von 230 °C.

Tabelle 9.4 Ergebnisse der Vernetzungsversuche bei einer Reaktionstemperatur von 230 °C

<i>Nr.</i>	<i>T</i> [°C]	<i>t_R</i> [min]	Gew.-% H ₂ O	<i>M_n</i> [g/mol]	<i>M_w</i> [g/mol]
Net-17	---	0	0	0,7899 · 10 ³	1,3106 · 10 ⁴
Net-1	230	15	0	1,3719 · 10 ³	1,5944 · 10 ⁴
Net-2	230	30	0	1,0065 · 10 ³	1,3292 · 10 ⁴
Net-28	230	45	0	1,0128 · 10 ³	1,9844 · 10 ⁴
Net-4	230	60	0	1,3737 · 10 ³	2,1789 · 10 ⁴
Net-5	230	15	10	1,1330 · 10 ³	1,5253 · 10 ⁴
Net-6	230	30	10	0,8809 · 10 ³	1,9975 · 10 ⁴
Net-7	230	45	10	1,3588 · 10 ³	2,3748 · 10 ⁴
Net-8	230	60	10	1,1952 · 10 ³	4,0448 · 10 ⁴

9.5.5 Auswertung der Vernetzungsversuche bei 230 °C

Betrachtet man die GPC-Kurven der in Abschnitt 9.5.4 vorgestellten Versuche, so bemerkt man, daß im Vergleich zu der Nullprobe (Net-17) eine Schulter im hochmolekularen Teil der GPC-Kurve entstanden ist. Diese nimmt mit der Reaktionszeit zu. Vergleicht man die Versuche mit und ohne Wasser, so ist festzustellen, daß die „Schulter“ bei den Versuchen mit Wasser deutlich akzentuierter ist. Bei dem Versuch Net-8 hat sich die Schulter sogar zu einem eigenständigen Maximum in der GPC-Verteilung entwickelt (s. Abbildung 9.8).

Einen viel deutlicheren Hinweis auf eine Vernetzungsreaktion gibt die Änderung des Gewichtsmittels der Molmassenverteilung M_w mit der Reaktionszeit (Abbildung 9.9). Der Abbildung 9.9 ist zu entnehmen, daß das Gewichtsmittel mit der Reaktionszeit zunimmt. Diese Zunahme ist bei den Versuchen mit Zusatz von Wasser deutlich stärker.

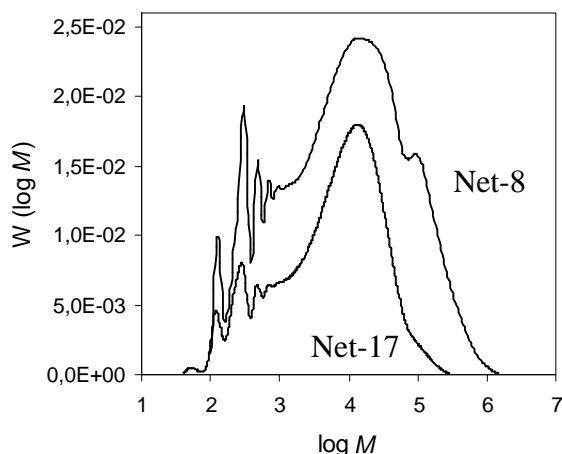


Abbildung 9.8 Molmassenverteilung der Produkte aus den Vernetzungsversuchen: Net-17 (Nullprobe) und Net-8 (s. auch Abbildung 9.7)

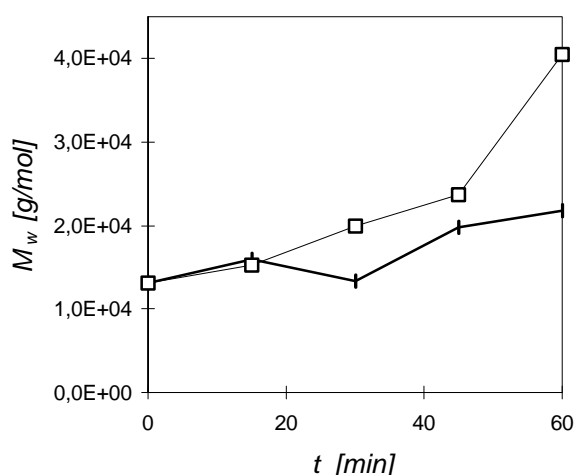


Abbildung 9.9 Änderung von M_w mit der Reaktionszeit bei einer Reaktionstemperatur von 230°C **o** ohne H_2O , **f** mit H_2O

Eine Vernetzungsreaktion zwischen dem Polyester PES und Poly-Styrol-ran-Glycidylmethacrylat war somit nachgewiesen worden. Die Anwesenheit von Wasser hatte eine deutliche Zunahme der Vernetzung zur Folge. Wahrscheinlich katalysiert das Wasser durch Protonierung der Epoxidgruppe die Vernetzungsreaktion. Als Protonendonoren fungieren die Carboxylendgruppen des Polyesters. Es sei darauf hingewiesen, daß das eingesetzte Copolymer nur einen geringen Anteil an GMA besaß ($F_2 = 0,308$). Bei einem Copolymer mit einem höheren GMA-Anteil, d.h. einer höheren Anzahl an Epoxidgruppen, würde das Ausmaß an Vernetzung viel größer sein. Diese Annahme stand im Einklang mit der Beobachtung, daß das Durch-

brennen des Reaktors bei Versuchen mit hohem GMA-Anteil viel früher stattfand als bei den Versuchen mit einem niedrigen GMA-Anteil.

Damit der Polyester weiterhin als Lösungsmittel für die S/GMA-Copolymerisation eingesetzt werden konnte, mußten die Reaktionsbedingungen geändert werden. Bei diesen neuen Reaktionsbedingungen sollten keine Vernetzungsreaktionen mehr stattfinden. Als erste Konsequenz mußte die Reaktionstemperatur erniedrigt werden. Es stellte sich die Frage, ob eine Vernetzung auch bei einer tieferen Temperatur, z.B. 190°C, in nachweisbarem Umfang abläuft.

9.5.6 Ergebnisse der Vernetzungsversuche bei 190 °C

Die unten stehende Tabelle zeigt eine Übersicht der Reaktionsbedingungen, sowie Ergebnisse der Versuche bei einer Temperatur von 190 °C.

Tabelle 9.5: Ergebnisse der Vernetzungsversuche bei einer Reaktionstemperatur von 190 °C

<i>Nr.</i>	<i>T</i> [°C]	<i>t_R</i> [min]	Gew.-% H ₂ O	<i>M_n</i> [g/mol]	<i>M_w</i> [g/mol]
Net-17	---	0	0	7,8992 · 10 ²	1,3106 · 10 ⁴
Net-13	230	15	0	7,6356 · 10 ²	1,2670 · 10 ⁴
Net-14	230	30	0	7,2295 · 10 ²	1,5152 · 10 ⁴
Net-15	230	45	0	8,1309 · 10 ²	1,4512 · 10 ⁴
Net-16	230	60	0	8,4251 · 10 ²	1,4572 · 10 ⁴

9.5.7 Auswertung der Vernetzungsversuche bei 190 °C

In Abbildung 9.10 ist die Änderung des Gewichtsmittels M_w mit der Reaktionszeit dargestellt. Darin ist zu erkennen, daß sich die Gewichtsmittelwerte mit der Reaktionszeit nicht ändern. Auch eine Untersuchung der GPC-Kurven ergab keinen Hinweis auf eine Vernetzung. Eine Vernetzung ist somit bei einer Reaktionstemperatur von 190 °C und einer Reaktionszeit von 60 min mit der eingesetzten Methode nicht nachzuweisen.

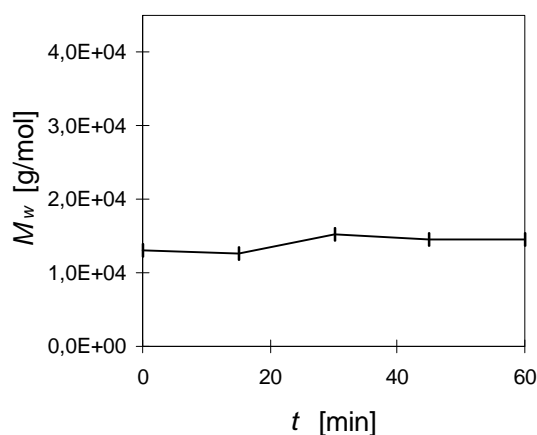


Abbildung 9.10 Änderung von M_w mit der Reaktionszeit bei einer Reaktionstemperatur von 190 °C

9.5.8 *Schlußfolgerungen*

Die obigen Versuche zeigten, daß eine Versuchsführung mit dem Polyester bei 230 °C nicht sinnvoll ist. Das Durchbrennen des Reaktors bei einer Reaktionstemperatur von 230 °C ist eine Konsequenz der einsetzenden Vernetzungsreaktionen. Selbst der Versuch Nr.2, der in Ansätzen gelungen ist, zeigt eine GPC-Kurve mit unerwünschter Schulter und einem Maximum im hochmolekularen Bereich. Die Durchführung der Copolymerisationen bei einer Reaktionstemperatur von 190 °C scheint dagegen möglich zu sein. Um die Molmassen und Umsätze dem Niveau der Versuche bei 230 °C anzupassen, ist der Einsatz eines Initiators (z.B. Di-tert.-Butylperoxid) notwendig. Dadurch ergibt sich auch ein positiver Nebeneffekt: man kann die Verweilzeit z.B. auf 15 min senken. Durch die Verweilzeitverkürzung und die niedrigeren Reaktionstemperaturen sollte eine säurekatalysierte Vernetzung stark reduziert oder sogar ausgeschlossen werden. Ein weiteres wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen war, daß die eingesetzten Monomere wasserfrei eingesetzt werden müssen. Damit sollte ein durch den katalytischen Einfluß des Wassers auf das Reaktionsgeschehen bedingtes Durchgehen des Reaktors vermieden werden.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden die nächsten kontinuierlichen Versuche bei einer Reaktionstemperatur von 190 °C, mit t-BPO als Initiator und einer Verweilzeit von ca. 15 Minuten durchgeführt. Um ein Gefühl für die mit Initiator gestarteten Copolymerisationen zu bekommen, wurden die ersten Copolymerisationen in Xylol durchgeführt.

9.6 S/GMA-Copolymerisationen in Xylol bei 190 °C

9.6.1 Experimentelle Durchführung und Ergebnisse

Die mit Initiator (t-BPO) gestarteten Copolymerisationen von S mit GMA in Xylol wurden analog zu den in Abschnitt 9.4 beschriebenen kontinuierlichen Copolymerisationen durchgeführt. Die Versuchsbedingungen der Copolymerisationen in Xylol sind in der Tabelle 9.6 aufgelistet, während Tabelle 9.7 die Ergebnisse der Copolymerisationen in Xylol bei einer Reaktionstemperatur von 190 °C zeigt.

Tabelle 9.6 Reaktionsbedingungen der S/GMA-Copolymerisationen in Xylol bei 190 °C

Vers. Nr.	f_1	f_2	t-BPO [mol-%]	Xylol [Gew.-%]	T [°C]	τ [min]
V-10	0,711	0,289	1	30,0	190	13
V-11	0,711	0,289	2	30,0	190	13
V-12	0,711	0,289	0	30,0	190	13
V-17	0,506	0,494	0	30,0	190	13
V-18	0,304	0,696	0	30,0	190	14

Tabelle 9.7 Ergebnisse der S/GMA-Copolymerisationen in Xylol bei 190 °C

(EA = Elementaranalyse, MW = Mittelwert)

Vers. Nr.	X_w	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	F_2	F_1
V-10	0,825	$3,65 \cdot 10^3$	$7,54 \cdot 10^3$	2,07	0,316 EA	0,684
					0,291 $^{13}\text{C-NMR}$	0,709
					0,304 MW	0,696
V-11	0,847	$1,96 \cdot 10^3$	$4,50 \cdot 10^3$	2,29	0,309 EA	0,691
					0,302 $^{13}\text{C-NMR}$	0,698
					0,305 MW	0,695
V-12	0,381	$2,89 \cdot 10^4$	$5,61 \cdot 10^4$	1,94	0,368 EA	0,632
					0,330 $^{13}\text{C-NMR}$	0,670
					0,349 MW	0,651

V-17	0,284	$4,12 \cdot 10^4$	$7,41 \cdot 10^4$	1,80	0,544 EA	0,456
					0,498 $^{13}\text{C-NMR}$	0,502
					0,521 MW	0,479
V-18	0,234	$4,99 \cdot 10^4$	$8,57 \cdot 10^4$	1,72	0,642 EA	0,358
					0,624 $^{13}\text{C-NMR}$	0,376
					0,633 MW	0,367

9.6.2 Auswertung

Bei den S/GMA-Copolymerisationen ohne Initiator (V-12, V-17 und V-18) entstanden Copolymere mit einer hoher Molmasse. Dieses lässt sich auf die bedingt durch die niedrigen Verweilzeiten niedrigen Umsätze zurückführen, denn die Molmassen sind direkt proportional zur Monomerkonzentration und damit zum Umsatz. Zu beobachten ist auch noch, daß der Umsatz mit zunehmendem GMA-Anteil abnimmt. Erwartungsgemäß bewirkt die Zugabe des Initiators, daß zunächst einmal die Molmasse stark gesenkt wird, gleichzeitig werden deutlich höhere Umsätze erreicht. Erst bei einer Initiatorkonzentration von 2 mol-% konnte ein Polymer mit einem Zahlenmittel unterhalb von 2000 g/mol dargestellt werden. Die Copolymere zeichnen sich durch sehr enge Molmassenverteilungen aus. So liegen die Dispersionsindizes in der aus der Theorie^[5, 11.] erwarteten Größenordnung von 1,5-2. Dieses ist ein Hinweis, daß der CSTR ein ideales Verhalten aufweist.

Auf Grund der Erfahrungen aus den Copolymerisationen in Xylol bei 190 °C, sollten die Copolymerisationen in PES bei folgenden Reaktionsbedingungen durchgeführt werden:

1. Reaktionstemperatur von 190°C
2. Initiatorkonzentration von 2 mol-% t-BPO
3. Verweilzeit von 15 min
4. Lösungsmittel, PES (30 Gew.-%)

9.7 S/GMA-Copolymerisationen in PES bei 190 °C

9.7.1 Experimentelle Durchführung und Ergebnisse

Die kontinuierlichen Copolymerisationsversuche in PES wurden analog zu den Copolymerisationen in Xylol durchgeführt. In der Tabelle 9.8 sind die Versuchsbedingungen der Copolymerisationen in PES dargestellt, während Tabelle 9.9 die Ergebnisse dieser Copolymerisationsversuche in PES präsentiert.

Tabelle 9.8 Reaktionsbedingungen der S/GMA-Copolymerisationen in PES bei 190 °C

Vers. Nr.	f_1	f_2	t-BPO [mol-%]	PES [Gew.-%]	T [°C]	τ [min]
V-13	0,714	0,286	2	29,9	190	14
V-14	0,506	0,494	2	30,0	190	15
V-15	0,305	0,696	2	30,0	190	15

Tabelle 9.9 Ergebnisse der S/GMA-Copolymerisationen in PES bei 190 °C

Vers. Nr.	X_w	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	F_2	F_1
V-13	0,894	$8,04 \cdot 10^2$	$5,12 \cdot 10^3$	6,36	0,292	0,708
V-14	0,813	$8,52 \cdot 10^2$	$4,53 \cdot 10^3$	5,10	0,494	0,506
V-15	0,852	$6,93 \cdot 10^2$	$2,13 \cdot 10^3$	3,08	0,696	0,304

9.7.2 Auswertung

Die durch kontinuierliche Copolymerisation in PES dargestellten Copolymere zeichnen sich durch sehr niedrige Molmassen aus. Die Molmassen dieser Copolymere sind um eine Größenordnung kleiner als die entsprechenden in Xylol dargestellten Copolymere. Dieser Befund lässt sich hauptsächlich auf die Anwesenheit des PES im Produkt zurückführen, denn das mittels Gelpermeationschromatographie untersuchte Produkt setzt sich additiv aus dem Polyester PES und dem gebildeten S/GMA-Copolymer zusammen. Dadurch erhält man im Vergleich zu den

Copolymerisationen in Xylol deutlich niedrigere Molmassenmittelwerte. Dieses hat ferner eine Verbreiterung der Molmassenverteilung zur Folge, was sich in den relativ großen Dispersionsindizes äußert. Um eine Vergleichbarkeit der in PES mit den in Xylol dargestellten S/GMA-Copolymeren zu erreichen, wird die in Abschnitt 9.4.2 angewandte Methode, eingesetzt. Abbildung 9.11 zeigt exemplarisch die Bestimmung von M_{Peak} eines in PES hergestellten S/GMA-Copolymer.

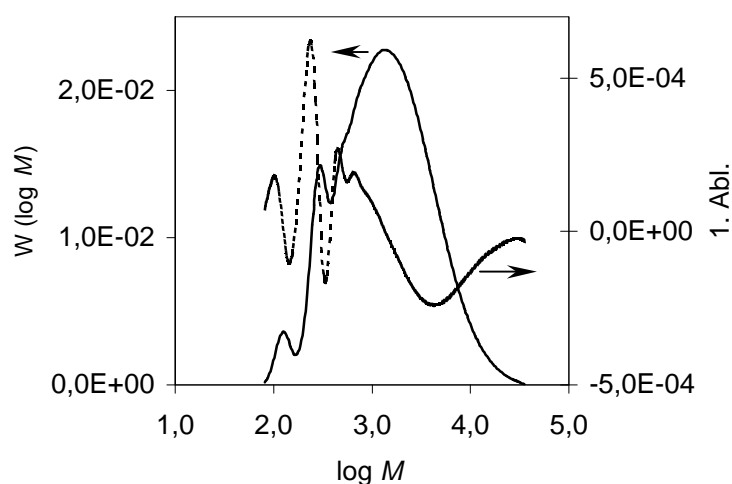


Abbildung 9.11 Bestimmung von M_{Peak} der in PES dargestellten S/GMA-Copolymere, Versuch V-15, — Verteilung, $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ 1. Ableitung

In Tabelle 9.10 sind die Maxima M_{Peak} der in PES dargestellten S/GMA-Copolymere aufgelistet. Zum besseren Vergleich sind auch die Maxima der in Xylol mit Initiator dargestellten Copolymeren mit eingetragen.

Tabelle 9.10 Maxima der Molmassenverteilungen M_{Peak} der S/GMA-Copolymere (190 °C) V-10 und V-11 in Xylol, V-13, V-14 und V-15 in PES

Vers. Nr.	M_{Peak} [g/mol]
V-10	7154
V-11	4027
V-13	4074
V-14	3055
V-15	1356

Der oben stehenden Tabelle ist zu entnehmen, daß die Molmassen der bei gleichem GMA-Anteil aber unterschiedlichem Lösungsmittel dargestellten S/GMA-Copolymere (V-11 und V-13) einen annähernd identischen M_{peak} besitzen. Daraus kann man schlußfolgern, daß die Molmassen bzw. Molmassenverteilungen der in beiden Lösungsmitteln dargestellten S/GMA-Copolymere in gleicher Größenordnung liegen bzw. identisch sind. Innerhalb der Reihe V-13/V-15 nehmen mit zunehmendem GMA-Anteil die Molmassen der S/GMA-Copolymere ab. Dieser Befund läßt sich analog zu der Abnahme in der Reihe der Versuche V-7/V-9 auf die mit zunehmendem GMA-Anteil höhere Konzentration an DA-Dimeren zurückführen. Einen weiteren Hinweis auf einen fehlenden bzw. zu vernachlässigenden Lösungsmiteleinfluß zeigt die Beobachtung, daß die bei den kontinuierlichen Versuchen in PES erzielten Umsätze in der Größenordnung der Copolymerisationen in Xylol liegen.

Bei diesen Reaktionsbedingungen, 190 °C, Verweilzeit von 15 min und 2 mol-% t-BPO, konnten keine Anzeichen einer Vernetzungsreaktion beobachtet werden. Die Polymerisationen verliefen ohne Komplikationen und die GPC-Kurven zeigten keine Maxima im hochmolekularen Bereich. Ferner war die isolierte Polymerlösung klar und zeigte keine Hinweise einer (lokalen) thermischen Belastung. Bei diesen Reaktionsbedingungen ist also eine kontinuierliche Copolymerisation in PES durchführbar.

9.8 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Der erste kontinuierliche Versuch zeigte, daß eine Durchführung der Copolymerisation bei den Reaktionsbedingungen (Substanz, 230 °C, thermisch, Verweilzeit von ca. 60 min) nicht möglich ist. Bedingt durch die hohe Viskosität des Systems, führte ein Geleffekt zum Durchgehen des Reaktors. Zur Senkung der Viskosität war die Zugabe eines Lösungsmittels, PES, notwendig. Bei einer Reaktionstemperatur von 230 °C konnten die kontinuierlichen S/GMA-Copolymerisationen in PES °C nicht problemlos durchgeführt werden. Bei einem geringen GMA-Anteil (0,28) konnte zwar die Copolymerisation durchgeführt werden, das Produkt wies jedoch vernetzte Anteile auf. Bei zunehmendem GMA-Anteil ging der Reaktor nach ca. 2-3 Verweilzeiten durch.

Der erste Verdacht fiel auf die Rührvorrichtung. Nach mehreren Optimierungen und Verbesserung konnte ein Durchmischungsproblem ausgeschlossen werden. Einen Hinweis auf eine Vernetzungsreaktion zwischen Copolymer und PES gaben kontinuierliche Vergleichsversuche in Xylol. Diese zeigten keinerlei Hinweise auf eine Vernetzung. Den entscheidenden Beweis für eine Vernetzungsreaktion gab eine umfangreiche Untersuchung der Vernetzungsreaktion zwischen einem Poly-S-ran-GMA mit dem Polyester PES mittels diskontinuierlicher Versuche. Die Konsequenz aus diesen Untersuchungen bei einer Reaktionstemperatur von 230 °C war, daß die thermische Belastung, die Reaktionstemperatur und die Verweilzeit, gesenkt werden mußten. Bei einer Reaktionstemperatur von 190 °C konnten nach einer Reaktionszeit von 60 min keine Vernetzungsreaktionen festgestellt werden. Ferner wurde nachgewiesen, daß Wasser eine katalytische Wirkung auf die Vernetzungsreaktion ausübte. Aus sicherheitstechnischen Gründen muß also stets beachtet werden, daß die eingesetzten Monomere wasserfrei sind.

Die Konsequenz aus den Untersuchungen zu den Vernetzungsreaktionen war, daß die Reaktionstemperatur auf 190 °C und die Verweilzeit auf 15 min gesenkt werden mußte. Um auch bei dieser Reaktionstemperatur Copolymere mit einer niedrigen Molmasse herzustellen bzw. um einen hohen Umsatz zu erreichen, mußte ein Initiator (in diesem Fall t-BPO) zugegeben werden. Erste Versuche in Xylol zeigten, daß bei einer Initiatormenge von 2 mol-% ein Copolymer mit einer Molmasse von 1960 g/mol dargestellt wird.

Bei einer Reaktionstemperatur von 190 °C, einer Verweilzeit von 15 min und einer t-BPO Menge von 2 mol-% lassen sich in PES S/GMA-Copolymere mit unterschiedlichen Zusammensetzungen mit niedrigen Molmassen herstellen. Durch den Vergleich der Maxima des Hauptpeaks in der Molmassenverteilung M_{Peak} der in beiden Lösungsmittel bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen dargestellten Copolymeren wurde nachgewiesen, daß die Molmassen der entstehenden S/GMA-Copolymere unabhängig von dem eingesetzten Lösungsmittel sind. Folglich wurden auch bei den kontinuierlichen Copolymerisationen in PES S/GMA-Copoly-mere mit einer Molmasse von ca. 2000 g/mol dargestellt.

Bei einer Erweiterung der Copolymerisation auf mehreren Monomere, sollten diese Reaktionsbedingungen eingestellt werden.

9	Versuche in der kontinuierlichen Technikumsanlage -CSTR-	62
9.1	Thermische S/GMA-Copolymerisationen in Substanz bei 230 °C	62
9.2	Thermische S/GMA-Copolymerisationen in PES bei 230 °C	63
9.2.1	Versuch Nr. 2	63
9.2.2	Versuch Nr. 3	65
9.2.3	Versuch Nr. 4	66
9.2.4	Versuch Nr. 5	66
9.3	Neue Anlage zur kontinuierlichen thermischen Polymerisation	68
9.3.1	Aufbau und Funktionsweise der Kleintechnikumsanlage	68
9.3.2	Versuch Nr. 6	69
9.4	Thermische S/GMA-Copolymerisationen in Xylol bei 230 °C	70
9.4.1	Durchführung und Ergebnisse	70
9.4.2	Auswertung	71
9.5	Untersuchungen zur Vernetzungsreaktion von Poly-S-ran-GMA mit PES	73
9.5.1	Vorbetrachtungen	73
9.5.2	Versuchsplanung	74
9.5.3	Experimentelle Durchführung	75
9.5.4	Ergebnisse der Vernetzungsversuche bei 230 °C	75
9.5.5	Auswertung der Vernetzungsversuche bei 230 °C	76
9.5.6	Ergebnisse der Vernetzungsversuche bei 190 °C	78
9.5.7	Auswertung der Vernetzungsversuche bei 190 °C	78
9.5.8	Schlußfolgerungen	79
9.6	S/GMA-Copolymerisationen in Xylol bei 190 °C	80
9.6.1	Experimentelle Durchführung und Ergebnisse	80
9.6.2	Auswertung	81
9.7	S/GMA-Copolymerisationen in PES bei 190 °C	82
9.7.1	Experimentelle Durchführung und Ergebnisse	82
9.7.2	Auswertung	82
9.8	Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	84

10 Auswertung der kontinuierlichen Copolymerisationsversuche

10.1 Vorbetrachtungen und Grundlagen

In diesem Abschnitt sollen die sich aus den kontinuierlichen Versuchen ergebenden Wertepaare bezüglich der Zusammensetzung der Monomermischung im stationären Zustand und der Zusammensetzung des Copolymers mit den mittels der Copolymerisationsgleichung (Gleichung 6.5) berechneten Werten verglichen werden.

Bei einem kontinuierlichem Verfahren im CSTR wird die Zusammensetzung des entstehenden Polymers F_i von der Zusammensetzung im stationären Zustand eines CSTR $f_{i,stat}$ bestimmt, welche i.a. nicht mit der Zusammensetzung der einfließenden Monomermischung $f_{i,ein}$ identisch ist. Die Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Monomermischung und der Zusammensetzung des bei dieser Monomermischung entstehenden Polymers kann über die Copolymerisationsgleichung vorausgesagt werden. Kennt man die Zusammensetzung des Polymers (i.a. zugänglich durch z.B. $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, EA usw.), wird für einen Vergleich mit den theoretischen Werten die Zusammensetzung der Monomermischung im stationären Zustand benötigt. Deren Bestimmung erfolgt über die Massenbilanz des Reaktors. Die in der Zeiteinheit zufließenden und abfließenden Molenströme sind in der Gleichung (10.1) in Beziehung gesetzt:

$$\dot{n}_{Mon,ein} = \dot{n}_{Mon,aus} + \dot{n}_{P,aus} \quad (10.1)$$

Umformung der obigen Gleichung liefert:

$$\frac{\dot{m}_{Mon,ein}}{f_{1,ein} \cdot MG_1 + f_{2,ein} \cdot MG_2} = \frac{\dot{m}_{Mon,aus}}{f_{1,stat} \cdot MG_1 + f_{2,stat} \cdot MG_2} + \frac{\dot{m}_{P,aus}}{F_1 \cdot MG_1 + F_2 \cdot MG_2} \quad (10.2)$$

Darin bedeuten $\dot{m}_{Mon,ein}$, $\dot{m}_{Mon,aus}$ und $\dot{m}_{Polym,aus}$ die Massenströme an Monomer im Zulauf und Ablauf und den Massenstrom an Polymer im Ablauf, MG_1 und MG_2 die Molmassen der

einzelnen Monomere. Nach Einführung des Gewichtsumsatzes X_w und nach Umformung des Nenners erhält man folgende Formel:

$$\frac{I}{MG_2 + f_{1, \text{ein}} \cdot (MG_1 - MG_2)} = \frac{I - X_w}{MG_2 + f_{1, \text{stat}} \cdot (MG_1 - MG_2)} + \frac{X_w}{MG_2 + F_1 \cdot (MG_1 - MG_2)} \quad (10.3)$$

Die Auflösung der Gleichung (10.3) nach $f_{1, \text{stat}}$ liefert für die stationäre Zusammensetzung der Monomermischung:

$$f_{1, \text{stat}} = \left[\left(\frac{I - X_w}{\frac{I}{MG_2 + f_{1, \text{ein}} \cdot \Delta MG} - \frac{X_w}{MG_2 + F_1 \cdot \Delta MG}} \right) - MG_2 \right] \cdot \frac{I}{\Delta MG} \quad (10.4)$$

Zur Bestimmung der stationären Zusammensetzung der Monomermischung benötigt man also die Zusammensetzung der zufließenden Monomermischung, die Zusammensetzung des Polymers und den Gewichtsumsatz. Diese Formel ist von zentraler Bedeutung, weil sie die Bestimmung der Zulaufzusammensetzung bei gewünschter Polymerzusammensetzung und gefordertem Umsatz erlaubt.

10.2 S/GMA-Copolymerisationen in PES

In der untenstehenden Tabelle sind die Ergebnisse aus den kontinuierlichen Copolymerisationsversuchen in PES bzw. die über Gleichung (10.4) berechneten stationären Zusammensetzungen aufgelistet.

Den Vergleich zwischen den experimentellen Werten und den über die Copolymerisationsgleichung bestimmten Werten zeigen die Abbildungen 10.1 und 10.2. Die theoretische Abhängigkeit der Polymerzusammensetzung von der Zusammensetzung der Monomermischung wurde

Tabelle 10.1: Ergebnisse der kontinuierlichen Copolymerisationsversuche in PES, $f_{2, \text{ein}}$ Stoffmengenanteil der zufließenden Monomermischung, $f_{2, \text{stat}}$ Stoffmengenanteil der Monomermischung im stationären Zustand, F_2 Zusammensetzung der S/GMA-Copolymere, X_W Gewichtsumsatz

Vers. Nr.	$f_{2, \text{ein}}$	F_2	$f_{2, \text{stat}}$	X_W
V-2	0,427	0,440	0,355	0,850
V-5	0,234	0,252	0,146	0,832
V-6	0,274	0,323	0,029	0,848
V-13	0,286	0,292	0,244	0,894
V-14	0,494	0,496	0,486	0,813
V-15	0,696	0,699	0,674	0,852

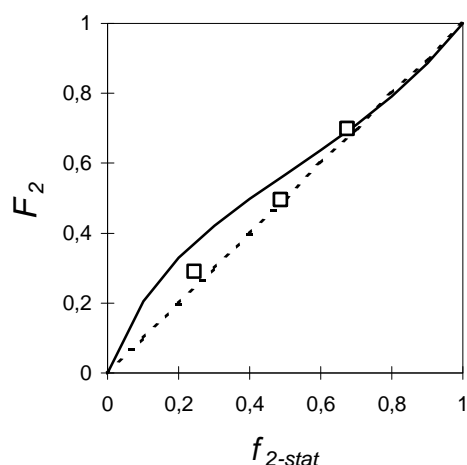


Abbildung 10.1 Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung F_2 von der Monomermischungszusammensetzung im stationären Zustand $f_{2, \text{stat}}$ (— theoretische Kurve berechnet mit $r_1 = 0,356$, $r_2 = 0,785$, $T = 190$ °C, ---- 45 °C Hilfsgerade für $r_1 = r_2 = 1$)

mit Hilfe der über die Arrheniusbeziehung, s. Gleichung (6.11) und (6.12) für 190 °C bzw. 230 °C berechneten Copolymerisationsparameter bestimmt. Aus der oben stehenden Abbildung ist eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der kontinuierlichen Copolymerisationsversuche und den Voraussagen über die Copolymerisationsgleichung zu erkennen. Diese Aussage steht im Einklang mit den sich aus den diskontinuierlichen Versuchen

in PES ergebenden Erkenntnissen. Auch der Abbildung 10.2 ist eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zu entnehmen. Der eine abweichende Wert (V-6) ist darauf zurückzuführen, daß dieser Versuch vor dem Erreichen des stationären Zustandes abgebrochen wurde. Bei den beiden anderen Versuchen scheint es, daß die mittels der gelpermeationchromatographischen Untersuchungen nachgewiesene Inhomogenität der Copolymere keinen Einfluß auf die Gesamtzusammensetzung ausübt. Dieses bedeutet, daß die Zusammensetzung des mittels der thermischen Copolymerisation gebildeten Copolymers unabhängig von der Anwesenheit einer Vernetzungsreaktion ist.

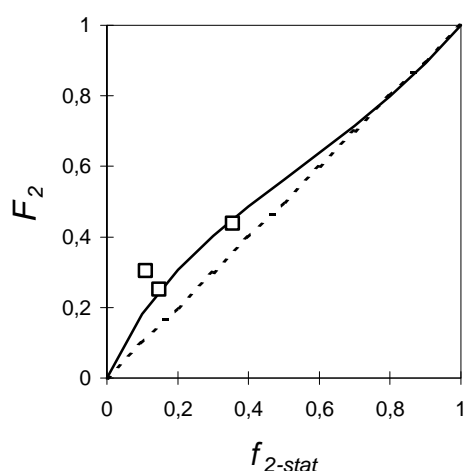


Abbildung 10.2 Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung F_2 von der Monomermischungszusammensetzung im stationären Zustand $f_{2,stat}$ (— theoretische Kurve berechnet mit $r_1 = 0,438$, $r_2 = 0,852$ $T = 230$ °C, ---- 45 °C Hilfsgerade für $r_1 = r_2 = 1$)

Der nächste Abschnitt beschäftigt sich mit der Auswertung der kontinuierlichen Copolymerisationsversuche in Xylol.

10.3 S/GMA-Copolymerisationen in Xylol

10.3.1 Vorbetrachtungen

Es stellte sich die Frage, ob die in Substanz bestimmten Copolymerisationsparameter sich für die Beschreibung der S/GMA-Copolymerisation in Xylol eignen. Aus diesem Grunde wurde

analog zu den Untersuchungen zur Hochumsatzkinetik (Kapitel 7) die Copolymerisation von S mit GMA in Xylol untersucht.

10.3.2 Experimentelle Durchführung der diskontinuierlichen Versuche

Die diskontinuierlichen Copolymerisationen in Xylol wurden analog zu den Copolymerisationen in Substanz durchgeführt. Die Zusammensetzung der Copolymere wurde mittels Elementaranalyse bestimmt. Zusätzlich wurden mittels GPC die Molmassen der S/GMA-Copolymere ermittelt.

10.3.3 Ergebnisse der diskontinuierlichen Versuche

Die folgende Abbildung zeigt die Änderung des Gewichtsumsatzes mit der Reaktionszeit für drei verschiedene Zusammensetzungen der Monomermischung.

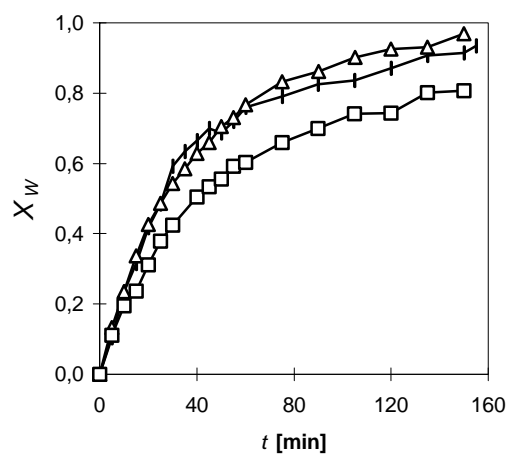


Abbildung 10.3 Umsatz vs. Reaktionszeit für verschiedene Zusammensetzungen: $\mathbf{e} f_2 = 0,274$,

$\Delta f_2 = 0,494$, $\mathbf{f} f_2 = 0,697$, $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ für S/GMA-Copolymerisation in Xylol

Wie aus dem oben stehenden Diagramm hervorgeht, zeigen die Zeit-Umsatz Kurven für einen GMA-Anteil von 0,274 und 0,494 einen ähnlichen Verlauf. Einen deutlichen Unterschied dazu zeigt die Änderung des Gewichtsumsatzes mit der Reaktionszeit für einen GMA-Anteil von 0,697. Dieses Verhalten ist auch bei der S/GMA-Copolymerisation in Substanz beobachtet worden. Mit zunehmendem GMA-Anteil nimmt zum einem die Konzentration an DA-Dimeren

zu, wodurch mehr Radikale gebildet werden. Dieses sollte zu einer Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit führen. Ab einem bestimmten GMA-Anteil nimmt jedoch die Copolymerisationsgeschwindigkeit ab, da zu wenig thermischer Initiator zur Verfügung steht. Zu beachten wäre auch noch, daß aufgrund der niedrigeren Viskosität von GMA im Vergleich zum Styrol Diffusionseffekte bei einem hohen GMA-Anteil einen geringeren Einfluß haben.

Die Meyer-Lowry Auftragung für diese, in Xylol dargestellten Copolymere, zeigt die untenstehende Abbildung.

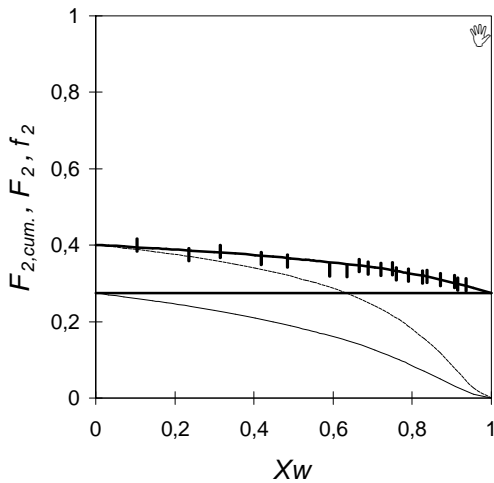


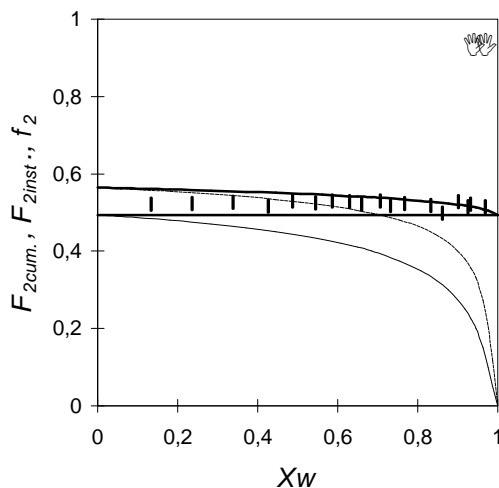
Abbildung 10.4:

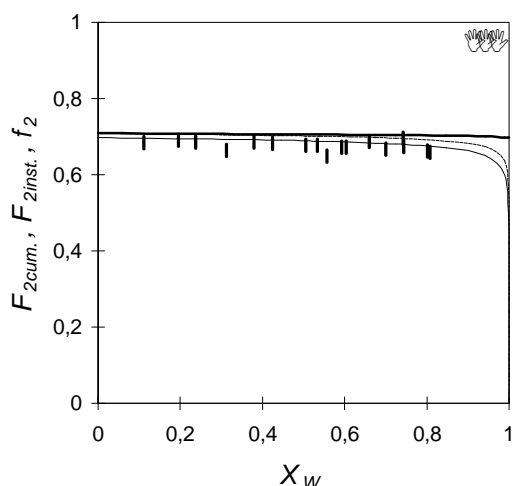
Abhängigkeit der kumulativen Copolymerzusammensetzung $F_{2,cum}$, der momentanen Copolymerzusammensetzung $F_{2,inst}$ und der Zusammensetzung der Monomermischung f_2 vom Gewichtsumsatz X_w für die Styrol-GMA-Copolymerisation in Xylol:

I: $f_{2,0} = 0,274$, $T = 190\text{ °C}$, $r_1 = 0,356$, $r_2 = 0,785$

II: $f_{2,0} = 0,494$, $T = 190\text{ °C}$, $r_1 = 0,356$, $r_2 = 0,785$

III: $f_{2,0} = 0,697$, $T = 190\text{ °C}$, $r_1 = 0,356$, $r_2 = 0,785$





Aus den Meyer-Lowry Auftragungen ist eine gute Übereinstimmung zwischen der Zusammensetzung der hergestellten Copolymere mit der über die Copolymerisationsparameter berechneten Polymerzusammensetzung zu erkennen. Bei einem niedrigen GMA-Anteil wird eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie beobachtet. Bei hohem GMA-Anteil liegen die experimentellen Werte unter den Voraussagen der integralen MEYER-LOWRY Gleichung. Als Ursache können die Diels-Alder Oligomere angesehen werden, die mit zunehmendem GMA-Anteil vermehrt gebildet werden. Die DA-Oligomere entstehen nicht über eine radikalische Polymerisationsreaktion und somit läßt sich deren Zusammensetzung nicht über die Copolymerisationsparameter beschreiben.

Ferner wird beobachtet, daß mit zunehmendem GMA-Anteil der Monomermischung die Änderung der differentiellen bzw. integralen Zusammensetzung mit dem Umsatz abnimmt. Wegen der Nähe zum azeotropen Punkt ($f_{2,azeo.} = 0,750$), ändert sich bei einer Anfangszusammensetzung von $f_{2,0} = 0,697$ die Zusammensetzung des Copolymers erst bei sehr hohen Umsätzen.

Die diskontinuierlichen Copolymerisationsversuche in Xylol ergaben, daß die in Substanz bestimmten Copolymerisationsparameter zur Beschreibung der Copolymerisation in Xylol herangezogen werden können. Dieses Ergebnis war insofern zu erwarten, weil unpolare Lösungsmittel wie z.B. Xylol nur einen geringen Einfluß auf die wachsenden aktiven Teilchen haben sollten. Zum selben Ergebnis, kein Einfluß eines unpolaren Lösungsmittels, kamen auch KASZAS et. al.^[64], welche die Copolymerisation von S mit BA in Substanz und Benzol untersuchten. Die in Substanz experimentell bestimmten S/GMA-Copolymerisationsparameter werden im

nächsten Abschnitt zur Beschreibung der kontinuierlichen S/GMA-Copolymerisation in Xylol herangezogen.

10.3.4 Auswertung der kontinuierlichen Copolymerisationen in Xylol

Die zur Auswertung der kontinuierlichen Copolymerisationsversuche notwendigen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 10.2: Ergebnisse der kontinuierlichen Copolymerisationsversuche in Xylol, $f_{2, \text{ein}}$ Stoffmengenanteil der zufließenden Monomermischung, $f_{2, \text{stat}}$ Stoffmengenanteil der Monomermischung im stationären Zustand, F_2 Zusammensetzung der S/GMA-Copolymere, X_w Gewichtsumsatz

Vers. Nr.	$f_{2, \text{ein}}$	F_2	$f_{2, \text{stat}}$	X_w
V-7	0,274	0,306	0,207	0,682
V-8	0,492	0,485	0,501	0,590
V-9	0,697	0,597	0,794	0,480
V-10	0,289	0,304	0,225	0,825
V-11	0,289	0,305	0,206	0,847
V-12	0,290	0,349	0,254	0,381
V-17	0,494	0,544	0,475	0,284
V-18	0,696	0,642	0,712	0,234

Die berechneten Zusammensetzungen der Monomermischungen im stationären Zustand für eine Reaktionstemperatur von 190 °C sind mit den entsprechenden Copolymerzusammensetzungen in Abbildung 10.5 dargestellt. Darin ist eine gute Übereinstimmung zwischen Ergebnissen der kontinuierlichen Versuche und den Voraussagen über die Copolymerisationsgleichung (6.5) zu beobachten. Bei einer Reaktionstemperatur von 230 °C (Abbildung 10.6) ist mit zunehmendem GMA-Anteil ein deutlicher Unterschied zwischen Ergebnis und Theorie festzustellen. Als mögliche Ursache für dieses Verhalten werden die DA-Oligomere betrachtet. Aus den Gelpermeationschromatogrammen (s. Abbildung 9.5) ist zu erkennen, daß mit zunehmendem GMA-Anteil der Monomermischung vermehrt DA-Oligomere gebildet werden. Die Zusam-

mensetzung der DA-Oligomere läßt sich nicht mittels der Copolymerisationsparameter beschreiben. Eine andere mögliche Ursache wäre, daß bei hohem GMA-Anteil das Lösungsmittel durchaus einen Einfluß auf die Copolymerisation ausübt.

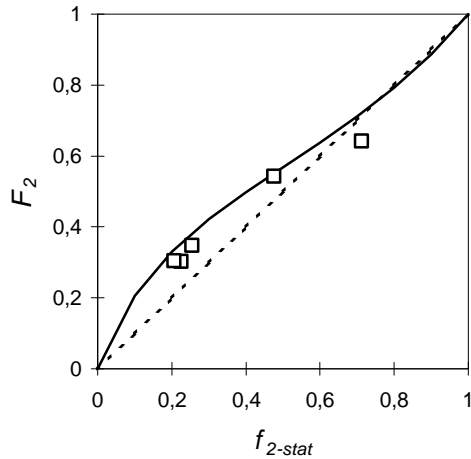


Abbildung 10.5 Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung F_2 von der Monomermischungszusammensetzung im stationären Zustand f_{2-stat} (— theoretische Kurve berechnet mit $r_1 = 0,356$, $r_2 = 0,785$ T = 190 °C, ---- 45 °C Hilfsgerade für $r_1 = r_2 = 1$)

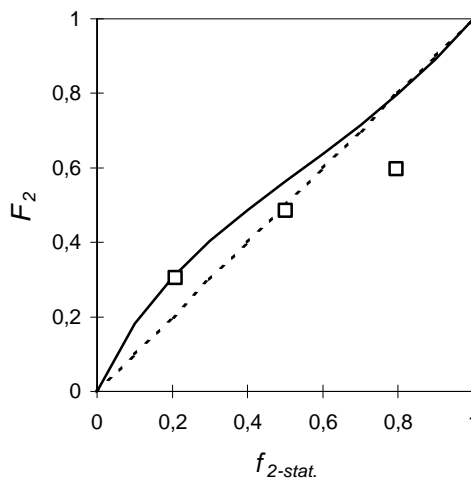


Abbildung 10.6 Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung F_2 von der Monomermischungszusammensetzung im stationären Zustand f_{2-stat} (— theoretische Kurve berechnet mit $r_1 = 0,438$, $r_2 = 0,852$ T = 230 °C, ---- 45 °C Hilfsgerade für $r_1 = r_2 = 1$)

10.4 Schlußfolgerungen

Bei den kontinuierlichen Copolymerisationsversuchen in PES und Xylol läßt sich die Zusammensetzung im stationären Zustand mit Hilfe der Zusammensetzung der einfließenden Monomermischung, der Zusammensetzung des Polymers und des Gewichtsumsatzes bestimmen. Eine Übereinstimmung mit der über die Copolymerisationsgleichung berechneten Kurve wird insbesondere bei niedrigeren GMA-Anteilen der Monomermischung beobachtet. Bei hohem GMA-Anteil sind insbesondere bei der Copolymerisation in Xylol und einer Reaktionstemperatur von 230 °C Abweichungen zu beobachten. Als mögliche Ursache werden die DA-Oligomere betrachtet, deren Zusammensetzung nicht über die Copolymerisationsparameter beschrieben werden kann. Aufgrund der bei hohen GMA-Anteilen und hohen Reaktionstemperaturen (230 °C) eintretenden Vernetzungsreaktionen wurden keine kontinuierlichen Copolymerisationsversuche in PES mit hohen GMA-Anteilen ($f_2 > 0,5$) durchgeführt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß sich die kontinuierliche S/GMA-Copolymerisation in PES und Xylol bei hohen Reaktionstemperaturen, 190 °C-230 °C, mit Hilfe der in Substanz bestimmten Copolymerisationsparameter zufriedenstellend beschreiben läßt. Es sei stets zu beachten, daß die Copolymerisationsparameter in diskontinuierlichen Versuchen im Vergleich zu den kontinuierlichen Versuchen bei tiefen Reaktionstemperaturen (110-160 °C) und niedrigen Umsätzen (max. 5 %) bestimmt worden sind. Bei diesen Reaktionsbedingungen sind keine Diffusionseinflüsse zu erwarten. Trotz der hohen Reaktionstemperaturen und der niedrigen Molmassen der S/GMA-Copolymere muß insbesondere wegen der hohen Umsätze bei den kontinuierlichen Versuchen mit einem Diffusionseinfluß gerechnet werden.

Diese Untersuchungen zeigten, daß man nun in der Lage ist, die Zusammensetzung der zufließenden Monomermischung bei vorgegebenen Copolymerzusammensetzungen und gefordertem Umsatz zu bestimmen. Dieses Ergebnis ist für die Versuchsplanung wichtig und ermöglicht die gezielte Darstellung von S/GMA-Copolymeren.

10 Auswertung der kontinuierlichen Copolymerisationsversuche	86
10.1 Vorbetrachtungen und Grundlagen	86
10.2 S/GMA-Copolymerisationen in PES	87
10.3 S/GMA-Copolymerisationen in Xylol	89
10.3.1 Vorbetrachtungen	89
10.3.2 Experimentelle Durchführung der diskontinuierlichen Versuche	90
10.3.3 Ergebnisse der diskontinuierlichen Versuche	90
10.3.4 Auswertung der kontinuierlichen Copolymerisationen in Xylol	93
10.4 Schlußfolgerungen	95

11 Terpolymerisation von S/GMA/MMA im CSTR

11.1 Vorbetrachtungen und Auswahl des dritten Monomers

Für die Verwendung als Pulverlack sind S/GMA-Terpolymere mit maßgeschneiderten makro- und mikroskopischen Eigenschaften von Interesse. Eine typische Rezeptur eines Pulverlackes besitzt folgende Eigenschaften:

Statistisches Copolymer:	S-GMA-(Methacrylat oder Acrylat)
Zusammensetzung:	S: 10-20 Gew.-%, GMA: Epoxidäq. 300-600, entspricht 0,24-0,47 Gew.-% Polyester PES: 20-30 Gew.-%
Molmasse:	$M_n \gg 2000$ g/mol
Molmassenverteilung:	$1,5 < D < 2$
Glasübergangstemperatur	$50 \text{ °C} < T_g < 60 \text{ °C}$

Neben den Molmassen ist die Glasübergangstemperatur der Copolymere eine wichtige Eigenschaft für die Anwendung als Pulverlack. Wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt wird, lassen sich niedrige Molmassen mittels sorgfältig abgestimmter Reaktionsbedingungen einstellen. Aus diesem Grunde ist die Grundlage der Auswahl des dritten Monomers die Einstellung der geforderten Glasübergangstemperatur.

Die Glasübergangstemperatur von statistischen Copolymeren ist außer von der Zusammensetzung auch von der Molmasse abhängig. Dieses läßt sich durch folgende Formel beschreiben^[66]:

$$Tg_n = Tg_\infty - \frac{K}{M_n} \quad (11.1)$$

mit Tg_∞ Glasübergangstemperatur bei unendlicher Kettenlänge, M_n Zahlenmittel, K stoffspezifische Konstante. Da die Glasübergangstemperatur von Copolymeren mit abnehmender Molmasse sinkt, muß die dritte Komponente zu einer möglichst hohen Glasübergangstemperatur

führen. Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Copolymerzusammensetzung wird in der Literatur hauptsächlich mit zwei verschiedenen Theorien erklärt. GORDON und TAYLOR^[67, 70] setzen Volumenadditivität der einzelnen Copolymerbausteine voraus, DI MARZIO und GIBBS^[68, 70] dagegen begründen die Zusammensetzungsabhängigkeit über Flexibilität bzw. Steifheit der Polymerketten, d.h. sie nehmen eine Additivität der rotierenden (flexiblen) Bindungen an. Die Rotation dieser Bindungen führt zu den Konformationsänderungen der Moleküle beim Glasübergang. Beiden Theorien ist gemein, daß sie einen ähnlichen mathematischen „Gordon-Taylor“-Ausdruck (11.2) für die Zusammensetzungsabhängigkeit der Glasübergangstemperatur zeigen:

$$Tg = \frac{w_1 \cdot Tg_1 + K \cdot Tg_2 \cdot w_2}{w_1 + K \cdot w_2} \quad (11.2)$$

mit w_i Gewichtsanteil des Monomeren i , Tg_i Glasübergangstemperatur des entsprechenden Homopolymeren. Der Parameter K ist je nach Modell unterschiedlich:

$$K_{G-T} = \frac{\mathbf{r}_1 \cdot \Delta \mathbf{a}_1}{\mathbf{r}_2 \cdot \Delta \mathbf{a}_2} \quad (11.3)$$

$$K_{DM-G} = \frac{\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{g}_2}{\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{g}_1} \quad (11.4)$$

mit \mathbf{r}_i = Dichte, $\Delta \mathbf{a}_i$ = Inkremente der Ausdehnungskoeffizienten beim Tg, \mathbf{m} = Masse der flexiblen Bindungen, \mathbf{g} = Anzahl der flexiblen Bindungen.

Unter der Annahme des Simha-Boyer Gesetzes^[69, 70] ($\Delta \alpha Tg = 0,113$) und unter Vernachlässigung der Differenz der meistens „ähnlichen“ Dichten, kann die Gordon-Taylor Konstante in erster Annäherung durch den Ausdruck

$$K_F = \frac{Tg_1}{Tg_2} \quad (11.5)$$

ersetzt werden, und man erhält die bekannte Fox-Gleichung^[71, 72]:

$$\frac{1}{Tg} = \frac{w_1}{Tg_1} + \frac{w_2}{Tg_2} \quad (11.6)$$

Folglich hängt die Glasübergangstemperatur neben dem Anteil der einzelnen Bausteine und der Glasübergangstemperatur der entsprechenden Homopolymeren von der Molmasse der Copolymeren ab. In der untenstehenden Tabelle sind die Glasübergangstemperaturen der industriell wichtigsten Polyacrylate und Methacrylate aufgelistet.

Tabelle 11.1 Glasübergangstemperaturen der industriell wichtigsten Polyacrylate und Polymethacrylate^[73, 74]

Acrylat	Tg [°C]	Methacrylat	Tg [°C]
Polymethylacrylat	6	Methylmethacrylat	105
Polyethylacrylat	-24	Polyethylmethacrylat	65
Poly-n-propylacrylat	-45	Poly-n-propylmethacrylat	35
Poly-i-propylacrylat	-3	Poly-i-propylmethacrylat	81
Poly-n-butylacrylat	-50	Poly-n-butylmethacrylat	20
Poly-t-butylacrylat	43	Poly-t-butylmethacrylat	107
Poly-2-ethylhexylacrylat	-65	Polycyclohexylmethacrylat	104

Auf Grund der niedrigeren Glasübergangstemperaturen der Polyacrylate im Vergleich zu deren homologen Polymethacrylate, kommen als dritte Komponente für die Polymerisation nur Polymethacrylate in Frage. Die Glasübergangstemperatur nimmt mit größer werdendem Alkylrest ab, nimmt aber mit der Sperrigkeit des Alkylrestes innerhalb einer Isomerenreihe zu. Die höchste Tg besitzen PMMA, P-t-BMA und PCHMA. Das Monomere t-BMA spaltet katalytisch bei Temperaturen um 110 °C unter Bildung der freien Säure Isobuten ab^[75-78] und kann folglich nicht für Polymerisationen bei hohen Temperaturen (ab 190 °C) eingesetzt werden. Für den Einsatz als drittes Monomer wurde letztendlich MMA ausgewählt, da es gegenüber CHMA den deutlich niedrigeren Preis besitzt.

11.2 Kontinuierliche Terpolymerisation von S/GMA/MMA

11.2.1 Experimentelle Durchführung

Die kontinuierliche Terpolymerisation wurde analog zu den S/GMA-Copolymerisationen durchgeführt. In Tabelle 11.2 sind die eingestellten Reaktionsbedingungen dargestellt.

Tabelle 11.2 Reaktionsbedingungen der S/GMA/MMA-Terpolymerisation in PES bei 190 °C

Vers. Nr.	f_{GMA}	f_S	f_{MMA}	t-BPO [mol-%]	PES [Gew.-%]	T [°C]	τ [min]
V-16	0,323	0,220	0,456	2	30,0	190	13

11.2.2 Ergebnisse

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des dargestellten Terpolymer wurde neben der ^{13}C -NMR-Spektroskopie die quantitative IR-Spektroskopie herangezogen. Der Grund dazu liegt in der Überlagerung der Signale im ^{13}C -NMR Spektrum von MMA und GMA.

Die Ergebnisse der Terpolymerisation in PES sind in folgender Tabelle aufgelistet:

Tabelle 11.3 Ergebnisse der S/GMA/MMA-Terpolymerisation in PES bei 190 °C

Vers. Nr.	X_w	M_n	M_w	M_{Peak}	D	F_{GMA}	F_S	F_{MMA}
		[g/mol]	[g/mol]	[g/mol]				
V-16	0,895	$3,65 \cdot 10^2$	$7,54 \cdot 10^3$	1413	2,07	0,437	0,407	0,156

11.3 Auswertung und Schlußfolgerungen

Der Versuch zeigte, daß kontinuierliche Terpolymerisationen im CSTR bei hohen Temperaturen und in PES grundsätzlich durchführbar sind. Bei der Auswahl von weiteren Monomeren sollte beachtet werden, ob diese bei den entsprechenden hohen Reaktionstemperaturen keine

Veränderung eingehen bzw. ob diese mit der Epoxidgruppe des GMA oder mit Carboxy- und Hydroxygruppen des Polyesters PES reagieren. Durch das dritte Monomer ergibt sich die Möglichkeit, lacktechnisch wichtige Eigenschaften wie z.B. Viskosität, Tg, Reaktivität, Lichtdurchlässigkeit usw. in weiten Grenzen zu variieren.

Durch den Vergleich von M_{Peak} fällt auf, daß das dargestellte S/GMAS/MMA eine Molmasse in der Größenordnung der Molmasse des S/GMA-Copolymers aus dem Versuch V-15 besitzt. Dieses kann dadurch erklärt werden, daß MMA analog wie GMA am thermischen Startschritt teilnehmen kann und daß das Verhältnis von S zu Methacrylat bei beiden Versuchen in ähnlicher Größenordnung ist.

Prinzipiell lassen sich Terpolymerisationen analog zu den Copolymerisationen auswerten. Dazu werden jedoch sechs Copolymerisationsparameter benötigt. Weil die Copolymerisationsparameter für die Systeme S/MMA und GMA/MMA bei der entsprechenden Reaktionstemperatur oder deren Arrheniusbeziehung nicht bekannt sind, kann eine Auswertung der S/GMA/MMA-Terpolymerisation nicht durchgeführt werden.

11	Terpolymerisation von S/GMA/MMA im CSTR.....	96
11.1	Vorbetrachtungen und Auswahl des dritten Monomers	96
11.2	Kontinuierliche Terpolymerisation von S/GMA/MMA.....	99
11.2.1	Experimentelle Durchführung.....	99
11.2.2	Ergebnisse	99
11.3	Auswertung und Schlußfolgerungen	99

12 Glasübergangstemperaturen der dargestellten Copolymere

Eine lacktechnisch wichtige Eigenschaft ist die Glasübergangstemperatur, der in bezug auf die spätere Anwendung eine besondere Bedeutung zukommt. Die Glasübergangstemperaturen der kontinuierlich dargestellten Copolymere zeigt Tabelle 12.1. Zur besseren Übersicht sind die Glasübergangstemperaturen in Copolymer mit und ohne PES eingeteilt.

Tabelle 12.1 Glasübergangstemperaturen der kontinuierlich dargestellten S/GMA-Copolymere und Terpolymer S/GMA/MMA (V-16)

Vers. Nr.	Polyester [Gew.-%]	T _{gAnf.} [°C]	T _{gEnd} [°C]	T _g [°C]
V-2	22	2,7	67,1	38
V-13	30	3,3	47,9	28
V-14	30	-5,9	48	18
V-15	30	-5,1	30,7	14
V-16	30	-10,1	34	10
V-7	0	31	69,7	48
V-8	0	32	62,4	44
V-9	0	18,4	59,2	34
V-10	0	44,9	79,3	58
V-11	0	29,7	66,9	45
V-12	0	44,7	78,5	60
V-17	0	49,5	88,9	64
V-18	0	36,7	89,9	61

Wie schon im Abschnitt 11.1 erläutert, hängt die Glasübergangstemperatur von der Molmasse sowie von der Zusammensetzung der Copolymere ab. Die Glasübergangstemperaturen der S/GMA-Copolymere, die bei gleichen Reaktionsbedingungen hergestellt wurden (z.B. V-7, V-8 und V-9, s. auch Abb. 12.1), nehmen mit dem GMA-Anteil ab. Dieses Verhalten lässt sich mit der weichmachenden Wirkung des GMA erklären, worauf auch die Glasübergangstemperaturen der Homopolymeren hinweisen:

Polystyrol^[79]: $T_g = 105 \text{ }^\circ\text{C}$
 Polyglycidylmethacrylat^[79]: $T_g = 63 \text{ }^\circ\text{C}$.

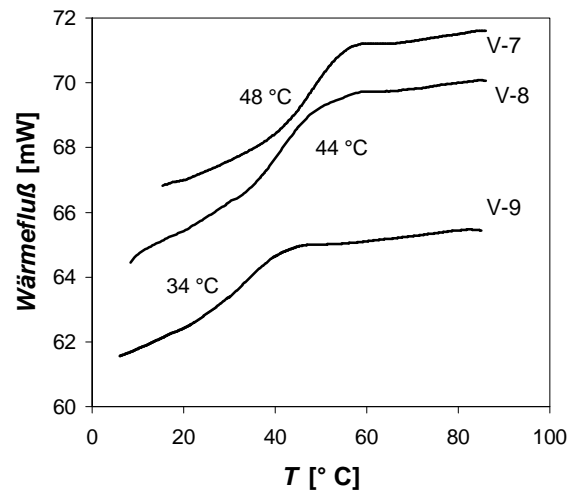


Abbildung 12.1 Glasübergangstemperaturen der S/GMA-Copolymeren aus den Versuchen V-7, V-8 und V-9

Im Falle einer Mischung zweier Polymere (Blend) kann die Glasübergangstemperatur ebenfalls über die FOX-Gleichung beschrieben werden. Durch die niedrige T_g des Polyesters ($< -40 \text{ }^\circ\text{C}$) sind die Glasübergangstemperaturen der in PES dargestellten S/GMA-Copolymere deutlich niedriger als die der entsprechenden Copolymere ohne PES. Auch hier wird beobachtet, daß die Glasübergangstemperatur mit zunehmendem GMA-Anteil im Copolymer abnimmt (V-13 bis V-15).

Durch die genaue Einstellung der Zusammensetzung der Zulaufmonomermischung, läßt sich für gegebene Reaktionsbedingungen (Temperatur, Verweilzeit, Initiatorkonzentration usw.) der GMA-Anteil im Copolymer und damit auch die Glasübergangstemperatur variieren.

In bezug auf die gewünschte Glasübergangstemperatur von $50\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$ der Copolymere mit PES, zeigte es sich, daß die T_g deutlich niedriger ist. Um Produkte bzw. Copolymere mit einer höheren T_g darzustellen, ergeben sich zwei Einflußmöglichkeiten:

1. Erhöhung der Molmasse der Copolymere
2. Änderung der Zusammensetzung, Copolymer- und/oder Produktzusammensetzung (Anteil an PES)

Eine Erhöhung der Molmasse erfolgt bei den thermischen Copolymerisationen (230 °C) durch eine Verkürzung der Verweilzeit. In Falle der Polymerisationen mit Initiator (190 °C) ergibt sich zusätzlich durch Reduzierung der Initiatormenge eine weitere Einflußmöglichkeit. Beide Änderungen führen zu einer Umsatzreduzierung, was für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nicht von Vorteil ist. Da eine niedrige Molmasse die zentrale Forderung an das Verfahren war, muß die Erhöhung der Glasübergangstemperatur über die Zusammensetzung des Copolymers oder des Produktes erfolgen.

Die Zusammensetzung des Copolymers ist meistens durch die Anzahl an Epoxidgruppen, die für eine Vernetzung notwendig sind, vorgegeben. Aus diesem Grunde muß die Einstellung der Glasübergangstemperatur über die Menge an PES erfolgen. Ein Gewichtsanteil von 30 % ist deutlich zu viel, selbst die Menge von 20 % PES (siehe V-2) scheint noch zu hoch zu sein. Jedoch muß stets beachtet werden, daß eine beliebige Reduzierung der Polyestermenge aus verfahrenstechnischen Gründen nicht möglich ist. Eine andere Alternative besteht darin, einen anderen Polyester mit einer höheren Tg einzusetzen, um Produkte mit der gewünschten Glasübergangstemperatur darstellen zu können.

12 Glasübergangstemperaturen der dargestellten Copolymere.....101

13 Ausblick und Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Verfahren zur Darstellung von niedermolekularen S/GMA-Copolymeren bei hohen Temperaturen in einem CSTR entwickelt. Entscheidend für eine problemlose Durchführung der S/GMA-Copolymerisation sind sorgfältig abgestimmte Reaktionsbedingungen.

Bei einer Reaktionstemperatur von 230 °C und einer Verweilzeit von 40 min ist die S/GMA-Substanzcopolymerisation nicht durchführbar. Als Ursache wird das Durchgehen der Copolymerisation aufgrund eines ausgeprägten Geleffektes angesehen. Eine weitere Erhöhung der Temperatur (bis zu ca. 290 °C) bewirkt eine Abnahme der Viskosität wegen erhöhter Temperatur, andererseits wegen der Abnahme der Molmassen der Copolymeren. Es bleibt zu untersuchen, ab welcher Temperatur die S/GMA-Substanzcopolymerisation problemlos durchgeführt werden kann.

Thermische S/GMA-Copolymerisationen bei einer (wirtschaftlichen) Verweilzeit von ca. 40 min und einer Reaktionstemperatur von 230 °C in PES können aufgrund einer Vernetzungsreaktion zwischen S/GMA-Copolymer und PES nicht problemlos durchgeführt werden. So entstehen unerwünschte hochmolekulare Polymermoleküle, die im Grenzfall ein Durchgehen des Reaktors verursachen. Als Konsequenz daraus muß die thermische Belastung gesenkt werden, was durch eine Temperaturniedrigung und/oder Verweilzeitverkürzung erfolgen kann. Um auch bei diesen Reaktionsbedingungen niedrige Molmassen und einen hohen Umsatz zu erreichen, ist die Zugabe eines Initiators notwendig. Bei einer Reaktionstemperatur von 190 °C, einer Verweilzeit von 15 min, einer Initiatormenge von 2 mol-% und einer Polyestermenge von 30 Gew.-% lassen sich S/GMA-Copolymere mit der gewünschten Molmasse von 2000 g/mol herstellen. Dagegen lassen sich S/GMA-Copolymerisationen in Xylol im untersuchten Temperaturbereich von 190 °C-230 °C problemlos durchführen.

Ein wichtiges Ergebnis der Untersuchungen zur Anfangskinetik der S/GMA-Copolymerisation stellen die Copolymerisationsparameter bzw. deren Temperaturabhängigkeit dar. Die in Substanz ermittelten Copolymerisationsparameter erlauben bei diskontinuierlichen Copolymerisationsversuchen die Bestimmung der integralen Copolymerzusammensetzung als Funktion des

Gewichtsumsatzes bis zu hohen Umsätzen und bei hohen Reaktionstemperaturen (170 °C-230°C). Untersuchungen zur diskontinuierlichen S/GMA-Copolymerisation in PES und Xylol ergaben, daß die in Substanz ermittelten Copolymerisationsparameter die S/GMA-Copolymerisation ebenfalls gut beschreiben. Aus diesem Grunde können die Copolymerisationsparameter bzw. deren Temperaturabhängigkeit zur Beschreibung der kontinuierlichen S/GMA-Copolymerisation in PES bzw. Xylol herangezogen werden. Mit dem Wissen aus dieser Arbeit ist man in der Lage, die Zusammensetzung der zufließender Monomermischung bei vorgegebener Copolymerzusammensetzung und gefordertem Umsatz zu bestimmen.

Um die S/GMA-Copolymerisation reaktionstechnisch optimal zu fahren, ist die Kenntnis des vollständigen Reaktionsmodells d.h. die Kenntnis der zur Zeit noch nicht bekannten Geschwindigkeitskonstanten, k_{II} , k_{III} , k_{I22} , k_{I21} , notwendig. Insbesondere eine Ermittlung der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten ist wichtig, denn sie erlauben, wie in dieser Arbeit gezeigt, die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Startschrittes. Anschließend kann mit Hilfe eines Hochumsatzmodelles die S/GMA-Copolymerisation über den gesamten Umsatzbereich beschrieben werden. Ein Übergang zur kontinuierlichen Fahrweise kann aufgrund der heutigen Leistungsfähigkeit von Computerprogrammen^[54] problemlos durchgeführt werden.

S/GMA/MMA-Terpolymerisationen sind bei den für die S/GMA-Copolymerisation erarbeiteten Reaktionsbedingungen ebenfalls problemlos durchzuführen. Eine Modellierung der Terpolymerisation kann analog zu den Copolymerisationen durchgeführt werden, nur daß die Anzahl der einzusetzenden Geschwindigkeitskonstanten größer ist.

13 Ausblick und Zusammenfassung104

14 Anhang

14.1 Chemikalien

Die Aufarbeitung und die Durchführung der Versuche zur Anfangskinetik erfolgten in zuvor ausgeheizten Glasgeräte unter Schutzgas. Die Monomere wurden wie folgt vorbereitet:

1. S: Trocknung 24 h über CaH_2 , Destillation bei Unterdruck
2. GMA: Sättigung mit Ar, Destillation bei Unterdruck

Die bei den diskontinuierlichen Versuchen zur Hochumsatzkinetik und bei kontinuierlichen Versuchen verwendeten Chemikalien, Monomere, Xylol (Fa. Fluka), Initiator (t-BPO, Fa. Fluka), Polyester wurden wie erhalten eingesetzt.

Der eingesetzte Polyester wurde wie folgt charakterisiert:

- Molmassen: $M_n = 483 \text{ g/mol}$, $M_w = 713 \text{ g/mol}$
- Dispersionsindex: $D = 1,91$

14.2 Analytik

Die Bestimmung der Molmassen bzw. -verteilungen erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie. Dabei wurde das Verfahren der universellen Eichung herangezogen. Die wichtigsten Merkmale der GPC-Analyse sind:

1. Detektorkombination: Differentialrefraktometer/Viskosimeter
2. GPC-Säulen: MZ Sbplus, linear, 3x, MZ Analysetechnik, Mainz
3. Elutionsmittel: CHCl_3
4. Elutionsvolumenstrom: 1ml/min
5. Probenkonzentration: 2,5 mg/ml
6. Injektionsvolumen: 0,2 ml
7. Meßtemperatur: 30 °C
8. Pumpe: Knauer 64
9. Injektor: Knauer A0263

Die ^{13}C -NMR Spektren wurden mit einem 500 MHz Gerät, DRX 500 der Fa. Bruker aufgenommen. Die Polymere wurden dabei in CDCl_3 (Fa. Aldrich) aufgelöst.

Die Elementaranalysen wurden mittels dem Gerät EA-MOD-1106 der Fa. Carlo-Erba durchgeführt.

Die Glasübergangstemperaturen wurden mittels dem Geräts Perkin-Elmer DSC-7 bestimmt.

14.3 Bestimmung der Zusammensetzung

14.3.1 Zusammensetzung der S/GMA-Copolymere

Die Zusammensetzung der S/GMA-Copolymere wurde mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie oder EA bestimmt. Die unten stehenden Abbildungen zeigen exemplarisch ein ^{13}C -NMR Spektrum eines S/GMA-Copolymer mit und ohne PES.

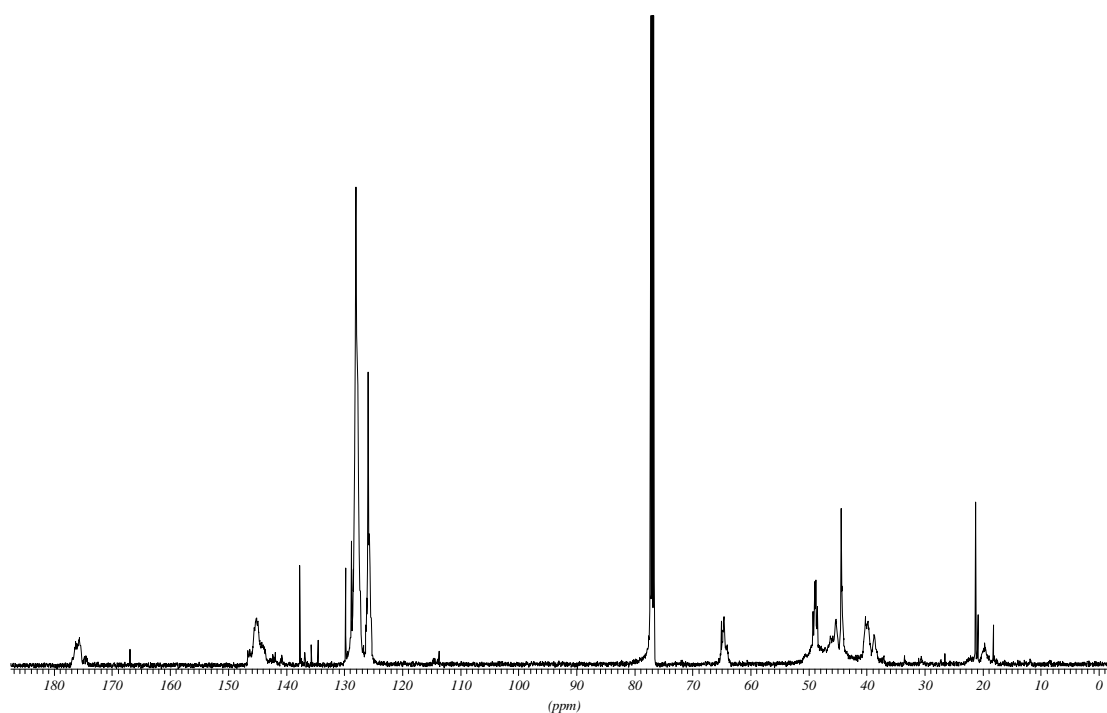


Abbildung 14.1 ^{13}C -NMR Spektrum des S/GMA-Copolymers aus V-10 (ohne PES)

Masse an S/GMA-Copolymer, gegen die Zusammensetzung aufgetragen wurde (s. Abbildung 14.5). Daraus ließ sich der Stoffmengenanteil an GMA bestimmen. Der Stoffmengenanteil an S wurde anschließend über das Verhältnis der Intensitäten der charakteristischen Signale im ^{13}C -NMR Spektrum bestimmt. Über die Differenz konnte anschließend auch der Stoffmengenanteil an MMA bestimmt werden.

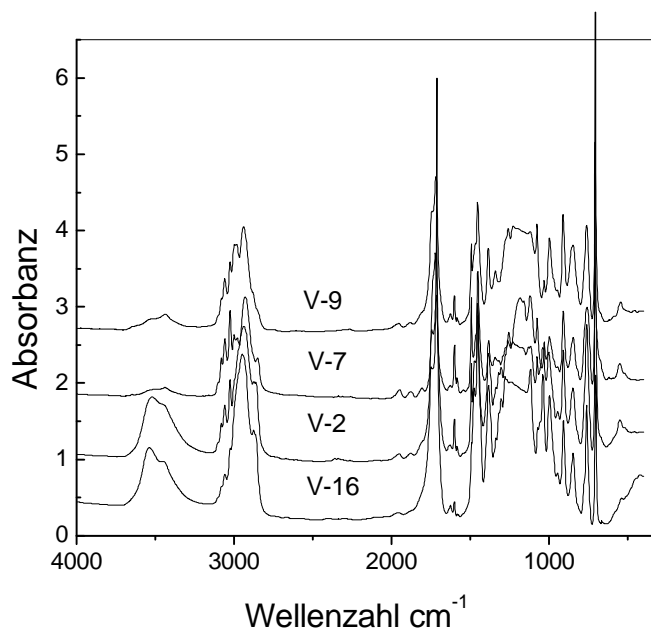


Abbildung 14.3 IR-Spektren von S/GMA-Copolymeren und S/GMA/MMA-Terpolymer (V-16)

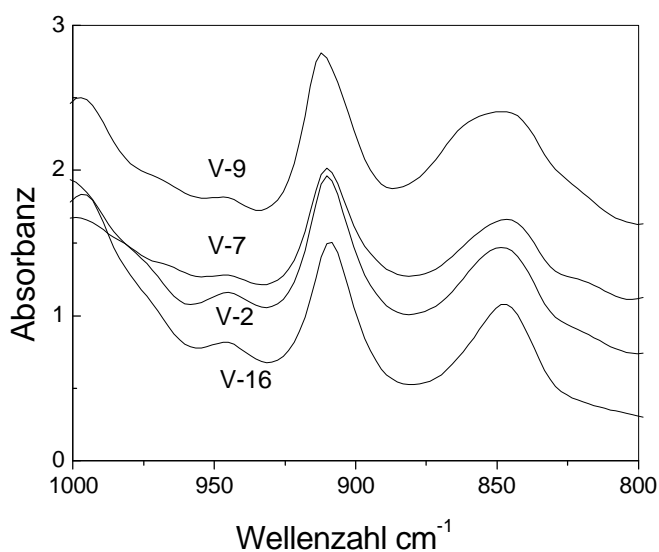


Abbildung 14.4 Für die Bestimmung der Zusammensetzung herangezogene Epoxybande bei 910 cm^{-1}

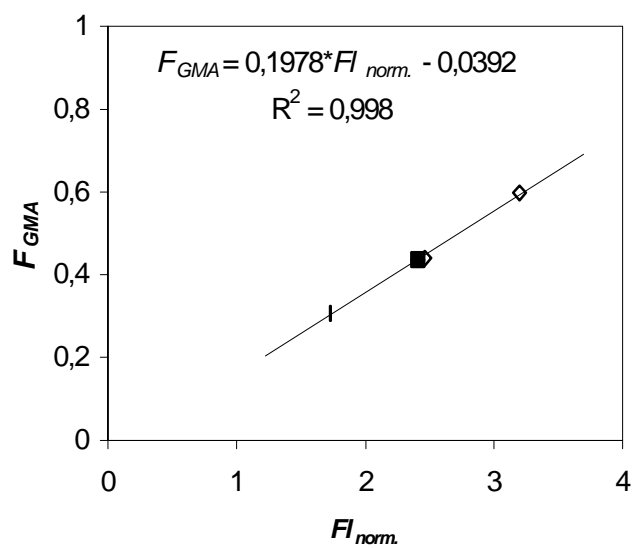


Abbildung 14.5 Eichgerade zur Bestimmung der Zusammensetzung α S/GMA-Copolymere, β S/GMA/MMA-Terpolymer

14 Anhang.....	106
14.1 Chemikalien	106
14.2 Analytik	106
14.3 Bestimmung der Zusammensetzung.....	107
14.3.1 Zusammensetzung der S/GMA-Copolymere.....	107
14.3.2 Zusammensetzung des S/GMA/MMA-Terpolymers	108

15 Literatur

- /1/ K. D. Weiss, *Prog. Polym. Sci.*, 1997, **22**, 203-245
- /2/ D. Stoye, W. Freitag, *Lackharze*, 1996, Carl Hanser Verlag,
- /3/ C. Flossbach, W. Collong, W. Schubert, *Farbe und Lacke*, 1997, **103**, 139-147
- /4/ R. A. Hutchinson, S. Beuermann, D. A. Paquet Jr., J. H. McMinn, C. Jackson, *Macromolecules*, 1998, **31**, 1542-1547
- /5/ H. Gerrens, „Polymerisationstechnik“ in: *Ullmans Enzyklopädie der Technischen Chemie*, 1978, 4. Auflage, Bd. **9**, Verlag Chemie Weinheim, 107-165
- /6/ U. Budde, K.-H. Reichert, *Angew., Makromol. Chem.*, 1988, **161**, 195-204
- /7/ K.-H. Reichert, H. U. Moritz, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1987, **10/11**, 571-592
- /8/ T. W. Taylor, K.-H. Reichert, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1985, **30**, 227-250
- /9/ F. Rodriguez, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, **29**, 3999-4008
- /10/ M. Embiricu, E. Lima, J. C. Pinto, *Polym. Eng. Sci.*, 1996, **36**, 433-447
- /11/ F. Bandermann, Dechema Lehrgangsunterlagen, *Polymerisationstechnik*, 1997
- /12/ E. B. Naumann, *Polym. React. Eng.*, 1994, 125-147
- /13/ L. K. Kostanski, A. E. Hamielec, *Polymer*, 1994, **35**, 4168-4174
- /14/ A. E. Hamielec, J. F. MacGregor, S. Webb, T. Szychaj, *Polymer React. Eng.*, 1986, 185-199
- /15/ Z. Yao, B.-G. Li, K. Cao, Z.-R. Pan, *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **67**, 1905-1912
- /16/ A. Wolf, *Diplomarbeit*, 1997, Universität GH Essen
- /17/ A. W. Hui, A. E. Hamielec, *J. Appl. Polym. Sci.* 1972, **16**, 749-769
- /18/ A. Husain, A. E. Hamielec, *J. Appl. Polym. Sci.* 1978, **22**, 1207-23
- /19/ F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* 1968, **90**, 1289-95
- /20/ M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 1993, Birkhäuser Verlag
- /21/ L. K. Kostanski, A. E. Hamielec, *Polymer* 1992, **33**, 3706-10
- /22/ D. Bhattacharya, A. E. Hamielec, *Polymer* 1986, **27**, 611-618
- /23/ W.-H. Hwang, J. I. Chey, H.-K. Rhee, *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **67**, 921-31
- /24/ K. Kirchner, H. Schlapkohl, *Makromol. Chem.*, 1976, **177**, 2031
- /25/ K. Buchholz, K. Kirchner, *Makromol. Chem.*, 1976, **177**, 935-938

- /26/ O. F. Olaj, H. F. Kaufmann, J. W. Breitenbach, *Makromol. Chem.*, 1977, **178**, 2707-2717
- /27/ J. P. Congalidis, J. R. Richards, W. H. Ray, *AIChE Journal*, 1989, **35**, 6, 891-907
- /28/ J. N. Farber, *Polym. Eng. Sci.*, 1986, **26**, 7, 499-507
- /29/ T. Xie, A. E. Hamielec, *Makromol. Chem., Theory Simul.*, 1993, **2**, 421-454
- /30/ A. E. Hamielec, J. F. MacGregor, *Polym. React. Eng.*, 1983, 21-71
- /31/ A. E. Hamielec, J. F. MacGregor, A. Penlidis, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1987, **10/11**, 521-570
- /32/ H. Tobita, A. E. Hamielec, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1988, **20/21**, 501-543
- /33/ H. Tobita, A. E. Hamielec, *Polymer*, 1991, **32**, 2641-2647
- /34/ K. M. Jones, D. Battacharya, J. L. Brash, A. E. Hamielec, *Polymer*, 1986, **27**, 602-610
- /35/ I. M. Yaraskavitch, J. L. Brash, *Polymer*, 1987, **28**, 489-496
- /36/ H. Tobita, A. E. Hamielec, *Macromolecules*, 1989, **22**, 3098-3105
- /37/ F. L. Marten, A. E. Hamielec, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, **27**, 489-505
- /38/ A. E. Hamielec, *Chem. Eng. Commun.*, 1983, 24, 1-19
- /39/ J. Gao, A. Penlidis, *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1996, **C36**, 199-404
- /40/ N. Teffra, G. Weickert, K. R. Weserterp, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, **63**, 1649-1661
- /41/ M. A. Dubbe, J. B. P. Soares, A. Penlidis, A. E. Hamielec, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36**, 966-1015
- /42/ J. Gao, A. Penlidis, *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1996, **C38(4)**, 651-780
- /43/ G. Weickert, *Modellierung von Polymerisationsreaktoren*, 1997, 78-136, Springer Verlag
- /44/ G. Weickert, *Modellierung von Polymerisationsreaktoren*, 1997, 46-47, Springer Verlag
- /45/ M. Buback, C. H. Kurz, *Macromol. Chem. Phys.*, 1998, **199**, 2301-2310
- /46/ J. A. Simms, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1961, **13**, 58-63
- /47/ P. K. Dhal, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1986, **A23(2)**, 181-187
- /48/ S. Soundarajan, B. S. R. Reddy, S. Rajadurai, *Polymer*, 1989, **31**, 366-370
- /49/ M. F. Sorokin, I. M. Kochnov, *Vysokomol. Soedin*, 1964, **6**, 793

- /50/ M. Buback, L. H. Garcia-Rubio, R. G. Gilbert, D. H. Napper, J. Guillot, A.E. Hamielec, D. Hill, K. F. O'Driscoll, O. F. Olaj, J. Shen, D. Solomon, G. Moad, M. Stickler, M. Tirell, M. A. Winnik, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.*, 1988, **26**, 293
- /51/ M. Buback, R. G. Gilbert, G. T. Russel, D. J. Hill, G. Moad, K. F. O'Driscoll, J. Shen, M. A. Winnik, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1992, **30**, 851
- /52/ 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.*, 1995, **196**, 3267-3280
- /53/ S. Bardeck, *Dissertation*, Universität GH Essen, 1996
- /54/ M. Wulkow, *PREDICI*, 1994, CiT Rastede
- /55/ G. Weickert, *Modellierung von Polymerisationsreaktoren*, 1997, Simulationsprogramm, Springer Verlag
- /56/ Adolf Echte, *Handbuch der technischen Polymerchemie*, 1993, 286-295, VCH-Verlag
- /57/ S. Zhu, A. E. Hamielec, *Polymer*, 1991, **32**, 3021-3025
- /58/ H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Bd. 1, Hüthig & Wepf, Basel, 1990, 5. Aufl., 518
- /59/ P. Wittmer, *Notizen zur Vorlesung*, 1990, 9-51
- /60/ T. Kelen, F. Tüdös, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1975, **A9**, 1
- /61/ V. E. Meyer, G. G. Lowry, *J. Polym. Sci. A* 1965, **3**, 28-43
- /62/ M. Sanchez-Chaves, G. Martinez, E. L. Madruga, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 1999, **37**, 2941-2948
- /63/ F. Fenouillot, J. Terrisse, T. Rimmlinger, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, **72**, 1589-1599
- /64/ C. Hollbeck, *Dissertation*, 1995, Universität GH Essen
- /65/ G. Kaszas, T. Foldes-Berezsnich, F. Tudos, *Eur. Polym. J.*, 1984, **20**, 395
- /66/ K. O'Driscoll, R. A. Sanayei, *Macromolecules*, 1991, **24**, 4479-4480
- /67/ M. Gordon, J. S. Taylor, *J. Appl. Chem. USSR*, 1952, **2**, 493
- /68/ E. A. Di Marzio, J. H. Gibbs, *J. Polym. Sci.*, 1959, **40**, 121
- /69/ R. Simha, R. F. Boyer, *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 1003 (aus 70)
- /70/ H. A. Schneider, J. Rieger, E. Penzel, *Polymer*, 1997, **38**, 1323-1337
- /71/ T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1956, **1**, 123
- /72/ S. R. Sandler, W. Karo, *Polym. Synth.*, Vol II, Sec. Ed., 591
- /73/ Kirk, Ottmer, *Encycl. of Chem. Techn.*, 4 Ed., 1993, Wiley Interscience, 315-343, 507-537

-
- /74/ Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1992, Vol A21, 157-179, 473-486
Verlag Chemie Weinheim
- /75/ P. K. Dhal, G. N. Babu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed.*, 1984, **22**, 1817-1829
- /76/ J.-P. Hautekeer, S. K. Varnshey, R. Fayt, C. Jacobs, R. Jerome, P. Teyssie, *Macromolecules*, 1990, **23**, 3893-3898
- /77/ W.-J. Choi, Y.-B. Kim, S.-K. Kwon, K.-T. Lim, S.-K. Choi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed.*, 1992, **30**, 2143-2148
- /78/ C. Ramireddy, Z. Tuzar, K. Prichazka, S. E. Weber, P. Munk, *Macromolecules*, 1992, **25**, 2541-2545
- /79/ P. P. Dan, D. R. Paul, *Polymer*, 1994, **35**, 3513-3524

15 Literatur111

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name: Aurel Wolf
Geburtsdatum: 23. September 1970
Geburtsort: Brasov / Kronstadt (Rumänien)
Familienstand: verheiratet
Anschrift: Sachsenring 99 B, 45279 Essen

Schulausbildung

1978 - 1982: Grundschule Nr.7 , Kronstadt
1982 - 1987: Johannes Hontherus Gymnasium, Kronstadt
1987 - 1991: Leibniz Gymnasium, Essen
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Studium

WS 1991/92 - SS 1993: Grundstudium Chemie, Universität GH Essen
August 1993: Vordiplomprüfungen
WS 1993/94 - SS 1996: Hauptstudium Chemie, Universität GH Essen
Mai 1996: Diplomprüfungen

Juli 1996 - März 1997: Diplomarbeit am Lehrstuhl für Technische Chemie, Universität GH Essen über die: "Thermische Radikalische Terpolymerisation von Styrol, Butylacrylat und Glycidylmethacrylat bei hohen Temperaturen und Umsätzen im kontinuierlichen Rührkessel".

Mai 1997 –Januar 2000 Dissertation am Lehrstuhl für Technische Chemie, Universität GH Essen über die: "Darstellung von Styrol-Glycidylmethacrylat Copolymere durch radikalische Copolymerisation bei hohen Temperaturen"

Hiermit bestätige ich, die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt zu haben.

Aurel Wolf