

Bestimmung und Modellierung der Initiatoreffektivität von Diazenen in der Ethen-Hochdruckpolymerisation

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Georg August Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Stephan Jauer

aus Mönchengladbach

Göttingen 2005

D7

Referent: Prof. Dr. M. Buback

Korreferent: Prof. Dr. Dr. h. c. L. F. Tietze

Tag der mündlichen Prüfung: 30.06.2005

Der Wahn ist kurz, die Reu ist lang.

Das Lied von der Glocke, Friedrich Schiller.

Meiner Familie.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Einleitung	3
3	Materialien und Methoden	5
3.1	Experimenteller Teil zur Ethen-Homopolymerisation	5
3.1.1	Chemikalien	5
3.1.2	Experimentelle Anordnung zur kontinuierlichen Hochdruck- Hochtemperatur-Polymerisation	6
3.1.3	Auswahl der Reaktionsbedingungen	10
3.1.4	Experimentelle Durchführung	12
3.1.5	Fehlerbetrachtung	14
3.2	Experimenteller Teil zur Synthese von Diazenen	15
3.2.1	Allgemeine Methoden	15
3.2.1.1	Verwendete Geräte	15
3.2.1.2	Chromatographische Methoden	16
3.2.2	Synthese von <i>tert</i> -Butyl-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazen (TB- TMB-DA) und <i>tert</i> -Butyl-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazan (TB-TMP-DA)	17
3.2.2.1	Aceton- <i>tert</i> -butylhydrazon (1)	17
3.2.2.2	(1-Bromo-1-methyl-ethyl)- <i>tert</i> -butyl-diazan (2)	17
3.2.2.3	<i>tert</i> -Butylhypochlorit (3)	18
3.2.2.4	<i>tert</i> -Butyl-(1-chloro-1-methyl-ethyl)-diazan (4)	18

3.2.2.5	<i>tert</i> -Butyl-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazen (TB-TMP-DA)	19
3.2.2.6	<i>neo</i> -Pentylbromid (5)	20
3.2.2.7	<i>tert</i> -Butyl-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazen (TB-TMB-DA)	21
3.2.3	Kombinatorische Synthese von Di-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazen (DTMB-DA) und <i>tert</i> -Butyl-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazen (TB-TMB-DA)	22
3.2.3.1	Mischung der Sulfamide Di- <i>tert</i> -Butylsulfamid (6), <i>tert</i> -Butyl-1,1,3,3-tetramethylbutylsulfamid (7) und Di-1,1,3,3-tetramethylbutylsulfamid (8)	22
3.2.3.2	Di-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazen (DTMB-DA) und <i>tert</i> -Butyl-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazen (TB-TMB-DA)	23
3.2.4	Kombinatorische Synthese von Di-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazen (DTMP-DA) und <i>tert</i> -Butyl-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazen (TB-TMP-DA)	25
3.2.4.1	Tetramethylpropylalkohol (9)	25
3.2.4.2	N-(1,1,2,2-tetramethylpropyl)-acetamid (10)	25
3.2.4.3	1,1,2,2-Tetramethylpropylamin (11)	26
3.2.4.4	Mischung der Sulfamide Di- <i>tert</i> -Butylsulfamid (6), <i>tert</i> -Butyl-1,1,2,2-tetramethylpropylsulfamid (12) und Di-1,1,2,2-tetramethylpropylsulfamid (13)	27
3.2.4.5	Di-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazen (DTMP-DA) und <i>tert</i> -Butyl-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazen (TB-TMP-DA)	27
4	Synthese von Diazenen	31
4.1	Allgemeines	31
4.2	Zielsetzung und Planung der Synthese	34

4.2.1	Retrosynthese	35
4.2.1.1	Unsymmetrische Diazene	35
4.2.1.2	Symmetrische Diazene	36
4.2.1.3	Diazen-Mischungen	36
4.3	Synthese der unsymmetrischen Diazene TBTMB-DA und TB-TMP- DA unter Verwendung von Lithiumorganylen	37
4.4	Synthese einer Mischung aus DTMB-DA, TBTMB-DA und DTB-DA	39
4.5	Synthese einer Mischung aus DTMP-DA, TBTMP-DA und DTB-DA	42
4.5.1	Synthese von 1,1,2,2-Tetramethylpropylamin	44
5	Initiatoreffektivität	47
5.1	Einleitung	47
5.2	Theoretische Grundlagen	48
5.3	Geschwindigkeitskoeffizient des Initiatorzerfalls	53
5.4	Voruntersuchungen	62
5.5	Durchführung eines Experiments	72
5.6	Ergebnisse der Experimente	74
5.6.1	Initiierung mit Di-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazen (DTMB-DA)	75
5.6.2	Initiierung mit <i>tert</i> -Butyl-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazen (TB-TMB-DA)	78
5.6.3	Initiierung mit Di-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazen (DTMP-DA)	79
5.6.4	Initiierung mit <i>tert</i> -Butyl-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazen (TB-TMP-DA)	82
5.6.5	Initiierung mit Di- <i>tert</i> -Butyldiazen (DTB-DA)	84
5.7	Diskussion	86
5.7.1	Absolutwerte für die Initiatoreffektivität von Diazenen	86
5.7.2	Modellierung der Effektivität	90
5.7.3	Zusammenfassung der Diskussion	108
6	Ausblick	109

A	Verzeichnis der Abkürzungen	113
B	Ergebnisse zur Initiatoreffektivität	119
C	Berechnungen zum Monomeren Ethen	127

Kapitel 1

Zusammenfassung

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen zur Initiator-effektivität f von Diazenen, $R-N=N-R'$, in der Ethen-Hochdruckpolymerisation erfolgten in einem sich nahezu ideal verhaltenden Rührkessel mit kontinuierlicher Prozessführung (CSTR). Mit dieser Apparatur wurde die Temperaturabhängigkeit des Ethen-Umsatzes für fünf Diazene mit tertiärem Alkylrest als Initiator bestimmt. Der Monomerumsatz nimmt typischerweise mit steigender Temperatur zu, durchläuft bei der optimalen Temperatur T_{opt} ein Maximum und fällt bei noch höheren Temperaturen wieder ab. Die Lage der optimalen Temperatur T_{opt} korreliert mit der Zerfallskinetik des Initiators. Die Initiatoreffektivität der Diazene steigt von ca. 0.9 bei 190°C auf 1 oberhalb von 240°C. Di-*tert*-Butyldiazene (DTB-DA) ist der stabilste Initiator, der jemals in der im Rahmen dieser Arbeit genutzten Apparatur untersucht wurde ($T_{opt} > 280^\circ\text{C}$).

Bei der Modellierung der Initiatoreffektivität f wurde angenommen, dass alle Radikale, die den Lösungsmittelkäfig nach dem Zerfall des Initiators diffusiv verlassen, das Wachstum einer Polymerkette initiieren. Radikale, die im Lösungsmittelkäfig miteinander terminieren, stehen für eine Initiierung nicht zur Verfügung. Damit lässt sich die Initiatoreffektivität f über den Ansatz einer Parallelreaktion modellieren:

$$f = \frac{\text{Geschwindigkeit diffusiver Trennung}}{\text{Geschwindigkeit diffusiver Trennung} + \text{Geschwindigkeit der Terminierung}}$$

Die Geschwindigkeit der Diffusion wurde über das EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Modell berechnet. Für die Geschwindigkeit der Terminierung im Lösungsmittelkäfig wurden in der Gasphase gemessene Daten zugrunde gelegt und auf die Bedingungen im Lösungsmittelkäfig angepasst. Mit diesem Ansatz kann die Initiatoreffektivität f in verschiedenen Lösungsmitteln zwischen 30 und fast 300 °C sehr gut beschrieben werden.

Von den fünf untersuchten Diazenen wurden vier selbst hergestellt. Dabei handelt es sich um die zwei symmetrischen Diazene Di-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazene (DTMB-DA) und Di-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazene (DTMP-DA) sowie um die zwei unsymmetrischen *tert*-Butyl-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazene (TB-TMB-DA) und *tert*-Butyl-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazene (TB-TMP-DA). Die unsymmetrischen Verbindungen wurden über eine bisher nicht in der Literatur beschriebene kombinatorische Strategie synthetisiert.

Kapitel 2

Einleitung

Kunststoffe haben aufgrund ihrer vielseitig variierbaren Materialeigenschaften große Bedeutung als technische Werkstoffe erlangt. Auch aus anspruchsvollen Anwendungsgebieten verdrängen sie zunehmend Metall und Glas. So wird beispielsweise die Ölwanne der aktuellen Actros-LKW-Baureihe aus einem glasfaserverstärkten Polyamid gefertigt [1]. Beim Porsche 911 Targa bietet eine mehrschichtig aufgebaute Heckscheibe aus Polycarbonat, Polyurethan und Poly-N-methylmethacrylimid einen enormen Gewichtsvorteil gegenüber einer konventionellen Scheibe aus Glas [2]. Neben der Entwicklung neuer Spezialkunststoffe ist auch eine Verbesserung der bestehenden Produktionsverfahren für die Massenkunststoffe Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid und Polystyrol von hohem Interesse.

Der mengenmäßig wichtigste Kunststoff ist Polyethylen mit einer Jahresproduktion von 56 Millionen Tonnen im Jahr 2002, was einem Marktanteil von 24 % [1] entspricht, und einer jährlichen Wachstumsrate von 5-6 % [3]. Es wird zwischen Polyethylen mit hoher Dichte (HDPE, high density polyethylene, $\rho = 0.94 - 0.97 \text{ g cm}^{-3}$), und Polyethylen mit niedriger Dichte (LDPE, low density polyethylene, $\rho = 0.92 - 0.94 \text{ g cm}^{-3}$) oder (LLDPE, linear low density polyethylene, $\rho = 0.91 - 0.94 \text{ g cm}^{-3}$) unterschieden. HDPE sowie LLDPE werden nach dem Ziegler-Natta-Verfahren durch Metallkatalyse bei niedrigem Druck hergestellt, während LDPE durch radikalische Hochdruckpolymerisation produziert wird. Hierzu werden Strömungsrohr- und Rührkesselreaktoren genutzt, die bei 150 bis teils über 300°C und 1500 bis

3000 bar betrieben werden [4].

Zur Optimierung der Polymereigenschaften und der technischen Prozessführung ist die detaillierte Kenntnis der Polymerisationskinetik des Monomers und der Startreaktion notwendig. Für letztere müssen die Zerfallskinetik des Initiators und seine Effektivität f bekannt sein. Die Initiatoreffektivität beschreibt, welcher Anteil der aus dem Initiatorzerfall entstehenden Radikale den Start des Kettenwachstums bewirkt.

Obwohl LDPE seit mehreren Dekaden großtechnisch produziert wird, finden sich erst seit kurzem Daten zur Initiatoreffektivität f in der Hochdruckpolymerisation von Ethen [5–9]. Vor diesen Arbeiten wurde das Initiierungsverhalten durch VAN DER MOLEN und VAN HEERDEN [10] über den *Initiatorverbrauch* und durch LUFT [11] über die *Initiatorproduktivität* beschrieben. Nach den Methoden von BECKER und SANDMANN [5] soll im Rahmen dieser Arbeit mit einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel die Initiatoreffektivität f von Diazenen bestimmt werden.

Diazene, $R-N=N-R'$, auch Azoalkane genannt, generieren unter Stickstoffabspaltung kohlenstoffzentrierte Radikale mit nahezu jeder gewünschten Struktur und sind daher die wahrscheinlich sauberste und praktischste Quelle für solche Radikale [12]. Der Zerfall der Azoalkane kann photochemisch oder thermisch induziert erfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit soll nur letzterer genutzt werden. Die thermische Stabilität der Diazene ist eng verknüpft mit der Stabilität der erzeugten Radikale. Azoalkane mit primären und sekundären organischen Resten sind aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität als Initiatoren in der Ethen-Hochdruckpolymerisation ungeeignet. Diazene mit tertiärem Alkylrest sind dagegen potentielle Hochtemperatur-Initiatoren.

Die Effektivität eines Initiators wird durch die nach seinem Zerfall im Lösungsmittelkäfing ablaufenden Folgereaktionen bestimmt. Daher soll in dieser Arbeit versucht werden, die Initiatoreffektivität f durch eine kinetische Modellierung der auf einer Nanosekundenzeitskala ablaufenden Käfigreaktionen zu beschreiben. Die dadurch ermittelten kinetischen Koeffizienten können zur Modellierung der Effektivität von anderen Initiatoren, wie z. B. organischen Peroxiden, verwendet werden.

Kapitel 3

Materialien und Methoden

3.1 Materialien und Methoden zum Studium der Initiatoreffektivität in der Ethen-Homopolymerisation bei hohen Drücken und Temperaturen

3.1.1 Chemikalien

Ethen der Qualität 2.8 (LINDE) wurde durch einen Filter (Porenweite $0.01\ \mu\text{m}$, RIEGLER, Bad Urach) von Öl, mittels eines Katalysators (R 3-11, Kupfer in hochdisperser Form, BASF, Ludwigshafen) von Sauerstoff und anschließend über Molsieb ($3\ \text{Å}$) von Wasserspuren befreit.

Der Initiator Di-*tert*-Butyldiazen (DTB-DA) (97 %, ALDRICH) wurde destillativ gereinigt. Die anderen Initiatoren wurden selbst hergestellt. Die Synthesen werden in den Kapiteln 4 und 3.2 beschrieben.

Die Initiatorlösung in *n*-Heptan ($\geq 99\%$, HALTERMANN, Hamburg) wurde durch Umgasen mit Stickstoff (technisch) von Sauerstoff befreit.

Der Kettenüberträger Propionaldehyd (PA) wurde durch Destillation über Molsieb gereinigt. Die hierzu verwendete Apparatur setzte sich zusammen aus einem 2 Liter-Zweihals-Rundkolben, auf dem eine 50 cm lange, mit $5 \times 5\ \text{mm}$ Raschigringen versehene Füllkörperkolonne montiert war. Auf dieser war ein mit Teflonhahn verse-

hener Rücklaufteiler gesteckt, gefolgt von einem ein Liebigkühler, welcher durch ein Septum mit Druckausgleichsballon verschlossen wurde. PA lief vom Rücklaufteiler in eine 250 ml Gaswaschflasche. Die Verbindung der Bauteile erfolgte über NS 29 Normschliffe, welche mit Teflonringen gedichtet wurden. Die Apparatur wurde mit einem Wasserwächter versehen.

Ca. 1 Liter Propionaldehyd wurde zusammen mit ca. 200 ml Molsieb (3 \AA) in den Rundkolben gegeben. Die Apparatur wurde vollständig mit Schutzgas gespült und unter einem leichten Überdruck gesetzt. Anschließend wurde der Aldehyd über Nacht refluxiert. Bei einer Rückflussrate von etwa 10:1 wurden 50 bis 100 ml h^{-1} PA entnommen. Mindestens die ersten 100 ml wurden verworfen. Zwei weitere Gaswaschflaschen wurden mit ca. 200 ml PA gefüllt und unter Stickstoff-Überdruck gelagert.

3.1.2 Experimentelle Anordnung zur kontinuierlichen Hochdruck-Hochtemperatur-Polymerisation

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine im Arbeitskreis vorhandene Mini-technikumsanlage für die Polymerisationsexperimente eingesetzt, die BECKER [6] und SANDMANN [7] in Anlehnung an eine bereits bestehende Anlage aufgebaut hatten [13–15]. In Abbildung 3.1 ist der schematische Aufbau der Apparatur gezeigt. Nachdem das Ethen durch einen auf $40 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizten Rohrdruckminderer von Flaschendruck auf 10 bar entspannt worden ist, wird es mittels Ölfilter, Katalysator und Molsieb gereinigt. Ein für 10 bar kalibrierter Massenflussregler (5851 E, BROOKS, Mannheim) regelt den Ethenfluss entsprechend einem extern vorgegebenen Sollwert. Die Regelgenauigkeit beträgt 1 % bei einer Reproduzierbarkeit des Skalenwertes von 0.2 %. Der Einsatzbereich des Massenflussreglers erstreckt sich bis 2 kg h^{-1} .

Im Messbetrieb wird das Ethen von einem zweistufigen Vorverdichter (HOFER, Mühlheim a. d. Ruhr) von 10 auf ca. 250 bar und mit einem einstufigen Nachverdichter (ebenfalls HOFER) auf einen Druck von maximal 2500 bar komprimiert. Vor und hinter der Nachverdichterstufe können mit Hilfe verschiedener Dosiersysteme

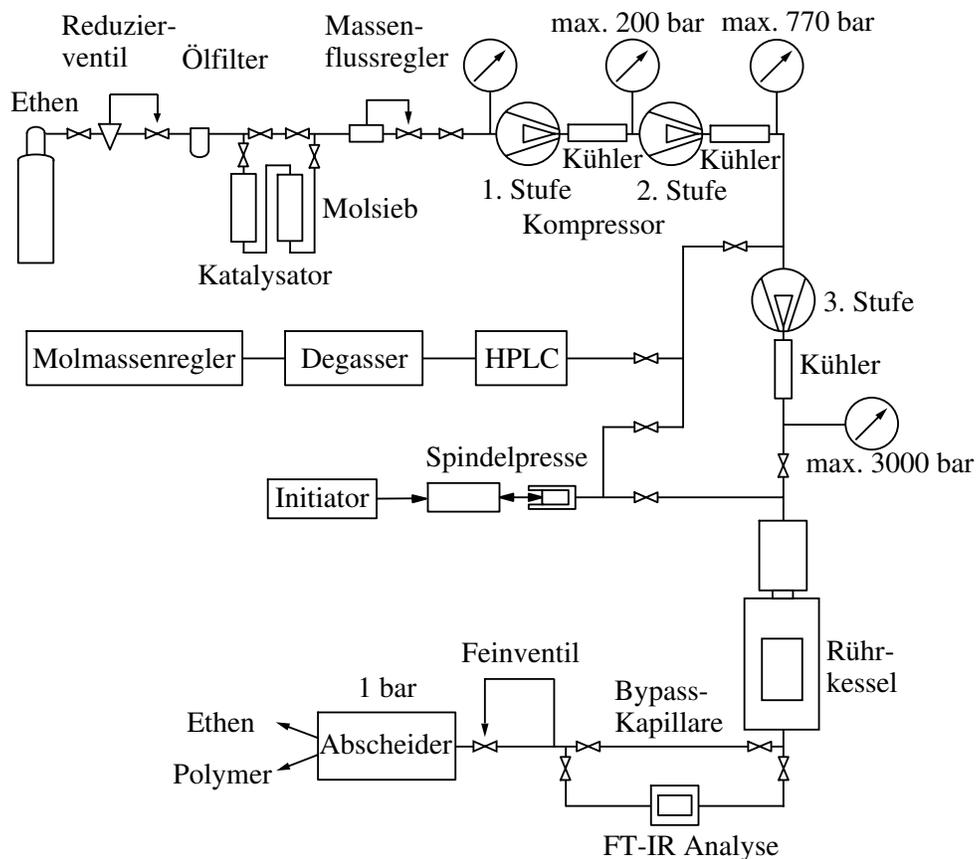


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Minitechnikumsanlage.

flüssige Additive, wie Molmassenregler und Initiatorlösung, in das Strömungssystem eingebracht werden. Eine detaillierte Beschreibung der Dosiersysteme findet sich bei MÄHLING [16]. Die so hergestellte Reaktionsmischung gelangt über Kapillaren in den geheizten Rührkessel, in dem die Umsetzung erfolgt. Die Temperatur der Hochdruckkomponenten, die dem Rührkessel nachgeschaltet sind, wird bei ca. 140°C gehalten, um eine Phasentrennung der Reaktionsmasse zu vermeiden. Die Weiterreaktion in diesem Teil der Anlage kann aufgrund der sehr kurzen Verweilzeit vernachlässigt werden.

Die Reaktionsmischung strömt anschließend durch eine optische Hochdruckzelle (Schema ist in [17] zu finden), die in einem FT-IR-Spektrometer justiert ist. In dieser Zelle können die Gemischzusammensetzung inline IR-spektroskopisch analysiert und das Vorliegen eines stationären Betriebszustandes kontrolliert werden. Nach

Passieren der optischen Hochdruckzelle wird das Reaktionsgemisch in einem Schritt von 2000 bar auf 1 bar entspannt. Hierzu wird ein in der mechanischen Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Göttingen angefertigtes Feinventil verwendet [13]. Die über das Feinventil entspannte Reaktionsmischung gelangt über eine kurze Hochdruckkapillare in eine Normaldruckabscheidevorrichtung [18]. In dieser Vorrichtung wird das Polymerisat von gasförmigen Produkten getrennt und quantitativ aufgefangen.

Durch die Verwendung einer Bypass-Kapillare vom Rührkessel zum Feinventil lässt sich der IR-Zweig umgehen, falls die IR-spektroskopische Analyse nicht benötigt wird.

Zur Temperaturmessung im Reaktor, in der optischen Hochdruckzelle, an den Kapillaren und dem Feinventil werden Thermoelemente (Nickel-Chrom gegen Nickel-Chromel-Alumel, CIA S250, CGE ALSTHOM) eingesetzt. Die Temperaturmessung im Reaktor erfolgt an zwei Stellen (unter dem Rührer und direkt vor dem Reaktorauslass), so dass eventuell auftretende Temperaturgradienten erkannt werden können. Zusätzlich wird die Temperatur im Reaktormantel (T_{Mantel}) gemessen. Über diese Messstelle wird der PID-Regler für die Regelung der Reaktortemperatur angesprochen. Die Heizung des Reaktors, der optischen Hochdruckzelle und des Feinventils erfolgt elektrisch mit Mantelheizleitern (Pyrolyn-M, $16 \Omega \text{ m}^{-1}$, LES CABLES DE LYON), die in einer über die Bauteile geschobenen Messingmatrix eingelassen sind. Für die Regelkreise der Betriebstemperaturen werden PID-Regler (EUROTHERM, Typ 2208) verwendet. Die Druckmessung erfolgt mit DMS-Druck-Umwandlern (HBM-MESSTECHNIK, Klasse 2, Maximaldruck 3 kbar) vor dem Rührkessel. Eine ausführlichere Beschreibung befindet sich bei BUSCH [15].

Um Gefahren durch versagende Hochdruckbauteile abzuwenden, sind alle Komponenten der Anlage mit Überdruckventilen bzw. Berstscheiben ausgestattet. Darüber hinaus sind im Laboratorium mehrere Notausschalter angebracht, mit denen über elektropneumatisch gesteuerte Ventile gleichzeitig die Ethenversorgung unterbrochen und die Anlage in die Abluft druckentlastet werden kann.

Hochdruckrührkessel

Zur Durchmischung der Reaktionsmischung im Kessel wird der von LOVIS entwickelte und charakterisierte Käfig-Propeller-Rührer mit einer Drehzahl von 1000 min^{-1} eingesetzt. Mit diesem Rührer ist der Rührkessel als annähernd idealer Rührkessel anzusehen [19]. Der Autoklav besitzt unter Berücksichtigung aller Einbauten ein Innenvolumen von 54.2 ml. Detailliertere Informationen über die Konstruktion des Autoklaven, des Rührers und des Rührantriebes finden sich bei BUSCH [15], BUBACK et al. [13] und LOVIS [19].

Dosierung des Molmassenreglers

Die Dosierung des Molmassenreglers Propionaldehyd erfolgt mit einer elektrischen HPLC-Pumpe (Maxi-Star K-1001, KNAUER) direkt vor der Nachverdichterstufe bei ca. 230 bar. Unmittelbar vor der HPLC-Pumpe wird PA mittels eines Degassers (ERC 3215 α , ERC, Altengolfsheim (Regensburg)) entgast. Die genaue Förderleistung wird während des gesamten Experiments gravimetrisch mittels einer Analysenwaage (SATORIUS) kontrolliert.

Dosierung der Initiatorlösung

Die Dosierung der Initiatorlösung erfolgt bei konstantem Druck von 2000 bar zwischen Nachverdichterstufe und Reaktoreinlass mit einer durch einen Schrittmotor gesteuerten Spindelpresse [16]. Diese Anordnung stellt zwar deutlich höhere Anforderungen an die manuelle Regelung des Systemdrucks als im Fall der Zudosierung des Initiators zwischen der zweiten und dritten Verdichterstufe [18], da schon geringe Druckschwankungen der Initiatorlösung zu nichtstationären Betriebszuständen führen können. Andererseits lässt sich bei dieser Anordnung das System bei einer Störung erheblich schneller in einen „initiatorfreien“ und damit sicher handzuhabenden Zustand bringen. Dadurch konnte mehrfach der Abbruch einer ganzen Messreihe verhindert werden. Außerdem kann so gewährleistet werden, dass durch die im Nachverdichter freigesetzte Wärme keine thermische Zersetzung des Initiators induziert wird. Dies ist zum einen für die kinetische Auswertung der Experimente

von fundamentaler Bedeutung, dient aber auch dem Schutz der kostenintensiven Verdichteranlage. Sind während des Experimentes starke Druckschwankungen zu erwarten, ist die Initiatorzudosierung direkt vor der Nachverdichterstufe zu bevorzugen.

3.1.3 Auswahl der Reaktionsbedingungen

Die mit der beschriebenen experimentellen Technik zugänglichen Reaktionsbedingungen sind durch folgende Gesichtspunkte bestimmt:

Apparative Druck- und Temperaturgrenzen

Der Hochdruckautoklav ist für Temperaturen von maximal 300°C und Drücke bis 3000 bar ausgelegt. Der Höchstdruck der Nachverdichterstufe ist auf 2500 bar begrenzt und legt somit den maximal zugänglichen Druck fest.

Das Phasenverhalten im System Ethen/Polyethylen

Die Lage des Trübungspunkts, an dem eine Phasentrennung von Polymerisat und Monomer auftritt, hängt vom Druck, der Temperatur und der Molmasse des Polymeren ab. Von NEES [20] konnte gezeigt werden, dass das System Ethen/Polyethylen bei Temperaturen oberhalb von 150°C und einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 10^6 g mol^{-1} oberhalb von 1900 bar homogen ist. Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden daher bei 2000 bar durchgeführt. Zusätzlich wurde in allen Experimenten ein Molmassenregler zugesetzt, um die Entstehung sehr hoher Molmassen zu verhindern. Die in einem typischen Experiment bei einem Stoffmengenanteil des Propionaldehyds im Einlassstrom von $f_{\text{PA}} = 3 \cdot 10^{-3}$ erhaltenen Zahlenmittelwerte des Molekulargewichts M_n liegen zwischen 10000 und 20000 g mol^{-1} . Das Kapillarsystem, das dem Autoklaven nachgeschaltet ist, wurde auf 140°C geheizt, um eine Phasentrennung zu verhindern. Somit ist die untere Temperatur des Reaktors auf 140°C begrenzt.

Spontane Zersetzung des Monomeren

Auch wenn die Selbst-Initiierung der Polymerisation durch das Monomere Ethen bei der durch die apparativ gegebene Temperaturgrenze von 300°C noch relativ langsam verläuft [21], nimmt mit zunehmender Temperatur die Wahrscheinlichkeit einer spontanen Zersetzung des Ethens deutlich zu.

Die Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators

Die Reaktionstemperaturen werden so gewählt, dass der Zerfallskoeffizient des Initiators, k_d , im Bereich von ca. 10^{-2} bis 1 s^{-1} liegt.

Initiatorkonzentration

Das Aufrechterhalten stationärer Bedingungen wird oberhalb von 10% Monomerumsatz zunehmend schwieriger. Die Initiatorkonzentration wurde daher so gewählt, dass der erzielbare Monomerumsatz bei der optimalen Einsatztemperatur eines Initiators möglichst nicht über 10% liegt. Andererseits sollte der durch den Initiator erzielte Umsatz deutlich über dem thermischen Grundumsatz liegen. Die Initiatorkonzentrationen für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen lagen zwischen $1.0 \cdot 10^{-6}$ und $2.6 \cdot 10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$.

Ethen-Massenstrom

Der Massenstrom des Ethens wurde mit 706 g h^{-1} so gewählt, dass die resultierende Verweilzeit mit ca. 140 s im technisch interessanten Bereich liegt. Bei höheren Massenströmen wurde gezeigt, dass die manuelle Druckregulierung über des Feinventil deutlich schwieriger ist. Es kam vermehrt zu starken Druckschwankungen, die zu instationären Betriebsbedingungen führten [6, 7].

Vorschub der Spindelpresse

Die Vorschubgeschwindigkeit der motorgetriebenen, getakteten Spindelpresse zur Initiator dosierung wurde so gewählt, dass sich eine gesamte Messreihe mit nur einer

Füllung der Spindelpresse durchführen lässt.

Geschwindigkeit des Rührantriebes

Um eine nahezu ideale Vermischung der Reaktionsmischung im Rührkessel zu gewährleisten, wurde die Geschwindigkeit des Rührantriebes mit ca. 1000 min^{-1} so hoch wie möglich gewählt.

3.1.4 Experimentelle Durchführung

Vorbereitung eines Experiments

Vor jedem Experiment werden Reaktor und alle nachfolgenden Komponenten der Anlage zerlegt und bei Temperaturen von 120°C gründlich mit Isododekan gereinigt und anschließend mit Aceton gespült. Am Vortag des Experiments wird die Anlage nach einer Dichtigkeitsprüfung mehrfach mit Ethen gespült und mindestens zwölf Stunden bei 2000 bar gefüllt mit Ethen stehen gelassen. Hierbei sollen sich Sauerstoffspuren und andere Verunreinigungen im überkritischen Ethen lösen und anschließend mit diesem ausgetragen werden. Die Dichtigkeit der optischen Hochdruckzelle wird vor jedem Experiment zusätzlich getestet, da eine Undichtigkeit der sich im Probenraum des FT-IR-Spektrometers befindenden Zelle eine erhebliche Gefährdung darstellt. Als Lichtquelle wird ein weißglühender Globalstift verwendet, der im Falle einer Leckage ein Ethen-Luft-Gemisch zur Zündung bringen kann. Aus diesem Grund wird zusätzlich zur Dichtigkeitsprüfung der Probenraum des Spektrometers mit technischem Stickstoff gespült, um bei einer Undichtigkeit das Entstehen eines zündfähigen Gemisches zu verhindern.

Durchführung eines Experiments

Unmittelbar vor dem Experiment wird das Ethen abgelassen, das über Nacht in der Anlage befand. Alle heizbaren Komponenten der Anlage werden auf Solltemperatur gebracht. Wenn die optische Hochdruckzelle ihre Solltemperatur erreicht hat, wird ein Referenzspektrum der Zelle aufgenommen. Das Ethen wird nun bei ge-

öffnetem Ventil des Massenflussreglers bis auf 2000 bar verdichtet. Bei ca. 1000 bar wird das Regelverhalten des Feinventils geprüft und bei ca. 1400 bar werden Rührer und Propionaldehyd-Dosierung (4.5 bis 5.0 g h⁻¹ entsprechen einer Förderleistung von ca. 6 ml h⁻¹) eingeschaltet. Anschließend wird der Ethenfluss mit Hilfe des Massenflussreglers eingestellt. Der Reaktionsdruck wird manuell mit Hilfe des Feinventils reguliert. Während des Betriebs registriert das FT-IR-Spektrometer automatisch im vorgegebenen Abstand von 90 s Spektren, wobei für jedes Spektrum 100 Interferogramme coaddiert werden. Für die Aufnahme der Spektren werden folgende optische Komponenten verwendet: Globar Lichtquelle, Siliciumbeschichteter Calciumfluorid-Strahlteiler und ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter MCT-Detektor. Wenn aus den aufgenommenen IR-Spektren ersichtlich ist, dass stationäre Konzentrationsverhältnisse erreicht sind, wird der Reaktor auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Nachdem sich erneut ein stabiler Betriebszustand eingestellt hat, wird ca. acht bis zehn Verweilzeiten gewartet, bevor innerhalb eines Zeitraumes von 5 bis 10 Minuten eine Polymerprobe in der Abscheidevorrichtung entnommen wird. Die Masse der Probe wird mittels einer Analysenwaage (SATORIUS) bestimmt und daraus der Monomerumsatz berechnet. Zur Bestätigung des Ergebnisses wird die Messung mindestens einmal wiederholt. Nachdem auf diese Weise der thermische Grundumsatz bestimmt worden ist, wird die Initiatorzudosierung eingeschaltet. Nach Erreichen stationärer Betriebsbedingungen werden wiederum mindestens zwei Proben genommen. Nach Abschaltung der Initiatorzudosierung wird der Reaktor auf die nächste Temperatur aufgeheizt. Sobald das System wieder stationär ist, werden erneut thermischer Grundumsatz und initiatorinduzierter Umsatz bestimmt. Die Temperatur wird in Temperaturschritten von zumeist 10 °C erhöht, bis der Monomerumsatz wieder abnimmt.

Die gewählten Initiatorkonzentrationen von $1.0 \cdot 10^{-6}$ bis $2.6 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹ im Einlassstrom führten zu einem maximal erzielbaren Umsatz im Bereich von 4 bis 11 %.

Beendigung eines Experiments

Das Experiment wird wie folgt beendet:

1. Die Initiator dosierung wird ausgestellt.
2. Sobald die Temperatur im Reaktor wieder auf den Wert gesunken ist, der vor Einschaltung des Initiators vorlag, wird die Propionaldehyd-Dosierung abgestellt und der Massenflussregler auf maximale Förderleistung gestellt.
3. Sobald der Propionaldehyd in den gemessenen Spektren nicht mehr erkennbar ist, werden nach dem Abschalten des Rührers die Kompressoren auf Bypass-Förderung umgestellt und die gesamte Anlage wird über das Feinventil auf Normaldruck entspannt. Daraufhin werden die Kompressoren und alle Heizungen abgeschaltet und die Dosiereinheiten mit *n*-Heptan gespült.

3.1.5 Fehlerbetrachtung

Experimentelle Ungenauigkeiten

- Die Temperatur wurde über das Thermoelement im Reaktormantel geregelt. Für die Auswertung werden die Temperaturen der Thermoelemente verwendet, die an unterschiedlichen Positionen in Reaktionsmischung eintauchen. Der Unterschied der angezeigten Temperatur beträgt maximal $\pm 2^\circ\text{C}$, die Anzeigegenauigkeit beträgt $\pm 1^\circ\text{C}$.
- Der Druck im Reaktorsystem wird durch die verwendeten Druckaufnehmer auf ± 6 bar genau bestimmt. Die manuelle Druckregelung mittels Feinventil lässt sich mit einer Genauigkeit von ± 15 bar durchführen. Dieser Wert entspricht dem maximalen Fehler in der Druckbestimmung.
- Die Förderleistung der HPLC-Pumpe zur Propionaldehyd-Dosierung wurde während des gesamten Messtagen mittels einer Waage kontrolliert und konnte auf $\pm 0.05 \text{ g h}^{-1}$ bestimmt werden.

- Die Umsatzbestimmung erfolgt mittels einer Analysenwaage und Stoppuhr. Die Unsicherheit der Massenbestimmung des Polymerisats beträgt ± 0.02 g. Die Unsicherheit der Zeitmessung 2 s. Dies führt bei einer Probennahme über 5 min und einer durchschnittlichen Polymermasse von 5 g bei einem Ethenmassenfluss von 706 g h^{-1} zu einem relativen Fehler der Umsatzbestimmung von ca. 3 %.
- Bei der Bestimmung der Monomerumsatz-Temperatur-Profile erhöht sich die Temperatur der Reaktionsmischung in unterschiedlich großen Schritten (10 bis 14°C). Somit lässt sich die Bestimmung der optimalen Temperatur mit einer Genauigkeit von ± 5 bis 7°C vornehmen.

3.2 Experimenteller Teil zur Synthese von Diazenen

Im Folgenden werden die Versuchsdurchführungen zur Synthesen der Initiatoren detailliert beschrieben und die erhaltenen Produkte charakterisiert.

3.2.1 Allgemeine Methoden

Die Reaktionen wurden, falls nötig, in ausgeheizten Glasapparaturen unter einem leichten Argon-Überdruck durchgeführt. Die verwendeten organischen Lösungsmittel wurden entsprechend den üblichen Laboratoriumsmethoden getrocknet und destillativ gereinigt [22]. Kommerziell verfügbare Produkte wurden in der Regel ohne weitere Reinigung eingesetzt. Wenn Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurden, geschah dies mittels eines Rotationsverdampfers, dessen Wasserbadtemperatur dem jeweiligen Lösungsmittel angepasst wurde.

3.2.1.1 Verwendete Geräte

$^1\text{H-NMR-Spektren}$: Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ wurden mit den Modellen XL-200 (200 MHz), VXR-200 (200 MHz), VXR-300 (300 MHz), UNITY 300 (300 MHz) der Firma VARIAN sowie AMX-300 (300 MHz) der Firma BRUKER aufgenommen. Die

chemischen Verschiebungen sind in Einheiten der δ -Skala angegeben. Tetramethylsilan ($\delta_{\text{TMS}} = 0.00$ ppm) oder das jeweilige Lösungsmittel diente als interner Standard. Zur Kennzeichnung der jeweiligen Multiplizitäten der Signale wurden die folgenden Abkürzungen verwendet: s = Singulett, br = breites Signal. Die Spektren wurden den Regeln für Spektren erster Ordnung entsprechend interpretiert.

^{13}C -NMR-Spektren: Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den Modellen XL-200 (50.3 MHz), VXR-200 (50.3 MHz) der Firma VARIAN aufgenommen. Die Werte der chemischen Verschiebungen sind den ^1H -breitbandenkoppelten Spektren entnommen worden, die Multiplizitäten der Signale wurden in multipllett-selection-Experimenten (APT-Pulsfolge) bestimmt.

Massenspektren: Die Massenspektren wurden mit dem Modell MAT 311A der Firma VARIAN aufgenommen. Die in Klammern gesetzten Prozentzahlen geben die Intensität des Peaks bezogen auf den Basispeak ($I = 100\%$) an.

Elementaranalysen: Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität Göttingen von Herrn FRANK HAMBLOCH durchgeführt.

3.2.1.2 Chromatographische Methoden

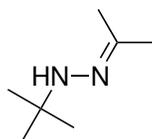
Dünnschichtchromatographie Es wurden DC-Fertigfolien (Alugram) SIL G/UV254 der Firma MACHEREY-NAGEL & Co. (Schichtdicke 0.25 mm Kieselgel) verwendet. Angegeben sind die R_f -Werte.

Säulenchromatographie Säulenchromatographische Trennungen wurden mit Kieselgel 60 (Korngröße: 0.032-0.063 mm, MERCK) durchgeführt.

Gaschromatographie Die gaschromatographische Analysen wurde mit dem Modell 3400 der Firma VARIAN durchgeführt. Dieses Gerät war einer DB-5 Säule mit einem Durchmesser von 0.25 mm und einer Länge von 20 m ausgestattet.

3.2.2 Synthese von *tert*-Butyl-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazanen (TB-TMB-DA) und *tert*-Butyl-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazanen (TB-TMP-DA)

3.2.2.1 Aceton-*tert*-butylhydrazon (1)

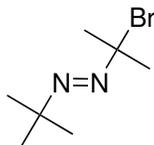


Eine Mischung von 99.7 g (0.80 mol) *tert*-Butylhydrazin Hydrochlorid (**14**) und 960 ml Aceton wurde 22 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Die entstandenen Kristalle wurden abfiltriert und dreimal mit 50 ml Aceton gewaschen. Diese wurden langsam mit 350 ml (0.7 mol) 2N Natronlauge versetzt. Diese Mischung wurde mit Kaliumcarbonat auf pH = 9 eingestellt und anschließend dreimal mit 200 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt 80.4 g (0.63 mol, 79 %) des gewünschten Produktes **1**.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.16$ (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$), 1.69 (s, 3 H, CH_3), 1.91 (s, 3 H, CH_3), 4.16 (s_{br} , 1 H, NH).

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2$ (128.2).

3.2.2.2 (1-Bromo-1-methyl-ethyl)-*tert*-butyl-diazan (2)

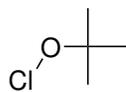


Eine Lösung aus 37.9 g (0.30 mol) Aceton-*tert*-butylhydrazon (**1**) und 29.9 g Triethylamin (0.30 mol) in 300 ml *n*-Pentan wurde in einem 2-Liter-Dreihalskolben mit

Innenthermometer mechanisch gerührt. Bei 5 °C wurde innerhalb einer Stunde 47.2 g Brom (0.30 mol) zugetropft. Nach einer weiteren Stunde Rühren wurde das entstandene Triethylamin Hydrobromid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dabei bildete sich ein Feststoff, welcher abfiltriert wurde. Beim weiteren Einengen bildete sich dieser Feststoff erneut. Da sich das Rohprodukt bei der säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel zersetzte, wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet.

$C_7H_{15}BrN_2$ (207.1).

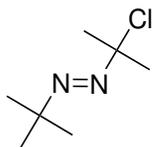
3.2.2.3 *tert*-Butylhypochlorit (3)



1 kg einer 9%igen Natriumhypochlorit-Lösung (1.2 mol) wurde in einem Kolben mechanisch gerührt und mittels Eisbad auf unter 10 °C abgekühlt. Bei nur geringer Beleuchtung wurde eine Mischung aus 89.6 g (1.2 mol) *tert*-Butanol und 78 g (1.3 mol) Eisessig in einem Guss zu der heftig gerührten Natriumhypochlorit-Lösung gegeben. Nach drei Minuten Rühren wurden die beiden Phasen getrennt, die organische Phase dreimal mit 10%iger Natriumcarbonat Lösung und dreimal mit Wasser extrahiert und über Calciumchlorid getrocknet. Eine Destillation lieferte 88.6 g (68%) *tert*-Butylhypochlorit (3) als gelbe Flüssigkeit (b. p. 77 °C).

C_4H_9OCl (108.6).

3.2.2.4 *tert*-Butyl-(1-chloro-1-methyl-ethyl)-diazen (4)

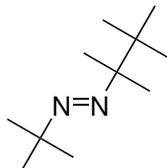


6.51 g (60 mol) *tert*-Butylhypochlorit (**3**) in 15 ml Dichlormethan wurden bei -50°C zu einer Lösung aus 6.41 g (50 mol) Aceton-*tert*-butylhydrazon (**1**) in 20 ml Dichlormethan getropft. Nach zwei Stunden Rühren bei -50°C und einer Stunde bei 0°C wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Destillation wurden 5.85 g (70 %) des Chlorids **4** als gelbe Flüssigkeit (b.p. $43^{\circ}\text{C}/15$ Torr) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.21$ (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$), 1.75 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$).

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$ (162.7).

3.2.2.5 *tert*-Butyl-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazen (TB-TMP-DA)



2.0 g (12.3 mol) *tert*-Butyl-(1-chloro-1-methyl-ethyl)-diazen (**4**) wurden in 20 ml Diethylether gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren innerhalb von 20 min 8.6 ml einer 1.5 molaren Lösung von *tert*-Butyllithium in Diethylether (13 mol) zugegeben. Nach beendeter Zugabe ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und nach einer weiteren Stunde wurde vorsichtig mit 20 ml Ether und 20 ml Wasser hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde dreimal mit 20 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel ergab 0.415 g des Diazens TB-TMP-DA (2.25 mol, 18 %) als gelbe Flüssigkeit.

$R_f = 0.55$ (*n*-Pentan)

UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} (\lg \varepsilon) = 371.5 \text{ nm} (1.308)$.

IR (Film): $\frac{\tilde{\nu}}{\text{cm}^{-1}} = 3337, 2973, 2874, 1652, 1458, 1373, 1364, 1207, 1172, 1153, 1025$.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.96$ (s, 9 H, $3 \times \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 0.99 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.15 (s, 9 H, $3 \times \text{NC}(\text{CH}_3)_3$).

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): $\delta = 20.28$ (NC(CH₃)₂), 25.70 (C(CH₃)₂C(CH₃)₃), 26.83 (NC(CH₃)₃), 36.56 (CC(CH₃)₃), 66.53 (NC(CH₃)₃), 71.94 (NC(CH₃)₂).

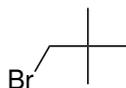
MS (200 eV, DCI, NH₃): $\frac{m}{z}$ (%) = 185.2 (100) [M + H⁺].

C₁₁H₂₄N₂ (184.3).

Elementaranalyse: Berechnet: C: 71.68 % H: 13.12 % N: 15.20 %

Gefunden: C: 71.34 % H: 12.90 % N: 14.98 %

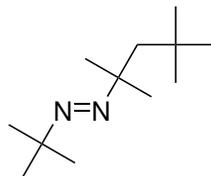
3.2.2.6 *neo*-Pentylbromid (5)



In einem 1-Liter-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer und Tropftrichter wurden 115.4 g Tri-*n*-Butylphosphin (0.57 mol) und 44.8 g *neo*-Pentylalkohol (0.51 mol) in 450 ml trockenem DMF unter Argon-Atmosphäre gelöst. 26 ml Brom (0.52 mol) wurden so zugetropft, dass die Temperatur im Kolben 55 °C nicht überstieg. Die anschließende Destillation ergab 45.8 g (0.30 mol, 60 %) Produkt **5** (b.p. 107 °C).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.04$ (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$), 3.27 (s, 2 H, CH₂).

C₅H₁₁Br (151.05).

3.2.2.7 *tert*-Butyl-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazen (TB-TMB-DA)

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung aus 2.18 g (14.4 mol) *neo*-Pentylbromid (**5**) in 30 ml Diethylether wurden langsam 20.0 ml (30.2 mol) einer 1.5 molaren Lösung von *tert*-Butyllithium in Diethylether getropft. Nach einer Stunde Rühren bei dieser Temperatur ließ man auftauen und 20 min bei Zimmertemperatur rühren. Anschließend wurde die Mischung wieder auf -78°C abgekühlt und 2.02 g (12.4 mol) *tert*-Butyl-(1-chloro-1-methyl-ethyl)-diazen (**4**) in 10 ml Diethylether zugetropft. Man ließ drei Stunden bei -78°C und eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur rühren. Die Mischung wurde mit 30 ml Wasser hydrolysiert, viermal mit 20 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel ergab 0.383 g (1.93 mol, 16 %) des gewünschten Produktes TB-TMB-DA als gelbe Flüssigkeit.

$R_f = 0.9$ (*n*-Pentan/Diethylether 10:1).

UV (CH₃CN): $\lambda_{\max} (\lg \varepsilon) = 372.5 \text{ nm} (1.251)$.

IR (Film): $\frac{\tilde{\nu}}{\text{cm}^{-1}} = 3334, 2971, 2908, 2870, 1651, 1475, 1454, 1395, 1380, 1362, 1240, 1218, 1029$.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.89$ (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_2\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1.11 (s, 6 H, $2 \times \text{NC}(\text{CH})_3$), 1.15 (s, 9 H, $3 \times \text{NC}(\text{CH})_3$), 1.82 (s, 2 H, CH₂).

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): $\delta = 26.71$ (NC(CH₃)₃), 27.24 (NC(CH₃)₂), 31.97 (CH₂C(CH₃)₃), 32.04 (CH₂C(CH₃)₃), 53.89 (NC(CH₃)₂), 66.24 (NC(CH₃)₃), 70.20 (CH₂).

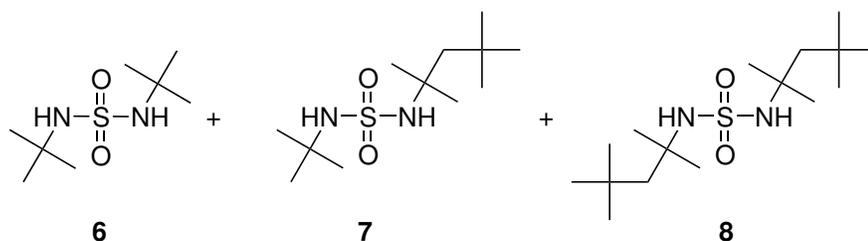
MS (200 eV, DCI, NH₃): $\frac{m}{z}$ (%) = 199.2 (100) [M + H⁺].

C₁₂H₂₆N₂ (198.35).

Elementaranalyse: Berechnet: C: 72.66 % H: 13.21 % N: 14.12 %
 Gefunden: C: 72.47 % H: 13.09 % N: 14.03 %

3.2.3 Kombinatorische Synthese von Di-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazen (DTMB-DA) und *tert*-Butyl-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazen (TB-TMB-DA)

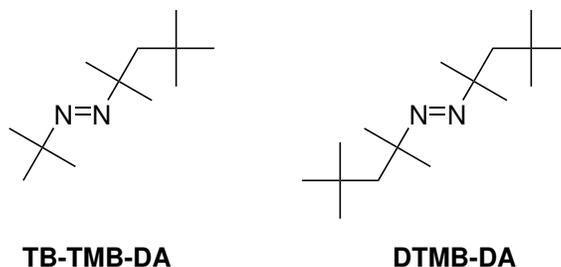
3.2.3.1 Mischung der Sulfamide Di-*tert*-Butylsulfamid (6), *tert*-Butyl-1,1,3,3-tetramethylbutylsulfamid (7) und Di-1,1,3,3-tetramethylbutylsulfamid (8)



71.1 g (0.973 mol) *tert*-Butylamin und 125.6 g (0.973 mol) 1,1,3,3-Tetramethylbutylamin wurden in 400 ml *n*-Pentan gelöst und im Eisbad gekühlt. Unter ständigem Rühren wurden langsam 65.5 g (0.49 mol) Sulfurylchlorid in 100 ml *n*-Pentan zuge-
 tropft. Nach beendeter Zugabe ließ man eine Stunde bei Zimmertemperatur rühren. Zu der Mischung wurde 300 ml Wasser gegeben, um die Amin-Hydrochloride zu lösen. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert und dreimal mit 100 ml Wasser gewaschen. Die Mischung der Sulfamide wurde im Vakuum getrocknet und man erhielt 112.8 g der Sulfamid-Mischung. Es wurde angenommen, dass Di-*tert*-Butylsulfamid (6), *tert*-Butyl-1,1,3,3-tetramethylbutylsulfamid (7) und Di-1,1,3,3-tetramethylbutylsulfamid (8) mit identischen Ausbeuten gebildet wurden und daher im statisti-

schen Stoffmengenverhältnis 1:2:1 in der Mischung vorlagen. Demnach entsprachen 112.8 g der Sulfamid-Mischung einer Ausbeute von 88 %.

3.2.3.2 Di-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazen (DTMB-DA) und *tert*-Butyl-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazen (TB-TMB-DA)



15.1 g (0.63 mol) frisch gewaschenes Natriumhydrid wurden in 300 ml *n*-Pentan suspendiert. Eine Suspension von 80 g der in Kapitel 3.2.3.1 beschriebenen Sulfamid-Mischung (bei der angenommenen Zusammensetzung entspricht dies 0.30 mol der Mischung, bzw. 0.15 mol an *tert*-Butyl-1,1,3,3-tetramethylbutylsulfamid (**7**) und 0.075 mol an Di-1,1,3,3-tetramethylbutylsulfamid (**8**)) in 300 ml *n*-Pentan wurde portionsweise unter Rühren zu der Natriumhydrid-Suspension gegeben. Nach vier Stunden wurde die Mischung auf 0°C gekühlt und eine Lösung aus 65.5 g (0.61 mol) *tert*-Butylhypochlorit (**3**) in 200 ml *n*-Pentan in einer Stunde zugetropft. Man ließ über Nacht langsam auftauen und hydrolysierte mit Wasser. Die organische Phase wurde dreimal mit 100 ml Wasser extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Destillation ergab 18.8 g (0.095 mol, 63 %) TB-TMB-DA (b. p. 34°C bei 1.1 Torr) als gelbe Flüssigkeit und 16.3 g (0.064 mol, 85 %) DTMB-DA (b. p. 70°C bei 0.4 Torr) als gelbe Flüssigkeit, die bei längerem Stehen farblose Kristalle bildete.

Charakterisierung von TB-TMB-DA

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 372.5 nm (1.251).

IR (Film): $\frac{\tilde{\nu}}{\text{cm}^{-1}} = 3334, 2971, 2908, 2870, 1651, 1475, 1454, 1395, 1380, 1362, 1240, 1218, 1029.$

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.89$ (s, 9 H, 3 × CH₂C(CH₃)₃), 1.11 (s, 6 H, 2 × NC(CH₃)₃), 1.15 (s, 9 H, 3 × NC(CH₃)₃), 1.82 (s, 2 H, CH₂).

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): $\delta = 26.71$ (NC(CH₃)₃), 27.24 (NC(CH₃)₂), 31.97 (CH₂C(CH₃)₃), 32.04 (CH₂C(CH₃)₃), 53.89 (NC(CH₃)₂), 66.24 (NC(CH₃)₃), 70.20 (CH₂).

MS (200 eV, DCI, NH₃): $\frac{m}{z} (\%) = 199.2$ (100) [M + H⁺].

C₁₂H₂₆N₂ (198.35).

Elementaranalyse: Berechnet: C: 72.66 % H: 13.21 % N: 14.12 %
Gefunden: C: 72.47 % H: 13.09 % N: 14.03 %

Charakterisierung von DTMB-DA

UV (CH₃CN): $\lambda_{\text{max}} (\lg \varepsilon) = 371.5 \text{ nm}$ (1.346).

IR (Film): $\frac{\tilde{\nu}}{\text{cm}^{-1}} = 3281, 2954, 2907, 2871, 1651, 1476, 1395, 1379, 1365, 1240, 1220, 1136, 913.$

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.92$ (s, 18 H, 6 × CH₃), 1.12 (s, 12 H, 4 × CH₃), 1.79 (s, 4 H, 2 × CH₂).

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): $\delta = 26.64$ (NC(CH₃)₂), 31.82 (CH₂C(CH₃)₃), 31.87 (6 × CH₃), 53.81 (NC), 70.18 (CH₂).

MS (200 eV, DCI, NH₃): $\frac{m}{z} (\%) = 255.2$ (100) [M + H⁺].

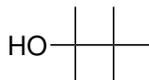
$C_{16}H_{34}N_2$ (254.45).

Elementaranalyse: Berechnet: C: 75.52 % H: 13.47 % N: 11.01 %

Gefunden: C: 75.81 % H: 13.49 % N: 10.97 %

3.2.4 Kombinatorische Synthese von Di-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazen (DTMP-DA) und *tert*-Butyl-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazen (TB-TMP-DA)

3.2.4.1 Tetramethylpropylalkohol (9)

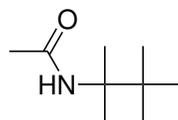


Zu einer Lösung von 255 g (2.5 mol) Pinakolon (**17**) in 150 ml Diethylether wurden über vier Stunden 825 ml (2.48 mol) einer 3-molaren Methylmagnesiumbromid Lösung getropft. Eine Stunde nach beendeter Zugabe wurde die Mischung in 1.5 Liter Eiswasser gegeben und der Feststoff mit 10%iger wässriger HCl gelöst. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige dreimal mit 250 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phase wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließende Destillation ergab 234 g (78 %) des gewünschten Produktes **9** (b. p. 130 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.80$ (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$), 1.20 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$).

$C_7H_{16}O$ (116.20).

3.2.4.2 N-(1,1,2,2-tetramethylpropyl)-acetamid (10)



Eine Lösung aus 90 g (2.2 mol) Acetonitril, 200 g (2.0 mol) konzentrierter Schwefelsäure in 1 Liter Eisessig wurde portionsweise mit 234 g (2.0 mol) Tetramethylpropylalkohol (**9**) versetzt. Nach 36 Stunden Rühren bei Zimmertemperatur wurde die Lösung in 1.5 Liter Eiswasser gegeben, vorsichtig mit 15 %iger Natronlauge neutralisiert und ein pH-Wert von 8-9 eingestellt. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Man isolierte 236 g (1.5 mol, 75 %) des gewünschten Produktes **10**.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.97$ (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$), 1.36 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.91 (s, 3 H, CH_3), 5.23 (s_{br} , 1 H, NH).

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}$ (157.25).

3.2.4.3 1,1,2,2-Tetramethylpropylamin (**11**)

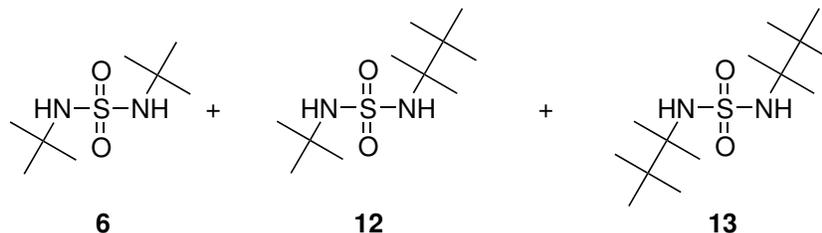


120 g (0.76 mol) N-(1,1,2,2-tetramethylpropyl)acetamid (**10**) wurden zusammen mit 1.5 Liter 23 %iger KOH und 1 g Phasentransferkatalysator Adogen 464 in einen Monel Autoklaven gegeben und dieser dicht verschlossen. Der Autoklav wurde eine Woche in einem Trockenschrank auf 220°C geheizt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung viermal mit 200 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Eine Destillation des Rückstandes, bei der ein sanfter Pressluftstrom anstatt Wasser als Kühlmittel verwendet wurde, gab 75 g (0.65 mol, 85 %) eines farblosen Feststoffes **11** (b. p. 122°C).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.92$ (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$), 1.05 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.15 (s_{br} , 2 H, NH_2).

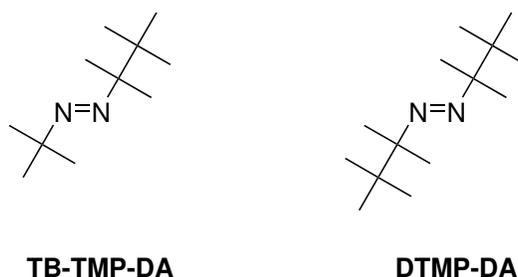
$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}$ (115.22).

3.2.4.4 Mischung der Sulfamide Di-*tert*-Butylsulfamid (**6**), *tert*-Butyl-1,1,2,2-tetramethylpropylsulfamid (**12**) und Di-1,1,2,2-tetramethylpropylsulfamid (**13**)



11.7 g (0.160 mol) *tert*-Butylamin, 52.2 g (0.454 mol) 1,1,2,2-Tetramethylpropylamin (**11**) und 75.2 g (0.744) Triethylamin wurden in 500 ml *n*-Pentan gelöst und auf 0°C gekühlt. Unter ständigem Rühren wurden langsam 41.8 g (0.310 mol) Sulfurylchlorid in 50 ml *n*-Pentan zugetropft. Nach beendeter Zugabe ließ man über Nacht langsam auftauen. Zu der Mischung wurde 200 ml Wasser gegeben, um die Amin-Hydrochloride zu lösen. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert und zweimal mit 100 ml Wasser gewaschen. Die Mischung der Sulfamide wurde im Vakuum getrocknet. Man erhielt 57.5 g der Sulfamid-Mischung. Es wurde angenommen, dass Di-*tert*-Butylsulfamid (**6**), *tert*-Butyl-1,1,2,2-tetramethylpropylsulfamid (**12**) und Di-1,1,2,2-tetramethylpropylsulfamid (**13**) mit identischen Ausbeuten gebildet wurden und daher im statistischen Stoffmengenverhältnis 6.8%:38.6%:54.6% in der Mischung vorlagen. Dann entsprachen 57.5 g an Sulfamid einer Ausbeute von 67%.

3.2.4.5 Di-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazen (DTMP-DA) und *tert*-Butyl-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazen (TB-TMP-DA)



10.1 g (0.42 mol) frisch gewaschenes Natriumhydrid wurden in 300 ml Diethylether suspendiert. Eine Suspension von 57.5 g der in Kapitel 3.2.4.4 beschriebenen Sulfamid-Mischung (bei der angenommenen Zusammensetzung entsprach dies 0.21 mol der Mischung, bzw. 0.082 mol an *tert*-Butyl-1,1,2,2-tetramethylpropylsulfamid (**12**) und 0.11 mol an Di-1,1,2,2-tetramethylpropylsulfamid (**13**)) in 400 ml Diethylether wurde portionsweise unter Rühren zu der Natriumhydrid-Suspension gegeben. Nach vier Stunden wurde die Mischung auf -50°C gekühlt und eine Lösung aus 45.6 g (0.42 mol) *tert*-Butylhypochlorit (**3**) in 200 ml *n*-Pentan in einer Stunde zugetropft. Man ließ über Nacht langsam auftauen und hydrolysierte mit Wasser. Der verbliebene Feststoff wurde abfiltriert und mit 200 ml *n*-Pentan gewaschen. Die organische Phase wurde zweimal mit 100 ml Wasser extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Destillation ergab 3.53 g (19 mol, 24 %) TB-TMP-DA (b. p. 33°C bei 3 Torr) und 0.93 g (4 mol, 4 %) DTMP-DA (b. p. 57°C bei 0.3 Torr), jeweils als gelbe Flüssigkeit.

Charakterisierung von TB-TMP-DA

UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\lg \varepsilon) = 371.5 \text{ nm}$ (1.308).

IR (Film): $\frac{\tilde{\nu}}{\text{cm}^{-1}} = 3337, 2973, 2874, 1652, 1458, 1373, 1364, 1207, 1172, 1153, 1025$.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.96$ (s, 9 H, $3 \times \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 0.99 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.15 (s, 9 H, $3 \times \text{NC}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.28$ ($\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 25.70 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 26.83 ($\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 36.56 ($\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 66.53 ($\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 71.94 ($\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$).

MS (200 eV, DCI, NH_3): $\frac{m}{z}(\%) = 185.2$ (100) $[\text{M} + \text{H}^+]$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (184.3).

Elementaranalyse: Berechnet: C: 71.68 % H: 13.12 % N: 15.20 %
Gefunden: C: 71.34 % H: 12.90 % N: 14.98 %

Charakterisierung von DTMP-DA

UV (CH₃CN): $\lambda_{\max} (\lg \varepsilon) = 377.5 \text{ nm} (1.276)$.

IR (Film): $\frac{\tilde{\nu}}{\text{cm}^{-1}} = 3340, 2976, 2911, 2875, 1686, 1460, 1395, 1373, 1163, 1024, 929, 809$.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.97$ (s, 30 H, 10 × CH₃).

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): $\delta = 20.47$ (2 × CH₃), 25.79 (3 × CH₃), 36.56 (2 × C(CH₃)₃), 72.89 (2 × C(CH₃)₂).

MS (200 eV, DCI, NH₃): $\frac{m}{z} (\%) = 227.2$ (100) [M + H⁺].

C₁₄H₃₀N₂ (226.40).

Kapitel 4

Synthese von Diazenen

4.1 Allgemeines

SHELTON und LIANG [23] beschreiben eine Darstellungsmethode von Diazenen, welche über die Oxidation von N,N'-Dialkylhydrazinen erfolgt. Diese werden durch Kondensation von Hydrazin mit Aldehyden oder Ketonen gefolgt von der Reduktion der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung hergestellt (siehe Abbildung 4.1). Diese Methode ist jedoch auf Azoalkane mit primären und sekundären Alkylresten beschränkt.

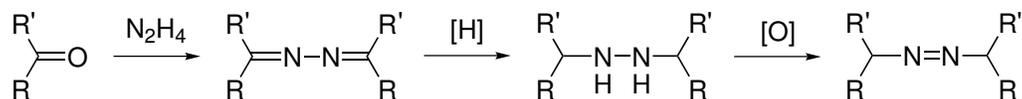


Abbildung 4.1: Reaktionsschema zur Darstellung von Diazenen über die Kondensation von Aldehyden oder Ketonen mit Hydrazin.

Eine auf Diazene mit tertiären Alkylresten begrenzte Darstellungsmethode ist die oxidative Kupplung von Aminen mit Iodpentafluorid [24–26] (Abbildung 4.2). Nachteile dieses Verfahren sind jedoch die schwierige Aufarbeitung und die teils sehr geringen Ausbeuten [27].

Die am besten auf verschiedene Substrate anwendbare Synthesemethode wird in Abbildung 4.3 gezeigt. Hierbei werden N,N'-Dialkylsulfamide, die durch Kondensa-

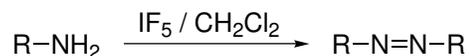


Abbildung 4.2: Reaktionsschema zur Darstellung von Diazenen mittels oxidativer Kupplung von Aminen.

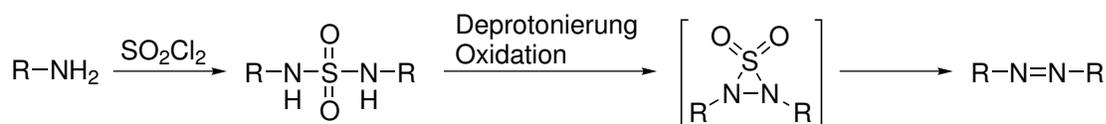


Abbildung 4.3: Reaktionsschema zur Darstellung von Diazenen durch Oxidation von N,N'-Dialkylsulfamiden.

tion von Aminen mit Sulfurylchlorid gewonnen werden, durch eine Cyclisierung und Oxidation in das Diazen überführt [28–30].

Die bisher vorgestellten Verfahren erzeugen symmetrische Diazene. Die Herstellung unsymmetrischer Diazene wurde erstmals von OHME und PREUSCHHOF [28] untersucht, indem sie ein Gemisch aus N,N'-Di-*n*-propylsulfamid und N,N'-Di-*n*-butylsulfamid oxidierten. Sie erhielten allerdings nur die beiden symmetrischen Verbindungen.

Bei den in der Literatur beschriebenen Synthesen unsymmetrischer Diazene wird in der Regel, analog zu der in Abbildung 4.3 gezeigten Methode, ein entsprechendes N,N'-Dialkylsulfamid als Edukt eingesetzt, welches durch die Umsetzung eines Amins mit einem N-Monoalkylsulfamylchlorid hergestellt werden kann.

ENGEL und BISHOP [31] synthetisierten eine Reihe unsymmetrischer Diazene durch das oben beschriebene Verfahren. Die N-Monoalkylsulfamylchloride erhielten sie nach einer Methode von WEISS und SCHULZE [32], die Amin-Hydrochloride mit einem großen Überschuss an Sulfurylchlorid umsetzten (Abbildung 4.4). Dieses Verfahren war aber auf kleine und unverzweigte Alkylamine begrenzt.

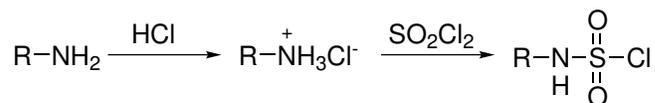


Abbildung 4.4: Reaktionsschema zur Darstellung von N-Monoalkylsulfamylchlorid nach WEISS und SCHULZE [32].

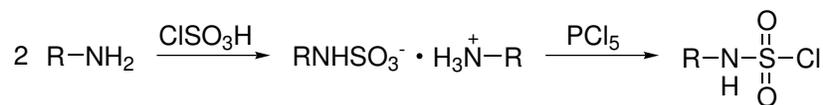


Abbildung 4.5: Reaktionsschema zur Darstellung von N-Monoalkylsulfamylchlorid mittels Chlorsulfonsäure.

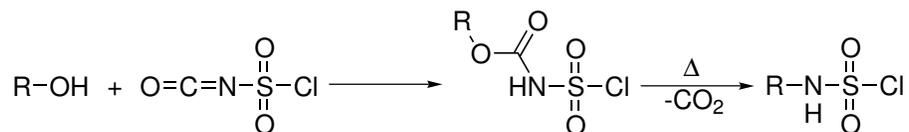


Abbildung 4.6: Reaktionsschema zur Darstellung eines N-Monoalkylsulfamylchlorids ausgehend von Chlorsulfonylisocyanat.

KLOEK und LESCHINSKY [33] gelang die Herstellung von *tert*-Butylsulfamylchlorid in 34 % Ausbeute durch die Reaktion von *tert*-Butylamin mit Chlorsulfonsäure und anschließender Chlorierung mit Phosphorpentachlorid (Abbildung 4.5).

TIMBERLAKE et al. [34,35] dagegen stellten Alkylsulfamylchloride durch Umsetzung von tertiären Alkoholen mit Chlorsulfonylisocyanat her (siehe Abbildung 4.6).

Ein Verfahren ohne die Verwendung von Sulfamylchloriden wurde von MACLEAY und SHEPPARD [36] beschrieben. Sie erhielten unsymmetrische Azoalkane durch Umsetzung von α -Bromazoalkanen mit GRIGNARD-Reagenzien, Phenyl- und Alkyl-Lithiumverbindungen (Abbildung 4.7).

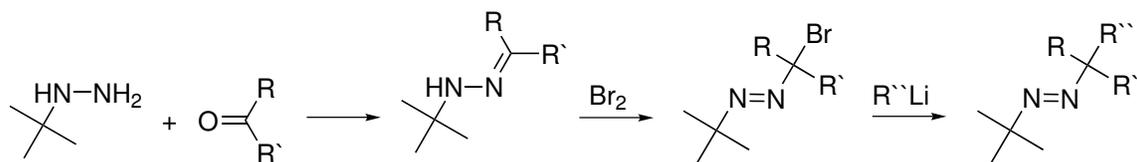


Abbildung 4.7: Reaktionsschema zur Darstellung von Diazenen über α -Bromazoalkane.

MACLEAY [37] entwickelte eine weitere Methode, bei der unsymmetrische Diazene erhalten werden. Dazu setzte er eine Mischung aus zwei primären Aminen R-NH_2 und $\text{R}'\text{-NH}_2$ mit Sulfurylchlorid um und erhielt so ein unsymmetrisches und zwei symmetrische Dialkylsulfamide. Diese wurden mit Natriumhypochlorit-Lösung

zu den entsprechenden Azoalkanen $R-N=N-R$, $R'-N=N-R$ und $R'-N=N-R'$ oxidiert (analog Abbildung 4.3). Die Ausbeuten waren jedoch relativ gering.

4.2 Zielsetzung und Planung der Synthese

Bei den bisher im Arbeitskreis BUBACK durchgeführten Studien zur Initiatoreffektivität f [5–9,38] wurden nur organische Peroxide eingesetzt, die freundlicherweise von AKZO NOBEL zur Verfügung gestellt wurden. Da außer Di-*tert*-Butyldiazonen (DTB-DA) kein zur Initiierung einer Ethen-Hochdruckpolymerisation geeignetes Azoalkan kommerziell erhältlich ist, sollten symmetrische und unsymmetrische Diazene nach literaturbekannten Verfahren selbst synthetisiert werden.

Die Diazene sollten sich in ihrer Stabilität so weit wie möglich unterscheiden, um in einem möglichst großen Temperaturbereich Daten zum Initiierungsverhalten von Diazenen zu erhalten. Da die Stabilität von Diazenen zum einen durch die Stabilität der entstehenden Radikale und zum anderen durch die sterische Spannung im intakten Molekül bestimmt wird [12], hat eine höhere Radikalstabilität und eine höhere sterische Spannung die Beschleunigung des Zerfalls zur Folge. Da mit DTB-DA bereits die obere Temperaturgrenze der für die Polymerisationen eingesetzten Apparatur erreicht wurde (siehe Kapitel 5.6.5), sollten die herzustellenden Initiatoren thermisch instabiler als DTB-DA sein. Die geringere thermische Stabilität der Initiatoren kann erreicht werden, indem größere tertiäre Reste als *tert*-Butyl verwendet werden, oder Substituenten stabilere Radikale als *tert*-Butyl liefern, beispielsweise resonanzstabilisierte Radikale wie Allyl- oder Benzylradikale. Resonanzstabilisierte Radikale inhibieren jedoch eine Ethen-Hochdruckpolymerisation [39] und sind daher für die Initiierung einer Ethen-Hochdruckpolymerisation nahezu ungeeignet. Demnach sollten Diazene mit sterisch anspruchsvolleren Resten als *tert*-Butyl hergestellt werden.

4.2.1 Retrosynthese

4.2.1.1 Unsymmetrische Diazene

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Synthesestrategie sollte möglichst schnell und in möglichst wenigen Reaktionsschritten zum gewünschten Diazen führen. Diesem Anspruch wird das von MACLEAY und SHEPPARD [36] entwickelte Verfahren gerecht (siehe Abbildung 4.8). Hierbei kann aus einer gemeinsamen Zwischenstufe (1-Bromo-1-methyl-ethyl)-*tert*-butyl-diazen **2** oder *tert*-Butyl-(1-chloro-1-methyl-ethyl)-diazen **4** durch nukleophile Substitution mit dem entsprechenden Lithiumorganyl in nur einer Stufe ein unsymmetrisches Diazen hergestellt werden. Durch Umsetzung mit *tert*-Butyllithium ist *tert*-Butyl-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazen (TB-TMP-DA) und mit *neo*-Pentyllithium *tert*-Butyl-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazen (TB-TMB-DA) zugänglich. Dieses Verfahren ist allerdings beschränkt auf Diazene mit einem *tert*-Butylrest, da *tert*-Butylhydrazin das einzige kommerziell verfügbare Alkylhydrazin mit tertiärem Alkylrest ist und bei der Synthese anderer Mono-Alkylhydrazine äußerst geringe Ausbeuten zu erwarten wären [40, 41].

Die Variante der Herstellung von unsymmetrischen Diazenen über Alkylsulfa-

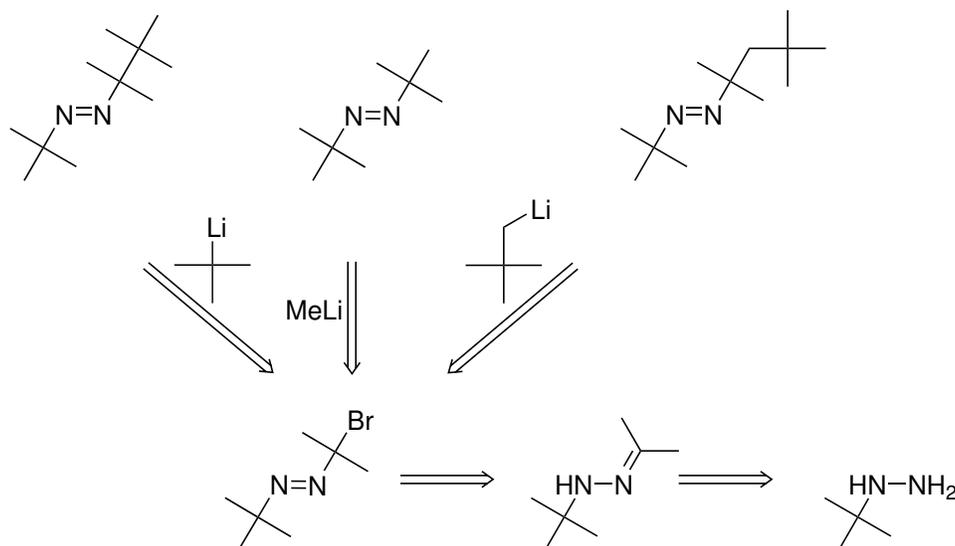


Abbildung 4.8: Schema der Retrosynthese von unsymmetrischen Diazenen.

mylchloride sollte aufgrund geringer Ausbeute der ersten Stufe [32–34] jedoch nicht verfolgt werden.

4.2.1.2 Symmetrische Diazene

Da DTB-DA, zu dessen Herstellung in der Regel die von OHME und PREUSCHHOF [28] beschriebene Vorschrift zitiert wird, kommerziell verfügbar ist, ist dessen Synthese nicht von hoher Priorität.

Die Synthese von Diazenen mit sterisch anspruchsvolleren tertiären Alkylresten wird von TIMBERLAKE et al. [30] beschrieben. Hierbei handelt es sich um Di-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazene (DTMB-DA) und Di-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazene (DTMP-DA). Diese sind aus den entsprechenden N,N'-Dialkylsulfamiden durch Behandlung mit Natriumhydrid und *tert*-Butylhypochlorit **3** zugänglich (siehe Abbildung 4.9). Das N,N'-Dialkylsulfamid wird durch Kondensation der primären Amine mit Sulfurylchlorid hergestellt. Im Gegensatz zu 1,1,3,3-Tetramethylbutylamin **15** ist 1,1,2,2-Tetramethylpropylamin **9** kommerziell nicht verfügbar, die Synthese jedoch beschrieben [34].

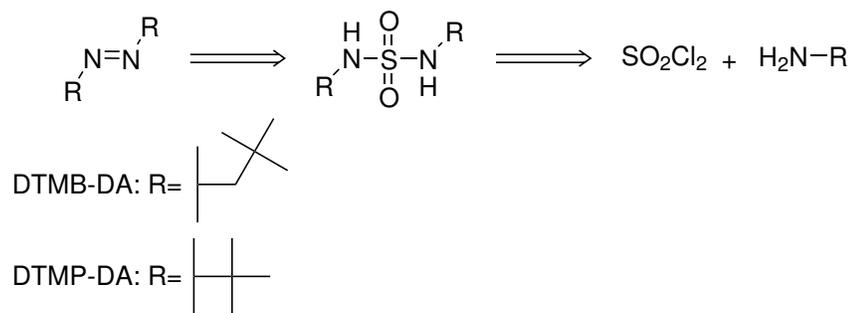


Abbildung 4.9: Schema der Retrosynthese von symmetrischen Diazenen.

4.2.1.3 Diazen-Mischungen

Wenn bei der oben vorgestellten Methode zur Herstellung des N,N'-Dialkylsulfamids eine Mischung zweier primärer Amine eingesetzt wird, erhält man zwei symmetrische und ein unsymmetrisches N,N'-Dialkylsulfamid. Die daraus zugängliche Mischung von Diazenen kann anschließend destillativ in die Reinsubstanzen getrennt werden.

Über diese kombinatorische Synthese wären in wenigen Reaktionsschritten sowohl symmetrische als auch unsymmetrische Azoalkane zugänglich. Da jedoch bei der Bestimmung der Initiatoreffektivität f eine Verunreinigung durch einen anderen Initiator den Wert für f verfälschen würde, ist die Synthese von Reinsubstanzen der einer Mischung vorzuziehen.

4.3 Synthese der unsymmetrischen Diazene TB-TMB-DA und TB-TMP-DA unter Verwendung von Lithiumorganyle

Zunächst sollten die beiden unsymmetrischen Diazene TB-TMB-DA und TB-TMP-DA nach der von MACLEAY [36] vorgestellten Methode synthetisiert werden. Dazu wurde zunächst *tert*-Butylhydrazin Hydrochlorid (**14**) mit Aceton umgesetzt, wodurch nach basischer Aufarbeitung das entsprechende Hydrazon **1** in guter Ausbeute gewonnen wurde (Abbildung 4.10). Durch Reaktion mit Brom und Triethylamin in *n*-Pentan wurde **2** hergestellt. Diese Substanz zersetzte sich jedoch stark exotherm und unter sehr heftiger Gasentwicklung während der säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel. Das Bromid **2** scheint demnach eine relativ instabile Verbindung zu sein.

In weiteren Versuchen wurde daher auf eine Aufarbeitung verzichtet und nach Abtrennung von Triethylamin Hydrobromid bei verschiedenen Reaktionsbedingungen mit *tert*-Butyllithium zu TB-TMP-DA umgesetzt. Die Ausbeute blieb allerdings immer kleiner als 10% .

Das Chlorid **4** war durch Umsetzung des Hydrazons **1** mit *tert*-Butylhypochlorit (**3**) zugänglich [42] und wurde in 70%iger Ausbeute isoliert. **4** konnte mit *tert*-Butyllithium zu TB-TMP-DA umgesetzt werden, jedoch war die Ausbeute mit 18% unbefriedigend.

Zur Darstellung von TB-TMB-DA wurde das Chlorid **4** mit *neo*-Pentyllithium bei -78°C umgesetzt. Dieses wurde in situ aus *neo*-Pentylbromid (**5**) und *tert*-

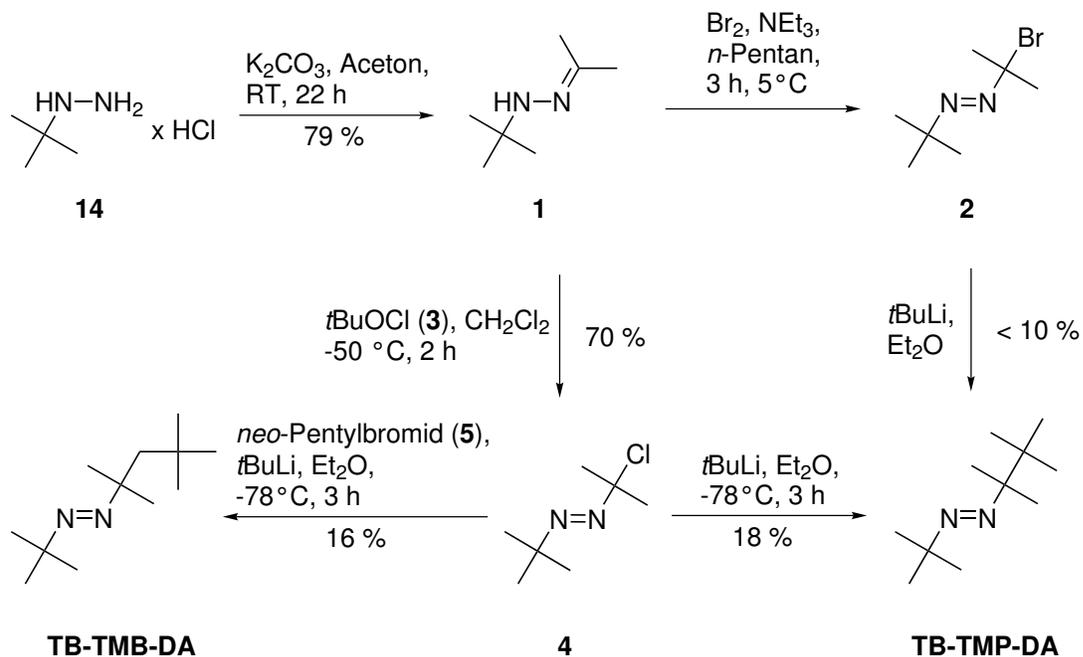


Abbildung 4.10: Schema der Synthese von TB-TMB-DA und TB-TMP-DA nach der Methode von MACLEAY [36].

Butyllithium erzeugt. Die Ausbeute an TB-TMB-DA lag mit 16% ähnlich niedrig wie die von TB-TMP-DA.

Von MACLEAY und SHEPPARD [36] wurden zahlreiche nucleophile Substitutionen u. a. mit Phenyllithium und *n*-Butyllithium an sehr ähnlichen Verbindungen wie **2** und **4** beschrieben, wobei jeweils über 90% Ausbeuten an Rohprodukt gefunden wurde. Die im Vergleich hierzu geringen Ausbeuten bei der Herstellung von TB-TMB-DA und TB-TMP-DA könnten auf den größeren sterischen Anspruch von *tert*-Butyllithium zurückgeführt werden. Andererseits ist bei den Angaben von MACLEAY und SHEPPARD unklar, wie hoch die Ausbeute nach der Reinigung des Rohproduktes gewesen wäre.

4.4 Synthese einer Mischung aus DTMB-DA, TB-TMB-DA und DTB-DA

Wie in Kapitel 4.2.1.3 bereits erwähnt, sollten über die ursprünglich für symmetrische Diazene entwickelte Syntheseroute von TIMBERLAKE et al. [30] (Abbildung 4.9) auch unsymmetrische Diazene durch Verwendung einer Mischung von primären Aminen anstelle eines reinen Amins zugänglich sein. Im vorliegenden Fall wurde zunächst eine äquimolare Mischung aus Tetramethylbutylamin (**15**) und *tert*-Butylamin (**16**) mit Sulfurylchlorid in ca. 88 % Ausbeute¹ zu den N,N'-Dialkylsulfamiden **6**, **7** und **8** kondensiert. Nach dem Waschen mit Wasser zur Entfernung der Amin-Hydrochloride wurde auf eine weitergehende Reinigung z. B. Umkristallisieren verzichtet.

Die Mischung der N,N'-Dialkylsulfamide wurde im Folgeschritt zu einer Suspension von Natriumhydrid in *n*-Pentan gegeben und anschließend langsam mit *tert*-Butylhypochlorit (**3**) versetzt. Bei der destillativen Aufarbeitung konnten ca. 63 % TB-TMB-DA und ca. 85 % DTMB-DA isoliert werden, wobei sich die hier angegebenen Ausbeuten auf die angenommene molare Zusammensetzung der Sulfamidmischung bezieht (siehe Kapitel 3.2.3.2). Wegen seiner kommerziellen Verfügbarkeit wurde DTB-DA nicht isoliert.

Um die Reinheit der hergestellten Verbindungen zu gewährleisten, wurden bei der Destillation relativ große Vorfraktionen genommen. Sollte die Reinheit des Initiators keine große Rolle spielen, wären noch höhere Ausbeuten erzielbar, womit die hier beschriebene Synthese ein äußerst effektives Verfahren zur Herstellung von Diazenen darstellt. Dies ist für symmetrische Diazene bekannt [30], bisher jedoch nicht für unsymmetrische. Da keine weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen durchgeführt wurde, erscheint eine Steigerung der Ausbeute durchaus möglich.

Da die Reinheit der hergestellten Radikalstarter DTMB-DA und TB-TMB-DA

¹Zur Berechnung der Ausbeute wurde die Molmasse von **7** verwendet. Diese Annahme gilt, wenn alle drei Sulfamide in ähnlichen Ausbeuten gebildet werden. Da dies jedoch nicht zweifelsfrei bekannt ist, werden die berechneten Ausbeuten mit „ca.“ angegeben.

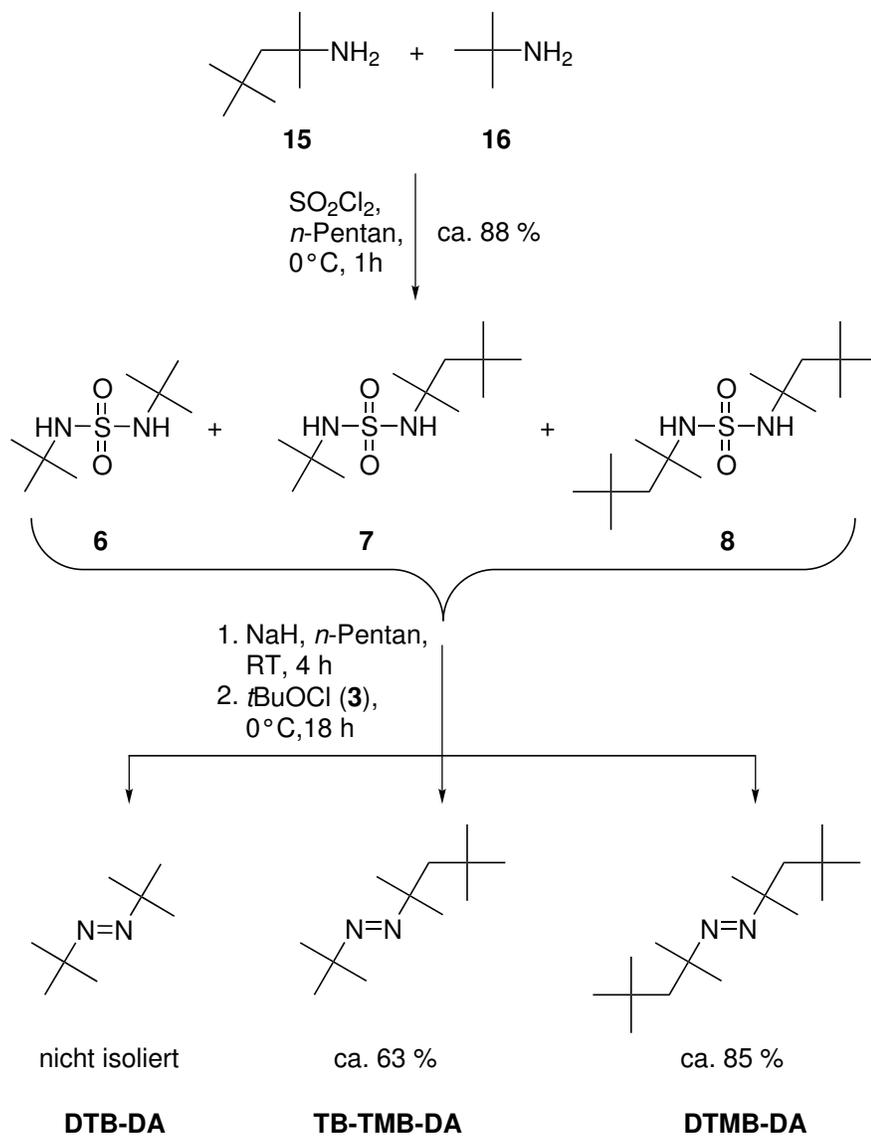


Abbildung 4.11: Schema der Synthese einer Mischung von drei Diazenen ausgehend von den Aminen **15** und **16**. Da eine Mischung von drei Sulfamiden entsteht, können die Ausbeuten nur näherungsweise angegeben werden (siehe Kapitel [3.2.3.2](#)).

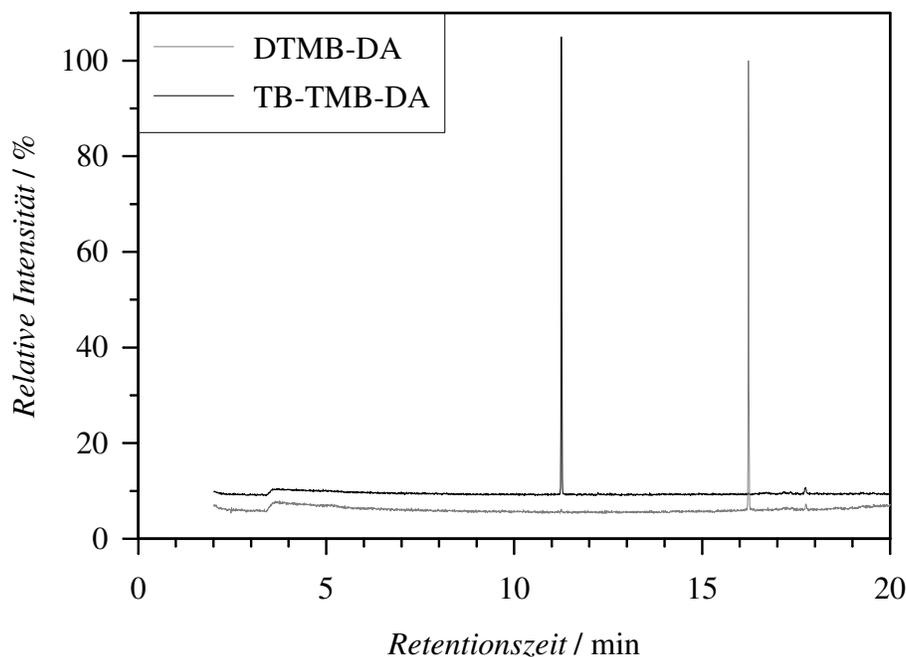


Abbildung 4.12: Gaschromatogramme von DTMB-DA und TB-TMB-DA.

für eine exakte Bestimmung der Initiatoreffektivität (siehe Kapitel 5) bekannt sein muss, wurden Proben der beiden destillierten Substanzen gaschromatographisch untersucht. In Abbildung 4.12 sind die erhaltenen Chromatogramme von DTMB-DA und TB-TMB-DA dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Initiatoren nicht signifikant durch den jeweils anderen Initiator verunreinigt sind. In beiden Chromatogrammen ist jedoch ein Signal bei einer Retentionszeit von ca. 17.7 min enthalten, bei dem es sich um eine Substanz handelt, die bei hohen Temperaturen von der GC-Säule abgegeben wird [43]. Dieser Peak deutet also nicht auf eine Verunreinigung der Initiatoren hin.

Die ersten zwei Minuten des Chromatogramms wurden nicht aufgezeichnet, da in diesem Bereich nur die Signale des bei der Gaschromatographie eingesetzten Lösungsmittels *n*-Pentan bzw. anderer leicht flüchtiger Komponenten zu erwarten gewesen wären. Aufgrund der hohen Siedepunkte der Initiatoren und der relativ groß gewählten Vorfraktion war eine Verunreinigung durch eine leicht flüchtige Substanz auszuschließen. Dies wurde auch durch Elementaranalysen bestätigt (siehe Kapitel

3.2.3.2). Die Reinheit der beiden Initiatoren wird aufgrund der oben genannten Befunde mit jeweils > 99% angegeben.

4.5 Synthese einer Mischung aus DTMP-DA, TB-TMP-DA und DTB-DA

Die in Kapitel 4.4 beschriebene Synthesestrategie sollte auch zur Herstellung einer Mischung aus DTMP-DA, TB-TMP-DA und DTB-DA angewendet werden. Das hierzu notwendige 1,1,2,2-Tetramethylpropylamin ist jedoch nicht kommerziell verfügbar und musste daher ebenfalls synthetisiert werden (siehe Kapitel 4.5.1).

Die beiden Amine **11** und **16** wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei der Synthese der anderen Mischung in mit Sulfurylchlorid kondensiert (siehe Abbildung 4.13). Um einen möglichst hohen Anteil an den gewünschten N,N'-Dialkylsulfamiden **12** und **13** zu erhalten, wurde ein Stoffmengenverhältnis der Amine **11** zu **16** von 3:1 gewählt. Abweichend zum in Abbildung 4.11 gezeigten Reaktionsschema wurde Triethylamin als Base zugesetzt, da sonst die Hälfte der Amine **11** und **16** als Hydrochlorid nicht für die Reaktion mit dem Sulfurylchlorid zur Verfügung gestanden hätte. Die Ausbeute an N,N'-Dialkylsulfamiden **6**, **12** und **13** war mit ca. 67% geringer als in der in Kapitel 4.4 beschriebenen Reaktion.

Für die Umsetzung der erhaltenen Sulfamid-Mischung zu den entsprechenden Diazenen wurde Diethylether statt *n*-Pentan gewählt, was von TIMBERLAKE et al. [30] für in *n*-Pentan schlecht lösliche N,N'-Dialkylsulfamide vorgeschlagen wurde. Hierbei war zu beachten, dass die Zugabe von *tert*-Butylhypochlorit (**3**) bei tiefer Temperatur erfolgte, da sonst dieses bei Zimmertemperatur mit Diethylether reagiert hätte [30]. Die Ausbeute an TB-TMP-DA und DTMP-DA unter diesen Reaktionsbedingungen war jedoch mit 24% und 4% unbefriedigend niedrig. Jedoch beobachteten auch TIMBERLAKE et al. [30], dass die Ausbeute an DTMB-DA (78%) deutlich höher war als die von DTMP-DA (36%).

Da die oben beschriebene Reaktion die benötigten Mengen der beiden Initiatoren generierte, wurde auf eine Optimierung bzw. eine erneute Durchführung verzichtet.

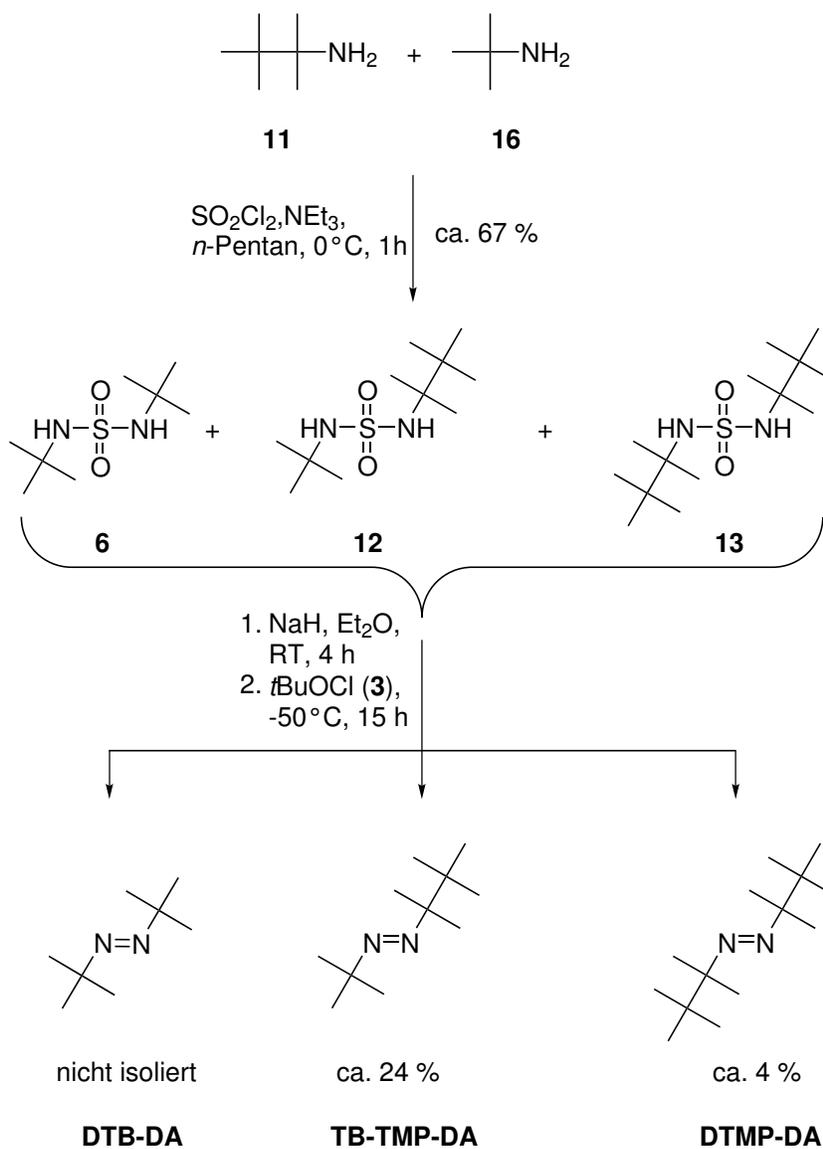


Abbildung 4.13: Schema der Synthese einer Mischung von drei Diazenen ausgehend von den Aminen **11** und **16**. Da eine Mischung von drei Sulfamiden entsteht, können die Ausbeuten nur näherungsweise angegeben werden (siehe Kapitel 3.2.4.5).

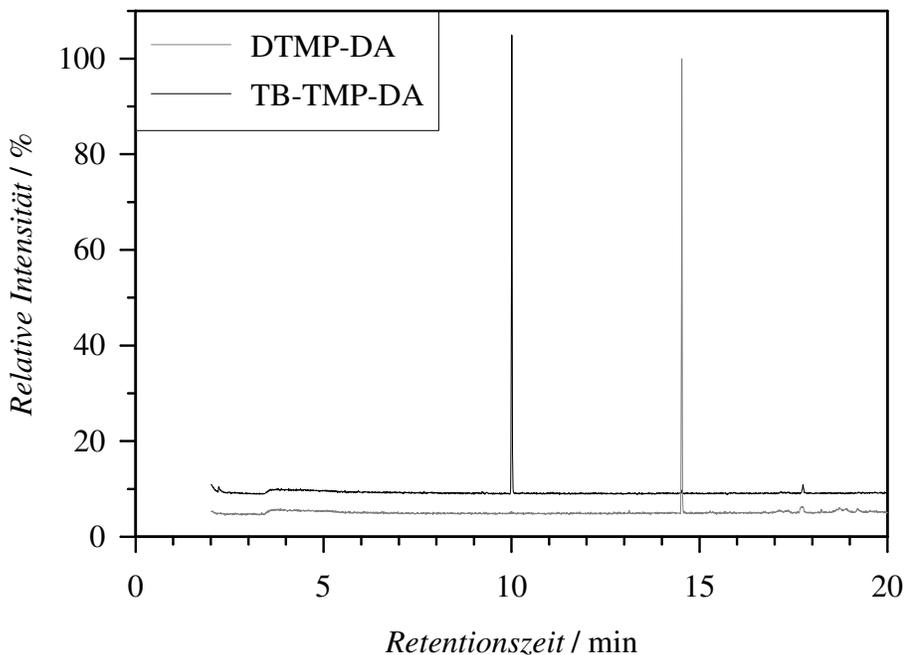


Abbildung 4.14: Gaschromatogramme von DTMP-DA und TB-TMP-DA.

Die Reinheit von TB-TMP-DA und DTMP-DA wurde ebenfalls gaschromatographisch überprüft. Die gemessenen Chromatogramme sind in [Abbildung 4.14](#) gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Trennung der beiden Verbindungen durch Destillation gelungen ist. Da das Signal bei einer Retentionszeit von ca. 17.7 min einer von der GC-Säule abgegebenen Substanz zuzuordnen ist [43], wird die Reinheit der beiden Verbindungen mit jeweils $> 99\%$ angegeben.

4.5.1 Synthese von 1,1,2,2-Tetramethylpropylamin

Die Darstellung von 1,1,2,2-Tetramethylpropylamin (**11**) erfolgte ausgehend von Pinakolon (**17**), welches mit Methylmagnesiumbromid in Diethylether zu 1,1,2,2-Tetramethylpropylalkohol (**9**) in guter Ausbeute umgesetzt werden konnte [44]. Dieses konnte anschließend mit Acetonitril zum N-Acetyl-Derivat **10** umgesetzt werden, wie durch TIMBERLAKE et al. beschrieben [30]. Abschließend wurde **10** unter drastischen Reaktionsbedingungen in einem Monel-Autoklaven in **11** überführt [34].

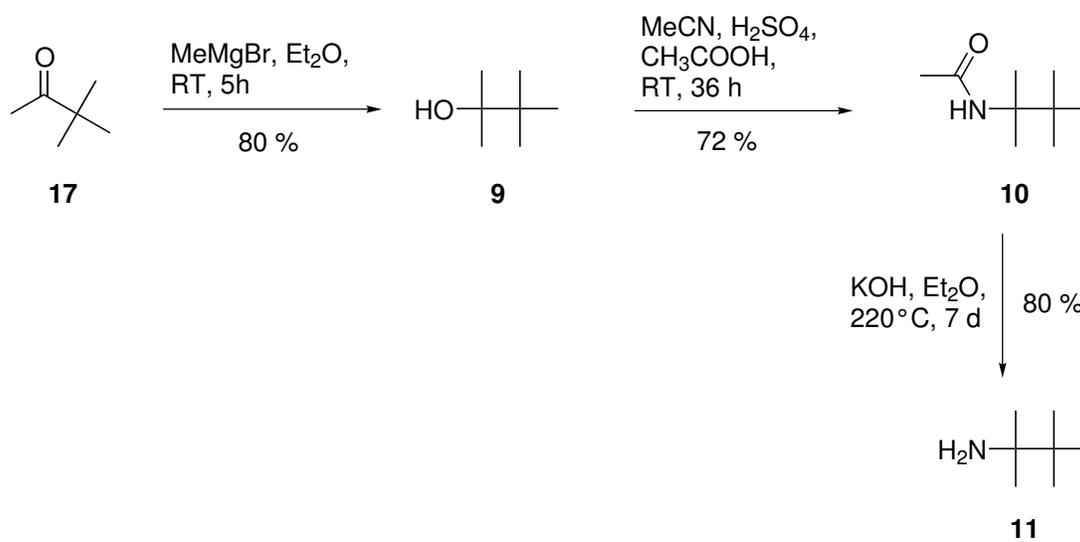


Abbildung 4.15: Schema der Synthese von 1,1,2,2-Tetramethylpropylamin.

Kapitel 5

Initiatoreffektivität von Diazenen in der Hochdruckpolymerisation von Ethen

5.1 Einleitung

In radikalischen Polymerisation können neben organischen Peroxiden auch Azo-Verbindungen als Radikalquelle eingesetzt werden. Für eine detaillierte modellierende Beschreibung von Polymerisationen ist die Kenntnis der Effektivität der eingesetzten Initiatoren von großer Bedeutung. Die Effektivität f eines Initiators ist wie folgt definiert:

$$f = \frac{\text{Anzahl der durch Initiatorradikale gestarteten Ketten}}{\text{Anzahl der entstandenen Primärradikale}} \quad (5.1)$$

Neben den Arbeiten von BECKER und SANDMANN [5–9] sind keine Initiatoreffektivitäten in der Ethen-Hochdruckpolymerisation bekannt, jedoch andere beschreibende Größen, wie Initiatorverbrauch und Initiatorproduktivität.

Der *Initiatorverbrauch* gibt an, welche Masse oder Stoffmenge eines Initiators zur Herstellung einer bestimmten Menge Polymer benötigt wird [10, 11]. Eine weitere, dem Initiatorverbrauch sehr ähnliche Größe ist die *Initiatorproduktivität*, die sich aus dem Verhältnis der Stoffmenge des umgesetzten Monomeren zur Stoffmenge des ein-

gesetzten Initiators berechnet [45]. Der Monomerumsatz bei einer Polymerisation ist nicht nur abhängig von der Initiatorkonzentration, sondern auch von einer Vielzahl weiterer Größen, wie Verweilzeit, Kettenwachstumskoeffizient und Kettenabbruchskoeffizient. Daher werden auch Initiatorverbrauch und Initiatorproduktivität von diesen Größen beeinflusst, so dass Daten, die bei unterschiedlichen Bedingungen oder in unterschiedlichen Apparaturen ermittelt wurden, nicht direkt miteinander verglichen werden können.

Die Initiatoreffektivität von Di-*tert*-Butyldiazonen lässt sich aus Daten von TANNER und RAHIMI [46] berechnen. Die Autoren bestimmten bei 30°C die Käfigausbeute (Käfigausbeute und Initiatoreffektivität addieren sich zu eins) in verschiedenen Lösungsmitteln mit Hilfe von Radikalfängern. Der höchste Wert für f lag bei 0.5. Ähnlich groß sollte die Initiatoreffektivität auch in Ethen sein.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Initiierungseffektivität von Diazonen als potentielle Hochtemperatur-Initiatoren in der radikalischen Hochdruckpolymerisation von Ethen zu bestimmen und die Messwerte über ein kinetisches Modell zu beschreiben. Dazu wurde von fünf Diazonen der initiatorinduzierte Ethen-Umsatz in der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Apparatur zur Hochdruck-Polymerisation bestimmt.

5.2 Theoretische Grundlagen

In diesem Abschnitt sollen die theoretischen Grundlagen der idealen Homopolymerisation in einem idealen kontinuierlichen Rührkessel beschrieben werden. Ausführlichere Darstellung findet sich in Arbeiten von BECKER [6], SANDMANN [7] und VAN DER MOLEN [10].

Das vereinfachte kinetische Schema für eine ideale radikalische Homopolymerisation umfasst folgende Teilschritte:

1. Kettenstart:
$$\text{INI} \xrightarrow{k_d} 2 \cdot f \cdot R_0$$

mit:

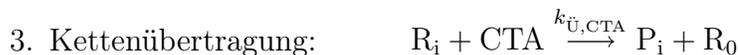
INI: Initiator, f : Initiatoreffektivität, R_0 : aus dem Initiator entstandenes

Radikal der Kettenlänge null, k_d : Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizient des Initiators unter Reaktionsbedingungen.



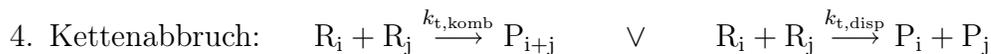
mit:

R_i : Radikal der Kettenlänge i , E : Ethen, k_p : Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient.



mit:

CTA: chain transfer agent (Molmassenregler), P_i : Polymer der Kettenlänge i , $k_{\ddot{u},\text{CTA}}$: Geschwindigkeitskoeffizient der Übertragungsreaktion.



mit:

$k_{t,\text{komb}}$: Kettenabbruchgeschwindigkeitskoeffizient für die Radikal-Radikal-Kombination, $k_{t,\text{disp}}$: Kettenabbruchgeschwindigkeitskoeffizient für die Radikal-Radikal-Disproportionierung.

Die Übertragungsreaktion beeinflusst den Gesamtumsatz in erster Näherung nicht, so dass es für die weitere Betrachtung ausreicht, nur die Reaktionen 1, 2 und 4 zu berücksichtigen. Um aus dem gemessenen Umsatz auf die Initiatoreffektivität schließen zu können, ist die Kenntnis der Geschwindigkeitskoeffizienten des Initiatorzerfalls k_d , des Kettenwachstums k_p und des Kettenabbruchs k_t notwendig. Für den in der Startreaktion verwendeten kinetischen Koeffizienten des Initiatorzerfalls, k_d , werden bei Umgebungsdruck gemessene Koeffizienten auf hohen Druck extrapoliert (siehe Kapitel 5.3). Für den Koeffizienten der Wachstumsreaktion k_p wird der von SCHWEER [47] bestimmte Wert verwendet. Dabei ist im betrachteten Umsatzbereich die Umsatzabhängigkeit von k_p vernachlässigbar klein. Nicht vernachlässigbar hingegen ist die Abhängigkeit des Koeffizienten für den Kettenabbruch k_t vom Monomerumsatz. Die hier verwendeten Daten, die abhängig von Temperatur, Druck und Umsatz sind, wurden ebenfalls der Arbeit von SCHWEER [47] entnommen.

Aus dem vorgestellten kinetischen Schema lassen sich folgende Differentialgleichungen herleiten:

$$\frac{d c_{\text{INI}}}{d t} = -k_d \cdot c_{\text{INI}} \quad (5.2)$$

$$\frac{d c_{\text{R}_i}}{d t} = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot c_{\text{INI}} - 2 \cdot k_t \cdot (c_{\text{R}_i})^2 \quad (5.3)$$

$$\frac{d c_{\text{E}}}{d t} = -k_p \cdot c_{\text{E}} \cdot c_{\text{R}_i} \quad (5.4)$$

- mit: c_{INI} : stationäre Konzentration an Initiatormolekülen
 c_{R_i} : stationäre Konzentration an Radikalen mit der Kettenlänge i
 c_{E} : Ethenkonzentration (Monomer)

Herrschen in einem idealen Rührkessel (CSTR - continuously stirred tank reactor) stationäre Betriebsbedingungen, beschreibt folgende Gleichung die Bilanz für eine Spezies X, die Reaktionen mit der Reaktionsgeschwindigkeit R_X eingeht:

$$\frac{d c_X}{d t} = 0 = \frac{c_{X,0}}{\tau} \cdot \frac{\rho_A}{\rho_E} - \frac{c_X}{\tau} + \sum_i \nu_{X,i} R_{X,i} \quad (5.5)$$

- mit: c_X : Konzentration der Teilchenart X im CSTR
 $c_{X,0}$: Konzentration der Teilchenart X im Reaktoreinlassstrom
 ρ_E : Dichte am Reaktoreinlass
 ρ_A : Dichte am Reaktorauslass
 τ : hydrodynamische Verweilzeit
 $\sum_i \nu_{X,i} R_{X,i}$: Reaktionsgeschwindigkeit der von c_X abhängigen Teilreaktionen im CSTR

BECKER und SANDMANN [5–7] haben aus Gleichung 5.5 unter Annahme der Gültigkeit einer idealen Polymerisationskinetik folgenden Ausdruck für die Initiatoreffektivität hergeleitet:

$$f = \left(\frac{g_p}{1 - g_p} \right)^2 \cdot \frac{k_t}{(\tau \cdot k_p)^2} \cdot \frac{\rho_A}{\rho_E \cdot c_{\text{INI},0}} \cdot \frac{1 + \tau \cdot k_d}{k_d} \quad (5.6)$$

- mit: g_p : initiatorinduzierter Monomerumsatz
 $c_{\text{INI},0}$: Initiatorkonzentration im Reaktoreinlassstrom

Außerdem wurde die Größe *reduzierter Umsatz* eingeführt [5–7]. Sie ermöglicht den Vergleich von Experimenten mit unterschiedlicher Initiatorkonzentration. Der reduzierte Umsatz lässt sich aus dem zuvor gezeigten kinetischen Schema unter zwei Annahmen ableiten:

1. Das Produkt $k_p \cdot c_{R_i} \cdot \tau$ muss gegenüber 1 vernachlässigbar klein sein.
2. Das Verhältnis der Dichte am Reaktoreinlass zur der Dichte am Reaktorauslass ist $\frac{\rho_A}{\rho_E} \approx 1$.

Daraus folgt:

$$\text{Reduzierter (Monomer)-Umsatz} \equiv \frac{g_p}{\sqrt{c_{\text{INI, zersetzt}}}} = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \cdot \sqrt{\tau} \cdot \sqrt{f} \quad (5.7)$$

mit: $c_{\text{INI, zersetzt}}$: im CSTR zerfallene Initiatorkonzentration

Für die Experimente im Rahmen dieser Arbeit beträgt das Produkt $k_p \cdot c_{R_i} \cdot \tau \approx 0.02$ bis 0.05 , das Verhältnis der Dichten bleibt im Temperaturbereich von 200°C bis 300°C und bei Monomer-Umsätzen bis 12% kleiner als $\frac{\rho_A}{\rho_E} \leq 1.05$. Somit sollte in guter Näherung Gleichung 5.7 verwendet werden können.

Gleichung 5.7 kann auch wie folgt umgestellt werden:

$$\ln \frac{g_p}{\sqrt{c_{\text{INI, zersetzt}}}} = \ln \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} + \ln \sqrt{\tau} + \ln \sqrt{f} \quad (5.8)$$

Unter der Annahme, dass Initiatoreffektivität und Verweilzeit nicht temperaturabhängig sind, wird die Temperaturabhängigkeit des reduzierten Umsatzes durch die des Terms $\frac{k_p}{\sqrt{k_t}}$ des Monomers (in dieser Arbeit Ethen) bestimmt sein. Eine Auftragung des logarithmierten reduzierten Umsatzes gegen die reziproke absolute Temperatur sollte somit eine Gerade ergeben, deren Steigung multipliziert mit der allgemeinen Gaskonstante R die Aktivierungsenergie des Terms $\frac{k_p}{\sqrt{k_t}}$ ergibt. Aus Gleichung 5.8 ist ersichtlich, dass für Initiatoren unterschiedlicher Effektivität parallel verschobene Geraden in einer solchen Auftragung erhalten werden. Berechnet man die Differenz zweier solcher Geraden von zwei Initiatoren 1 und 2, so erhält man:

$$\ln \left(\frac{g_p}{\sqrt{c_{\text{INI, zersetzt}}}} \right)_1 - \ln \left(\frac{g_p}{\sqrt{c_{\text{INI, zersetzt}}}} \right)_2 = \ln \left(\frac{k_p \cdot \sqrt{\tau} \cdot \sqrt{f}}{\sqrt{k_t}} \right)_1 - \ln \left(\frac{k_p \cdot \sqrt{\tau} \cdot \sqrt{f}}{\sqrt{k_t}} \right)_2 \quad (5.9)$$

Da die Geschwindigkeitskoeffizienten k_p und k_t bei den im Rahmen dieser Arbeit gewählten Bedingungen nur eine schwache Umsatzabhängigkeit aufweisen und die Experimente bei gleicher Verweilzeit τ durchgeführt werden, vereinfacht sich Gleichung 5.9 zu:

$$\ln \left(\frac{g_p}{\sqrt{c_{\text{INI, zersetzt}}}} \right)_1 - \ln \left(\frac{g_p}{\sqrt{c_{\text{INI, zersetzt}}}} \right)_2 = \ln \sqrt{f_1} - \ln \sqrt{f_2} \quad (5.10)$$

Man kann nach Gleichung 5.10 aus der Kenntnis der Differenz der logarithmierten reduzierten Umsätze das Verhältnis von Initiatoreffektivitäten bestimmen. Um absolute Zahlenwerte zu erhalten (Gleichung 5.11), muss eine Referenz-Initiatoreffektivität gewählt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird die durch BECKER [6] bestimmte Initiatoreffektivität von Di-*tert*-butylperoxid (DTBP) verwendet.

$$f = \frac{f_{\text{Referenz}}}{\exp^2 \left[\ln \left(\frac{g_p}{\sqrt{c_{\text{INI, zersetzt}}}} \right)_{\text{Referenz}} - \ln \left(\frac{g_p}{\sqrt{c_{\text{INI, zersetzt}}}} \right) \right]} \quad (5.11)$$

Bei einer im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Kalibrierung der für die Initiatorförderung verwendeten Spindelpresse wurde eine Abweichung zu der von BECKER und SANDMANN eingesetzten Kalibrierung festgestellt. In Abbildung 5.1 sind vier Kalibrierungen für drei baugleiche Spindelpressen gezeigt. Es ist zu erkennen, dass drei Datensätze identisch sind und nur die von BECKER und SANDMANN verwendeten Daten Abweichungen zeigen. Die letzte Kalibrierung stützt sich nur auf vier Messpunkte, während für die drei anderen jeweils bis zu 15 Punkte zum Ausgleich verwendet werden.

Es kann nicht mit absoluter Sicherheit ausgeschlossen werden, dass die Kalibrierung von BECKER und SANDMANN zum Zeitpunkt der Experimente zutreffend war, jedoch gibt es an der Richtigkeit der Kalibrierung und damit an der Richtigkeit der Ergebnisse des Referenzinitiators Di-*tert*-butylperoxid Zweifel. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit und der von HINRICHS [38] die Polymerisationsexperimente mit DTBP als Initiator erneut durchgeführt. Um eine verlässliche Referenz zu erhalten und Messfehler auszuschließen, wurden vom Jahr 2002 bis 2005 insgesamt vier Ethen-Polymerisationen mit DTBP als Initiator durchgeführt. Die Messdaten sind im Anhang B tabelliert.

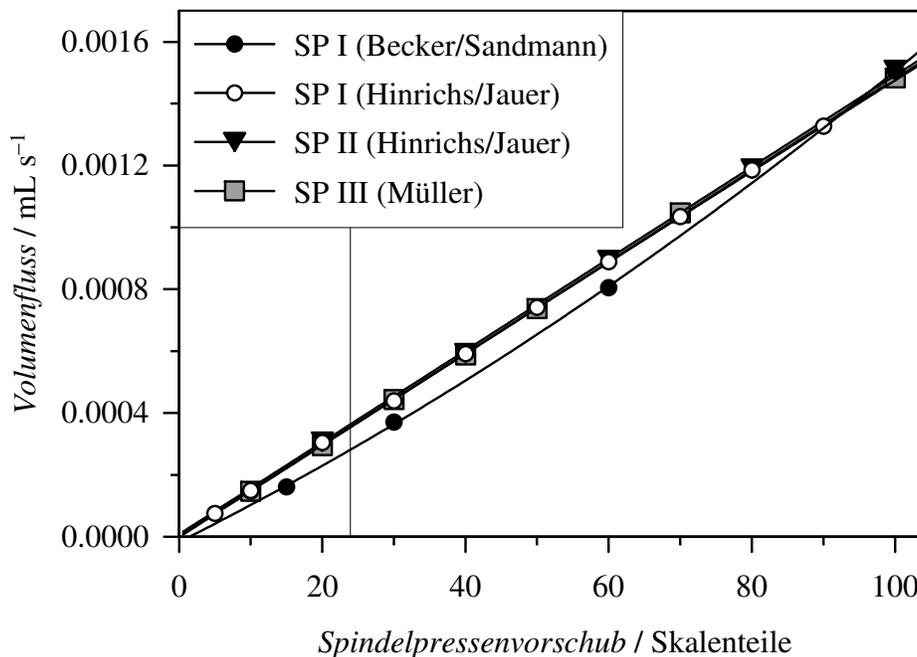


Abbildung 5.1: Daten von vier Kalibrierungen dreier baugleicher Spindelpressen. Einzig der in den Vorgängerarbeiten [6, 7] verwendete Datensatz zeigt Abweichungen. Alle Messungen zur Bestimmung der Initiatoreffektivität wurden bei einem Vorschub von 24 Skalenteilen durchgeführt.

5.3 Geschwindigkeitskoeffizient des Initiatorzerfalls und Zerfallsmechanismus von Diazenen

Die genaue Kenntnis der Zerfallskinetik in Abhängigkeit von p und T erlaubt die Modellierung des Initiierungsschrittes für technische Polymerisationen und die Auswahl eines passenden Initiators für gegebene Reaktionsbedingungen. Insbesondere zur Berechnung der Initiatoreffektivität sollten diese Daten bekannt sein. Der Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizient k_d berechnet sich nach Gleichung 5.12.

$$\frac{k_d(p, T)}{\text{s}^{-1}} = \frac{A}{\text{s}^{-1}} \cdot \exp\left(-\frac{1000 \cdot \frac{E_A}{\text{kJ mol}^{-1}} + \frac{1}{10} \cdot \frac{p}{\text{bar}} \cdot \frac{\Delta V^\ddagger}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}}{\frac{R}{\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}} \cdot \frac{T}{\text{K}}}\right) \quad (5.12)$$

Initiator	$\frac{A}{s^{-1}}$	$\frac{E_A}{kJ\ mol^{-1}}$	Lösungsmittel	Quelle	Methode
DTMB-DA	$2.75 \cdot 10^{15}$	148.2	Toluol	[48]	♣
TB-TMB-DA	$1.23 \cdot 10^{16}$	163.1	Diphenylether	[49]	†
DTMP-DA	$8.32 \cdot 10^{16}$	174.5	Toluol	[48]	♣
TB-TMP-DA	$1.2 \cdot 10^{17}$	179.6	Parameter abgeschätzt (siehe Text)		
DTB-DA	$1.58 \cdot 10^{17}$	184.6	Hexadecan	[48]	♣

Tabelle 5.1: Übersicht der Aktivierungsparameter des Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizienten k_d der verwendeten Diazene. ♣: UV-spektroskopisch, †: keine Angabe.

mit:

k_d : Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizient, p : Druck, T : absolute Temperatur, A : präexponentieller Faktor, E_A : Aktivierungsenergie, ΔV^\ddagger : Aktivierungsvolumen, R : allgemeine Gaskonstante.

Zu den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Diazenen sind mit einer Ausnahme Daten zur Temperaturabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizienten bekannt. Da jedoch das verwendete Lösungsmittel die Zerfallsgeschwindigkeit einer Substanz beeinflussen kann, ist die Übertragbarkeit der bestimmten Koeffizienten nicht in jedem Fall gegeben. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizienten der Initiatoren wurden, wie Tabelle 5.1 zu entnehmen ist, in unpolaren Substanzen bestimmt, so dass man eine Übertragbarkeit auf das System Ethen annehmen kann.

In der Literatur finden sich keine Daten zur Temperaturabhängigkeit des Zerfalls von *tert*-Butyl-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazen (TB-TMP-DA). Daher muss in diesem Fall k_d geschätzt werden. Die Zerfallsgeschwindigkeit eines unsymmetrischen Diazens ($R_1-N=N-R_2$) liegt zwischen den beiden zugehörigen symmetrischen ($R_1-N=N-R_1$, $R_2-N=N-R_2$) [12]. Dies ist in Tabelle 5.1 bei den Diazenen Di-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazen (DTMB-DA), *tert*-Butyl-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazen (TB-TMB-DA) und Di-*tert*-Butyldiazen (DTB-DA) anhand der Aktivierungsparameter zu erkennen. Die gemessene Aktivierungsenergie von k_d (TB-TMB-DA)

weicht nur um 3 kJ mol^{-1} vom arithmetischen Mittelwert der Aktivierungsenergie der beiden symmetrischen Verbindungen ab, der präexponentielle Faktor von TB-TMB-DA entspricht ungefähr dem logarithmischen Mittelwert der beiden oben genannten Azoalkane (siehe Tabelle 5.1).

Im Falle der für die Abschätzung der Zerfallskinetik von TB-TMP-DA interessanten symmetrischen Initiatoren (DTB-DA und Di-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazon (DTMP-DA)) unterscheiden sich die beiden präexponentiellen Faktoren nur um den Faktor 2. Auch die Differenz der beiden Aktivierungsenergien ist mit ca. 10 kJ mol^{-1} relativ klein. Aufgrund dieser nur kleinen Differenzen kann man davon ausgehen, dass die Mittelwerte der Aktivierungsparameter A und E_A des Zerfalls von DTB-DA und DTMP-DA in guter Näherung die Zerfallsgeschwindigkeit des unsymmetrischen TB-TMP-DA beschreiben.

Daten zur Druckabhängigkeit des thermischen Zerfalls finden sich zu keinem der im Rahmen dieser Arbeit studierten Initiatoren. Daher muss das Aktivierungsvolumen entweder experimentell bestimmt oder abgeschätzt werden. Wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird, ist letzteres bei genauer Kenntnis des Zerfallsmechanismus möglich.

Zerfällt ein Initiator in Lösung, so sind die primär entstehenden Radikale zunächst von Lösungsmittelmolekülen umgeben. Dies nennt man den Lösungsmittelkäfig (Angeedeutet durch eckige Klammern in Abbildung 5.2). Wenn die beiden primär entstandenen Radikale unverändert bleiben, können sie entweder auseinander diffundieren oder wieder zur Ausgangssubstanz rekombinieren. In letzterem Fall wird der Dissoziierungs-Kombinations-Zyklus solange durchlaufen, bis die primär entstandenen Radikale auseinander diffundiert sind und außerhalb des Käfigs abreaktieren. Ohne Diffusion aus dem Käfig heraus ist in diesem Fall ein irreversibler Initiatorzerfall nicht möglich.

Eine andere Situation liegt vor, wenn die primär entstehenden Radikale innerhalb des Lösungsmittelkäfigs irreversibel weiter zerfallen z. B. durch die Abspaltung von Stickstoff in einer β -scission-Reaktion. Dann kann die Ausgangsverbindung durch Radikalkombination nicht wieder gebildet werden. Daher ist in diesem Fall die

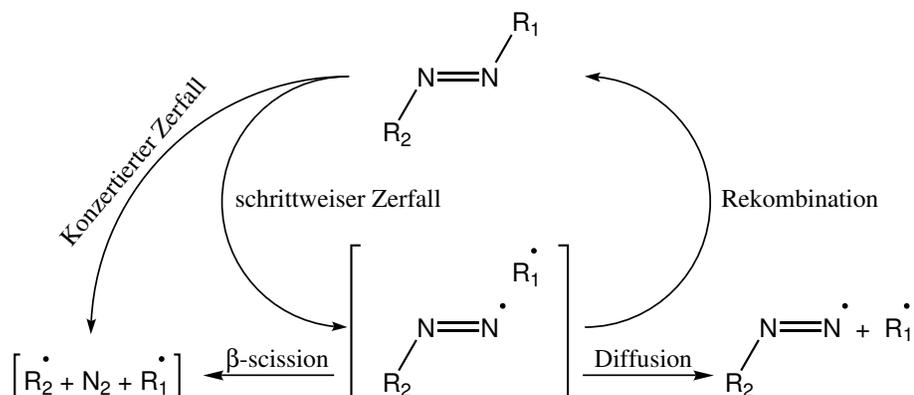


Abbildung 5.2: Schema des Diazenzerfalls. Denkbar ist ein konzertierter oder ein schrittweiser Zerfall. Rekombination zur Ausgangsverbindung nach einem schrittweisen Zerfall wird entweder durch Diffusion der primär entstandenen Radikale oder durch β -scission dieser unterbunden. Eckige Klammern deuten einen Lösungsmittelkäfig an.

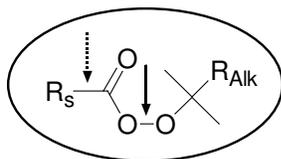


Abbildung 5.3: Allgemeine Strukturformel für Peroxyester mit unterschiedlichen Resten an der Säureseite (R_S) und Alkoholseite (R_{Alk}). Der Bruch der beiden markierten Bindungen bestimmt das Aktivierungsvolumen der Zerfallskoeffizienten (siehe Text).

Diffusion der Radikale aus dem Käfig nicht notwendig, um den Initiator irreversibel zerfallen zu lassen. Dies gilt auch für einen konzertierten Initiatorzerfall.

Ob die Diffusion für den Zerfall eines Initiators unerlässlich ist, lässt sich anhand der Druckabhängigkeit des Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizienten beurteilen, wie aus den Arbeiten von NEUMAN [50–53] hervorgeht: Beobachtet man ein Aktivierungsvolumen von $5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ oder weniger, ist nur der primäre Bindungsbruch und nicht die Diffusion aus dem Käfig für den Zerfall entscheidend. Ist die Diffusion für einen

Peroxid	$\frac{\Delta V^\ddagger (1000 \text{ bar})}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}}$
tertiäre Peroxyester	
<i>tert</i> -Butylperoxy- <i>neo</i> -dekanolat	1.7
<i>tert</i> -Butylperoxypivalat	3.0
<i>tert</i> -Amylperoxypivalat	2.6
sekundäre Peroxyester	
<i>tert</i> -Butylperoxy-2-ethylhexanoat	3.6
<i>tert</i> -Amylperoxy-2-ethylhexanoat	3.7
<i>tert</i> -Butylperoxy-2-methylbutanoat	4.0
<i>tert</i> -Butylperoxy- <i>iso</i> -butyrat	2.2
<i>tert</i> -Amylperoxy- <i>iso</i> -butyrat	2.9
primäre Peroxyester	
<i>tert</i> -Butylperoxy- <i>n</i> -butyrat	10.4
<i>tert</i> -Butylperoxy-acetat	18.2
<i>tert</i> -Amylperoxy-acetat	12.7

Tabelle 5.2: In *n*-Heptan bestimmte Aktivierungsvolumina von *tert*-Butylperoxyestern [54–56].

irreversiblen Zerfall notwendig, so kommt zusätzlich zur Druckabhängigkeit des Bindungsbruchs noch die der Diffusion. Daher beobachtet man in diesem Fall Aktivierungsvolumina von $\Delta V^\ddagger \geq 10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Die von NEUMAN gefundene Korrelation wird durch in der Arbeitsgruppe BUBACK durchgeführten Arbeiten zu Peroxyestern (siehe Abbildung 5.3) bestätigt [54–56]. Peroxyester mit einem an der Säureseite gebundenen tertiären oder sekundären Alkylrest R_S zerfallen im Lösungsmittelkäfig irreversibel, da die Abspaltung von CO_2 vom Acyloxyradikal $R_S\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot \rightarrow R_S\cdot + \text{CO}_2$ schneller ist als die Diffusion. Für diese Verbindungen wird ein kleines Aktivierungsvolumen unter $5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ beobachtet, wie in Tabelle 5.2 zu erkennen ist. Primäre Peroxyester (R_S z. B. Methyl) haben ein hohes ΔV^\ddagger . Da hier die Lebensdauer des Acyloxyradikals ähnlich groß ist wie die des Lösungsmittelkäfigs, ist die Diffusion für einen irreversiblen Zerfall notwendig.

Man kann nicht nur von einer bekannten Druckabhängigkeit der Zerfallsreaktion auf ihren Mechanismus schließen, sondern auch umgekehrt von einem bekannten Zer-

fallsmechanismus auf die Druckabhängigkeit. Wenn bekannt ist, ob der molekulare Stickstoff beim Zerfall der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Diazene innerhalb oder außerhalb des Lösungsmittelkäfigs abgespalten wird, kann das Aktivierungsvolumen nach den Regeln von Neuman [50–53] abgeschätzt werden. Daher wird in den folgenden Abschnitten der Zerfallsmechanismus der Diazene näher behandelt.

ENGEL hat 1980 den damaligen allgemein akzeptierten Stand der Forschung in seinem Übersichtsartikel [12] folgendermaßen zusammengefasst: „Die Thermolyse von Azoalkanen scheint durch ein Kontinuum von Mechanismen zwischen konzertiertem und schrittweisem Zerfall zu erfolgen; je unsymmetrischer die Azoverbindung ist, desto unsymmetrischer zerfällt sie.“ D. h. je unterschiedlicher die beiden an den Stickstoff gebundenen Reste sind, umso länger ist die Lebensdauer des nach dem primären Bindungsbruch gebildeten Diazenylradikals. Um zu unterscheiden, ob ein unsymmetrisches Azoalkan konzertiert oder schrittweise zerfällt, kann u. a. das Kriterium von RAMSPERGER [57] verwendet werden: Liegt die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger des unsymmetrischen zwischen den ΔG^\ddagger für die beiden korrespondierenden symmetrischen Diazenen, so ist der Zerfall konzertiert. Dies ist für die Kombination DTB-DA/TB-TMB-DA/DTMB-DA der Fall [12, 49].

Nach 1980 sind jedoch Arbeiten publiziert worden, durch die das oben angebrachte Zitat ENGELS als nicht mehr allgemein gültig akzeptiert werden kann. Nach zwei theoretischen Studien ist bei Diethyldiazonen (DANNENBERG [58]) und Dimethyldiazonen (SCHAEFER [59]) ein stufenweiser Zerfall bevorzugt, was durch photochemische Experimente von Dimethyldiazonen durch NORTH [60] bestätigt wird. Desweiteren hat NEUMAN [53] in Druckabhängigkeitsstudien der Zerfallsreaktion von symmetrischen *cis*-Azoalkanen gefunden, dass diese schrittweise zerfallen.

RÜCHARDT [61] wiederum hat in einer umfangreichen Studie berichtet, dass symmetrische und unsymmetrische *trans*-Brückenkopf-Diazene (R = Adamantyl, nor-Bornyl, etc.) konzertiert zerfallen. Dabei hat er u. a. das schon erwähnte RAMSPERGER-Kriterium [57] angewendet. Ein konzertierter Zerfall wird außerdem für Di-*iso*-propyldiazonen durch eine theoretische Arbeit von SCHAEFER [62] vorhergesagt.

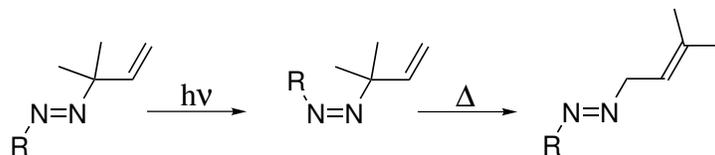


Abbildung 5.4: Das nach Bestrahlung gebildete *cis*-Azoalkan (Mitte) zerfällt in ein Dimethylallyl- und ein Diazenylradikal. Nach einer Rotation kombinieren diese wieder zu einem neuen „turnaround Azoalkan“ (rechts).

Das Modell zum Zerfall von Diazenen ist nicht so klar, wie es von ENGEL [12] einst beschrieben wurde. Daher wird im Folgenden die Lebensdauer des beim Zerfall eventuell entstehenden Diazenylradikals betrachtet, um abzuschätzen, ob die Stickstoffabspaltung innerhalb oder außerhalb des Lösungsmittelkäfigs erfolgen würde.

Diazenylradikale können erzeugt werden, wenn man unsymmetrische Diazene zerfallen lässt. ENGEL und GERTH [63] haben durch Laserbestrahlung *trans*-Azoalkane in deutlich instabilere *cis*-Azoalkane¹ überführt und diese durch Erwärmen zerfallen lassen. Als Reaktionsprodukte fanden sie neue Verbindungen, die sie „turnaround“ *trans*-Azoalkane nannten (Abbildung 5.4). Deren Bildung muss über ein Diazenyl-Intermediat erfolgen. ENGEL und GERTH führten diese Untersuchung mit verschiedenen Resten R durch. Für R = Phenyl und Cyclopropyl wurden die turnaround Azoalkane isoliert, für R = Methyl, Ethyl und *iso*-Propyl erfolgte ein Nachweis über HPLC und ¹H-NMR-Spektroskopie bei 25 °C und für einen 1-Adamantyl-Rest gelang letzterer Nachweis bei –78 °C. Für einen *tert*-Butyl- und ein Dimethylallyl-Rest (symmetrisches Diazen) konnte kein Turnaround-Azoalkan nachgewiesen werden. Außerdem zeigten ENGEL und GERTH, dass der Zerfall des Diazenylradikals für R = *iso*-Propyl langsamer ist als die Rotation des Dimethylallylradikals im Lösungsmittelkäfig, für R = *tert*-Butyl jedoch schneller. Da die Rotation schneller ist als die Diffusion aus dem Lösungsmittelkäfig [64], kann man davon ausgehen, dass das *tert*-Butyldiazenylradikal -unabhängig ob aus einem unsymmetrischen oder sym-

¹Organische Synthese liefert überwiegend das *trans*-Produkt. Die *cis*-Verbindung ist bei nicht zyklischen Azoalkanen immer thermisch labiler [12].

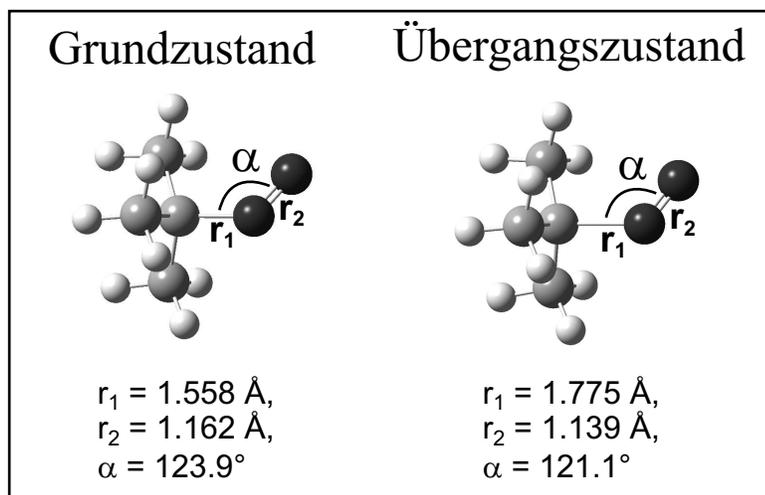


Abbildung 5.5: Grundzustand und Übergangszustand der Stickstoffabspaltung des *tert*-Butyldiazenylradikals [66].

metrischen Azoalkan gebildet- innerhalb des Lösungsmittelkäfigs zerfällt.

In der Arbeit von ENGEL und GERTH wurden außerdem freie Aktivierungsenergien für den Zerfall der Diazenylradikale bei 298 K berechnet: Für das Methyldiazenylradikal 28 kJ mol^{-1} , für ein *iso*-Propyldiazenylradikal 20 kJ mol^{-1} und 9.2 kJ mol^{-1} für das *tert*-Butyldiazenylradikal.

Auch von SCHAEFER wurde die Stabilität des *iso*-Propyl- [62] und Methyldiazenylradikals [65] in theoretischen Studien untersucht. Er berechnete eine Aktivierungsenergie von 7.5 kJ mol^{-1} (*iso*-Propyl) bzw. 12.1 kJ mol^{-1} (Methyl) für deren Zerfall. Kombiniert man diese Werte mit der Reihung der Stabilität der von ENGEL und GERTH [63] untersuchten Radikale, so wäre für das *tert*-Butyldiazenylradikal eine Aktivierungsenergie von ca. 4 kJ mol^{-1} zu erwarten. In guter Übereinstimmung mit dieser Abschätzung wurde kürzlich von KLING [66] eine Aktivierungsenergie von $E_A = 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ und ein präexponentieller Faktor von $A = 4.6 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ mittels DFT-Rechnungen mit einem nach einer von MÉREAU [67] empfohlenen Vorgehensweise bestimmt. Die Strukturen der hierbei gefundenen Grund- und Übergangszustände sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Im eduktähnlichen Übergangszustand liegen sowohl die Bindungslängen als auch der CNN-Winkel relativ nahe an den entsprechenden Parametern des Grundzustandes. Gemäß dem HAMMOND-

-diazenylradikal	$\frac{A}{\text{s}^{-1}}$	$\frac{E_A}{\text{kJ mol}^{-1}}$
Methyl	$6.3 \cdot 10^{13}$	18.8
<i>iso</i> -Propyl	$6.3 \cdot 10^{13}$	8.8
<i>tert</i> -Butyl	$4.6 \cdot 10^{13}$	2.1
Tetramethylpropyl	$4.4 \cdot 10^{13}$	1.3
Tetramethylbutyl	$4.5 \cdot 10^{13}$	4.6

Tabelle 5.3: Mit DFT-Rechnungen [66] bestimmte Aktivierungsparameter der Stickstoffabspaltung einiger Diazenylradikale.

Postulat [68] entspricht ein eduktähnlicher Übergangszustand einer eher exothermen Reaktion. Tatsächlich wurde die Reaktionsenthalpie für den Zerfall des *tert*-Butyldiazenylradikals von DANNENBERG [69] zu $\Delta H = -127.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet, so dass sogar von einer stark exothermen Reaktion ausgegangen werden kann.

Zur Validierung der Daten für das *tert*-Butyldiazenylradikal wurden außerdem die Aktivierungsparameter für den Zerfall von Methyl- und *iso*-Propyldiazenylradikalen bestimmt (siehe Tabelle 5.3). Die von KLING berechneten Werte zum Zerfall dieser Radikale sind konsistent mit den von SCHAEFER berechneten Werten. Diese Übereinstimmung zeigt, dass die von KLING verwendete Methode verlässliche Ergebnisse liefert. Die Genauigkeit der berechneten absoluten Aktivierungsenergien ist jedoch nicht besser als ca. 4, maximal 8 kJ mol^{-1} . Wie aus den in Tabelle 5.3 gezeigten Daten ersichtlich ist, liegen die Aktivierungsenergien für Diazenylradikale mit tertiärem aliphatischen Rest (1.3 kJ mol^{-1} , 2.1 kJ mol^{-1} und 4.6 kJ mol^{-1}) innerhalb der Berechnungsgenauigkeit in einer Gruppe. Auch die präexponentiellen Faktoren für diese Radikale unterscheiden sich nicht signifikant. Die längste Lebensdauer hat das Radikal mit der für den Zerfall höchsten Aktivierungsenergie, also das Tetramethylbutyldiazenylradikal. Für dessen Zersetzung bei 250°C berechnet man mit den von KLING [66] ermittelten Daten eine Halbwertszeit von $\tau_{\frac{1}{2}} = 4.4 \cdot 10^{-14} \text{ s}$. Der innerhalb der Fehlergrenzen der DFT-Rechnung ($A = 1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $E_A = 13 \text{ kJ mol}^{-1}$) liegende langsamste Zerfall vollzieht sich mit einer Halbwertszeit von $\tau_{\frac{1}{2}} = 1.4 \cdot 10^{-12} \text{ s}$.

Diese Halbwertszeiten können nun genutzt werden, um zwischen einem konzer-

tierten und sequentiellen Zerfall zu unterscheiden. Nach einer Definition von MAUL und GERICKE [70] gilt ein Zerfall als sequentiell, wenn das nach dem ersten Bindungsbruch gebildete Intermediat -also das Diazenylradikal- vor seinem weiteren Zerfall einige Schwingungsperioden der dem zweiten Bindungsbruch entsprechenden kritischen Mode standhält. Der Kehrwert des präexponentiellen Faktors entspricht der Schwingungsdauer der kritischen Mode ($A^{-1} = 2.2 \cdot 10^{-14}$ s). Aus den berechneten Aktivierungsparametern erhält man demnach, dass im Mittel zwei Schwingungen der kritischen Mode bis zum Zerfall eines tertiären Diazenylradikals nötig sind; der obere Grenzwert ist 14, der untere Grenzwert eine Schwingung. Innerhalb der Berechnungsgenauigkeit lässt sich demnach nicht zwischen konzertiertem und sehr schnellem sequentiellen Zerfall unterscheiden. Da Diffusionsprozesse auf einer deutlich längeren Zeitskala ablaufen als Molekülschwingungen, kann man von einem Zerfall des Diazenylradikals innerhalb des Lösungsmittelkäfigs ausgehen.

Um nun zur Ausgangsfrage zurückzukommen: Was für ein Wert muss für das Aktivierungsvolumen abgeschätzt werden? Da für den irreversiblen Zerfall, sowohl für den konzertierten als auch für den schrittweisen Zerfall, aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Diazene die Diffusion nicht entscheidend ist, wird für alle ein Aktivierungsvolumen von $\Delta V_{k_d}^\ddagger = 5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ angenommen.

5.4 Voruntersuchungen

Von BECKER [6] und SANDMANN [7] wurden Experimente durchgeführt, um störende Einflüsse auf die zur Bestimmung der Initiatoreffektivität benötigten Variablen (Monomerumsatz und Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators) festzustellen. Deren Ergebnisse sind im Folgenden zusammengefasst und werden durch neue Arbeiten erweitert.

Einfluss des CTA auf den Initiatorzerfall

Es wurde die Zerfallskinetik von *tert*-Butylperoxyacetat (TBPA) in einer Lösung aus *n*-Heptan und dem bei den Hochdruck-Polymerisationen als CTA verwendeten

Propionaldehyd bestimmt. Ein Einfluss des Kettenübertragungsreagenzes auf den Zerfall von TBPA konnte nicht festgestellt werden. Es ist davon auszugehen, dass dies auch für andere Initiatoren zutrifft.

Einfluss des Initiatorlösungsmittels *n*-Heptan auf den Monomerumsatz

n-Heptan wurde in unterschiedlichen Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen zur Reaktionsmischung dosiert. Dabei konnte keine signifikante Änderung des Monomerumsatzes durch die Anwesenheit von *n*-Heptan festgestellt werden.

Einfluss der Rührergeschwindigkeit auf den Monomerumsatz

Bei Polymerisationen kann die Rührergeschwindigkeit einen großen Einfluss auf den maximal erreichbaren Monomerumsatz haben, da bei niedriger Umdrehungszahl der Initiator nicht homogen im CSTR vermischt wird. Niedrige Rührergeschwindigkeit führt zu lokal erhöhten Radikalkonzentrationen, wodurch Terminierungsreaktionen begünstigt werden. Dies senkt den Monomerumsatz ab. Es konnte gezeigt werden, dass oberhalb einer Drehzahl von 750 min^{-1} kein Einfluss der Rührergeschwindigkeit auf den Monomerumsatz mehr vorhanden ist. Die Experimente zur Initiatoreffektivität wurden deshalb bei der maximalen Rührerdrehzahl der eingesetzten Rühreinheit von 1000 min^{-1} durchgeführt, um eine bestmögliche Durchmischung zu erreichen.

Einfluss der Verweilzeit auf den Monomerumsatz

Trotz hoher Rührergeschwindigkeit existiert eine bestimmte Temperatur T_{opt} , oberhalb welcher die Vermischung im CSTR nicht mehr ideal ist. Entsprechend durchläuft der Monomerumsatz bei der optimalen Temperatur T_{opt} ein Maximum. Der Monomerumsatz nimmt mit zunehmender Verweilzeit bei ansonsten identischen Versuchsbedingungen zu, während eine Abnahme des Wertes der optimalen Temperatur beobachtet wurde. Es konnte für die verwendete Apparatur gezeigt werden, dass der Initiatorumsatz bei der optimalen Temperatur ca. 98 % beträgt.

Einfluss der Betriebsweise des CSTR

Bei der Ethen-Hochdruckpolymerisation unterscheidet man zwei energetische Grenzfälle für den Betrieb des CSTR: die isotherme und die adiabatische Betriebsweise. Im adiabatischen Fall wird der Wärmetausch mit der Umgebung ausgeschlossen. Der Abtransport der frei werdenden Reaktionswärme geschieht vollständig über die den CSTR verlassenden Reaktionsmischung. Eine Erhöhung des Umsatzes bewirkt daher eine Erhöhung der Reaktionstemperatur. Bei isothermem Betrieb besitzt der Kessel einen starken Kühler, der die frei werdende Reaktionswärme vollständig aufnimmt. Erhöht man hier den Umsatz, bleibt die Temperatur durch verstärkte Kühlung konstant.

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten CSTR liegt eine Mischung aus beiden Betriebsweisen vor. Bei Erhöhung des Umsatzes steigt wie im adiabatischen Fall die Temperatur, allerdings wird auch vermehrt Wärme über den Kessel abgeführt.

Die Durchführung eines Gedankenexperiments soll Einflüsse der Betriebsweise auf die Effektivität aufzeigen. Angenommen, in den im Kapitel 3.1.2 beschriebenen Rührkessel wird Ethen mit dem Druck p und der Temperatur T_1 ohne Initiator gefördert. Weil keine Radikale erzeugt werden, findet keine Polymerisation statt. Nun wird eine Initiatormenge INI bei ansonsten identischen experimentellen Bedingungen in den Reaktor gefördert. Bei isothermer Betriebsweise wird nun die Kühlung so eingestellt, dass die Temperatur bei T_1 verbleibt. Der Initiator zerfällt mit einer gegebenen Geschwindigkeit und induziert den Umsatz $U_{1, isotherm}$.

Bei adiabatischer Betriebsart erwärmt sich das System bis zu einem stabilen Betriebspunkt bei der Temperatur T_2 . Der geförderte Initiator INI zerfällt aufgrund der höheren Temperatur in vermehrtem Maße und erzeugt somit eine höhere Radikalkonzentration. Außerdem steigt der Betrag des Terms $\frac{k_p}{\sqrt{k_t}}$ mit der Temperatur an. Aus diesen beiden Gründen ist der unter den hier vorliegenden adiabatischen Bedingungen erzeugte Umsatz $U_{1, adiabatisch}$ größer als $U_{1, isotherm}$.

Nun soll der CSTR ohne Initiatorzufuhr bei T_2 betrieben werden. Wird bei adiabatischer Betriebsart wieder die identische Initiatormenge INI in das System geför-

dert, steigt die Temperatur wiederum an und es ergibt sich der Umsatz $U_{2,adiabatisch}$. Bei isothermer Betriebsweise wäre die Temperatur unverändert bei T_2 , weshalb weniger Initiator zerfallen und der Term $\frac{k_p}{\sqrt{k_t}}$ kleiner wäre als bei der adiabatischen Betriebsart. Somit ist der resultierende Umsatz $U_{2,isotherm}$ kleiner als $U_{2,adiabatisch}$.

Bei gleicher Starttemperatur liegt erhält man demnach bei adiabatischer Betriebsweise mehr Umsatz als bei der isothermen. Für die Bestimmung der Effektivität ist jedoch nicht die Starttemperatur die entscheidende Größe, sondern die Temperatur im stationären Zustand bei eingeschaltetem Initiator. Für das adiabatische Experiment mit der Anfangstemperatur T_1 und für das isotherme Experiment bei T_2 ergibt sich die gleiche Temperatur T_2 im stationären Zustand. Desweiteren liegt dieselbe Initiatorkonzentration INI vor. Da aus derselben Initiatorkonzentration bei gleicher Temperatur dieselbe Radikalmenge erzeugt und außerdem der Term $\frac{k_p}{\sqrt{k_t}}$ identisch ist, müssen die beobachteten Umsätze $U_{1,adiabatisch}$ und $U_{2,isotherm}$ gleich sein.

Bei gleicher Initiatorkonzentration hängt der Monomerumsatz von der Temperatur ab, jedoch nicht von der Betriebsweise des Reaktors. Daher würde man in beiden Grenzfällen auch die gleiche Effektivität berechnen. Dies muss auch für Betriebsweisen gelten, die eine Mischung zwischen der adiabatischen und der isothermen sind. Ein Einfluss der Betriebsweise des CSTR auf den Wert der Effektivität ist deshalb nicht zu erwarten.

Einfluss des Kettenübertragungsreagenzes (chain transfer agent = CTA) auf den Monomerumsatz

Reines Ethen polymerisiert bei den gewählten Versuchsbedingungen ohne Zugabe eines Initiators nur in sehr geringem Ausmaß, wie von BUBACK [21] gezeigt werden konnte. Die Zugabe von Propionaldehyd (PA) erhöht den Monomerumsatz deutlich. Dieser Monomerumsatz wird als *thermischer Grundumsatz* bezeichnet. Wie durch Variation der Aldehydkonzentration gezeigt werden konnte, verhält sich Propionaldehyd wie eine Initiatorlösung [6], d. h. der Monomerumsatz ist proportional zur Wurzel der PA-Konzentration.

Wie in Kapitel 5.5 beschrieben wird, erfolgt die Bestimmung der Initiatoreffektivität unter der Annahme, dass sich der vom PA verursachte thermische Grundumsatz und der durch den Initiator induzierte Monomerumsatz additiv verhalten. Diese Annahme gilt jedoch nur näherungsweise, wie durch ein Gedankenexperiment gezeigt werden kann: Angenommen, man betriebe unter identischen Reaktionsbedingungen zwei Reaktoren, wie sie im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden. Desweiteren sei k_p und k_t unabhängig vom Umsatz und der Kettenlänge. In den einen Reaktor wird nur Ethen und Propionaldehyd gefördert, wobei der thermische Grundumsatz 1 % betragen soll. In den anderen Reaktor wird nur Ethen mit einem beliebigen Initiator gefördert, so dass der Monomerumsatz bei 10 % liegt. Da beide Reaktionen räumlich getrennt stattfinden, beeinflussen sie sich selbstverständlich nicht.

In der zweiten Stufe des Gedankenexperiments fördert man nun Ethen, Propionaldehyd und den Initiator mit den gleichen Konzentrationen wie in der ersten Stufe zusammen in *einen* weiteren identischen Reaktor, aber auch hier soll trotz der räumlichen Nähe keine gegenseitige Beeinflussung der beiden Systeme stattfinden. Es ergeben sich dann dieselben Umsätze wie in der ersten Stufe. Man erhält einen Gesamtumsatz von 11 %, der sich aus 1 % thermischem Grundumsatz und 10 % initiatorinduziertem Umsatz zusammensetzt.

Im der dritten und letzten Stufe betrachtet man die aus dem Initiator und dem Propionaldehyd erzeugten Radikale (was die Radikalquelle im Propionaldehyd ist, wird später in diesem Kapitel erklärt) nicht mehr getrennt, sondern lässt Reaktionen zwischen beiden Systemen zu, d. h. es existieren nicht mehr zwei getrennte Radikal-Konzentrationen, sondern nur noch eine Gesamt-Radikalkonzentration. Um die Konsequenz dieser Maßnahme auf Kettenwachstum und Kettenabbruch abzuschätzen, betrachten wir die zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeiten.

$$\begin{aligned} r_p &= k_p \cdot c_E \cdot c_R \\ r_t &= k_t \cdot c_R^2 \end{aligned}$$

mit: r_p : Geschwindigkeit der Polymerisation

- c_R : Konzentration an Radikalen
 c_E : Ethenkonzentration (Monomer)
 r_t : Geschwindigkeit des Kettenabbruchs

Für das Kettenwachstum hat man im Falle der getrennten Betrachtung (zweite Stufe) der Radikalkonzentration zwei parallele Wachstumsgeschwindigkeiten.

$$\begin{aligned}
 r_{p, PA} &= k_p \cdot c_E \cdot c_{R, PA} \\
 r_{p, Initiator} &= k_p \cdot c_E \cdot c_{R, Initiator}
 \end{aligned}$$

Zur Berechnung der Gesamt-Wachstumsgeschwindigkeit der zweiten Stufe muss man die Summe von beiden bilden:

$$\begin{aligned}
 r_{p, \text{zweite Stufe}} &= r_{p, PA} + r_{p, Initiator} \\
 &= k_p \cdot c_E \cdot [c_{R, Initiator} + c_{R, PA}] \\
 &= k_p \cdot c_E \cdot c_{R, \text{gesamt}}
 \end{aligned} \tag{5.13}$$

Für die Wachstumsgeschwindigkeit in der dritten Stufe des Gedankenexperiments gilt die Gleichung $r_{p, \text{dritte Stufe}} = k_p \cdot c_E \cdot c_{R, \text{gesamt}}$, was genau $r_{p, \text{zweite Stufe}}$ (Gleichung 5.13) entspricht. Die Gesamt-Wachstumsgeschwindigkeit bleibt also im Gedankenexperiment unverändert.

Führt man diesen Vergleich für die Geschwindigkeit des Kettenabbruchs durch, so erhält man:

$$\begin{aligned}
 r_{t, PA} &= k_t \cdot c_{R, PA}^2 \\
 r_{t, Initiator} &= k_t \cdot c_{R, Initiator}^2
 \end{aligned}$$

Für die Gesamt-Abbruchgeschwindigkeit der zweiten Stufe ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 r_{t, \text{zweite Stufe}} &= r_{t, PA} + r_{t, Initiator} \\
 &= k_t \cdot [c_{R, PA}^2 + c_{R, Initiator}^2]
 \end{aligned} \tag{5.14}$$

Für die dritte Stufe gilt:

$$r_{t, \text{dritte Stufe}} = k_t \cdot c_{R, \text{gesamt}}^2$$

Da $a^2 + b^2 \neq (a + b)^2$ und somit $c_{R, PA}^2 + c_{R, Initiator}^2 \neq c_{R, gesamt}^2$, sind auch $r_{t, zweite\ Stufe} \neq r_{t, dritte\ Stufe}$.

Da das Quadrat einer Summe positiver Zahlen größer ist, als die Summe der Quadrate derselben Zahlen, ist $r_{t, dritte\ Stufe}$ größer als $r_{t, zweite\ Stufe}$. Durch den schnelleren Kettenabbruch bei gleich schnellem Kettenwachstum ist der Gesamtumsatz bei der dritten Stufe kleiner als in der zweiten Stufe. Der Gesamtumsatz in der dritten Stufe muss zwischen 10 und 11 % liegen (größer als der Initiator-induzierte Umsatz und kleiner als die Summe von Initiator-induziertem Umsatz und PA-induziertem Umsatz). Der Einfachheit halber soll der Umsatz in der dritten Stufe 10.5 % betragen.

Um abschließend mit diesem Gedankenexperiment zu zeigen, dass die oben erwähnte Additivität von thermischem Grundumsatz und initiatorinduziertem Umsatz nur näherungsweise gilt, muss man sich nun darüber klar werden, welche Stufe des Gedankenexperiments der Realität und welche Stufe der im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Methode zur Bestimmung des initiatorinduzierten Umsatzes entspricht.

Während eines Polymerisationsexperiments lässt sich der initiatorinduzierte Umsatz aus technischen Gründen nur in Anwesenheit eines Molmassenreglers (Propionaldehyd) bestimmen, also nicht ohne thermischen Grundumsatz. Die den thermischen Grundumsatz induzierenden Radikale sind also zusammen mit den Initiator-Radikalen in einer Reaktionsmischung, können daher einander beeinflussen und miteinander reagieren. Stufe drei des Gedankenexperiments entspricht also der Realität².

In der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methode geht man davon aus, dass man durch Subtraktion des thermischen Grundumsatzes vom Gesamtumsatz den initiatorinduzierten Umsatz erhält. Dies entspricht der zweiten Stufe des Gedankenexperiments, wobei man hier auf den Gesamtumsatz geschlossen hat, indem

²Umsatz- und Kettenlängenabhängigkeiten von k_p und k_t sowie die Änderung der Verweilzeit durch den Umsatz bei gleichem Ethenfluss werden hier nicht betrachtet, da sie nicht zum allgemeinen Verständnis der hier behandelten Problematik beitragen.

man thermischen Grundumsatz und initiatorinduzierten Umsatz addiert. Letzterer ist jedoch experimentell nicht zugänglich, sondern wird aus dem gemessenen Gesamtumsatz, also dem Gesamtumsatz der dritten Stufe (10.5 %) bestimmt. Davon zieht man den vorher ohne Initiatorzudosierung gemessenen thermischen Grundumsatz ab (1 % zweite Stufe) und berechnet einen initiatorinduzierten Umsatz von 9.5 % und nicht 10 % (initiatorinduzierter Umsatz zweite Stufe). Man bestimmt also einen zu kleinen initiatorinduzierten Umsatz und damit eine zu kleine Initiatoreffektivität. Die hier nur qualitativ betrachtete Problematik wurde quantitativ und ausführlich von MÜLLER [39] behandelt. Es stellte sich heraus, dass der Fehler der berechneten Effektivität kleiner als die Messgenauigkeit ist, wenn der Anteil des thermischen Grundumsatzes am Gesamtumsatz kleiner ist als ca. 20 %. Bei allen im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Daten, die zur Berechnung der Initiatoreffektivität verwendet wurden, ist der Anteil des thermischen Grundumsatzes kleiner als dieser Wert.

Die Modellierungen von MÜLLER bestätigten die Erwartung, dass der Fehler der berechneten Effektivität f umso kleiner ist, je geringer der Anteil des Grundumsatzes ist. Um die Genauigkeit in der Bestimmung von f zu erhöhen, kann der initiatorinduzierte Umsatz erhöht werden, oder der thermische Grundumsatz reduziert werden. Einer Erhöhung des initiatorinduzierten Umsatzes sind Grenzen gesetzt, da das verwendete Mini-Technikum bei Ethen-Umsätzen oberhalb von ca. 13 % in einen nur schwer kontrollierbaren Bereich gerät. Eine Reduzierung des thermischen Grundumsatzes könnte theoretisch durch eine Verringerung der CTA-Konzentration erreicht werden. Jedoch sprechen auch hier technische Gründe dagegen, weil die durch geringeren CTA-Fluss entstehenden längeren Polymerketten das Ventil zur Druckregelung überfordern. Dadurch wäre kein stabiler Betrieb des Mini-Technikums mehr möglich.

Da andere für diese Studien in Frage kommende Molmassenregler eine deutlich niedrigere Transferkonstante als Aldehyde haben, erschien deren Verwendung nicht sinnvoll, da ansonsten ein vielfaches der verwendeten CTA-Konzentration hätte gewählt werden müssen. Reste von nicht abreagiertem CTA wären am Polymer haften geblieben und hätten so die Umsatzbestimmung verfälscht.

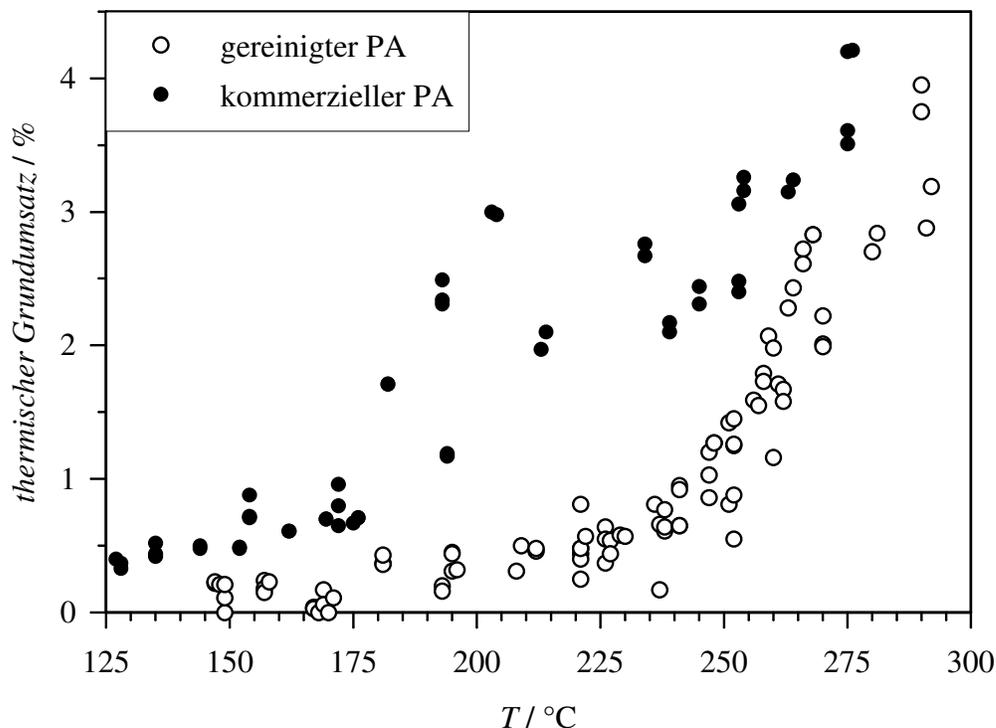


Abbildung 5.6: Thermischer Grundumsatz induziert durch kommerziellen (Fluka, 96 bis 98%ig) und über Molsieb gereinigtem Propionaldehyd. Letzterer induziert über den gesamten Temperaturbereich teils deutlich weniger Umsatz. Die Kurven sind aus Daten von verschiedenen Messtagen zusammengesetzt, wodurch eine gewisse Streuung resultiert. ($p = 2000 \text{ bar}$, $f_{\text{PA}} \approx 3.2 \cdot 10^{-3}$, $m_{\text{E}} = 706 \text{ g h}^{-1}$).

Im Rahmen der früheren Arbeiten von BECKER und SANDMANN [6, 7] zeigte sich, dass der thermische Grundumsatz bei gleichen Reaktionsbedingungen an unterschiedlichen Messtagen in einem gewissen Bereich schwankte, wobei an jedem Messtag eine neue Flasche Propionaldehyd verwendet wurde. Diese Beobachtung war ein Indiz dafür, dass eine Verunreinigung die Radikalquelle sein könnte, wobei deren Konzentration je nach verwendeter Aldehyd-Charge leicht variierte. Die Herstellung von hochreinem Propionaldehyd wurde von SMITH und BONNER beschrieben [71]. Dabei wurde der Aldehyd dreimal mit Drierite (wasserfreies Calciumsulfat) getrocknet und anschließend langsam über eine Füllkörperkolonne destilliert.

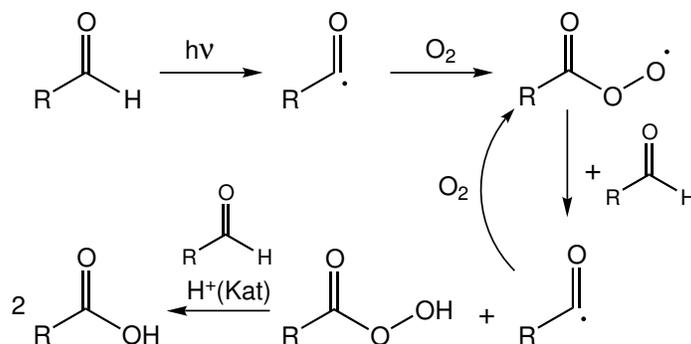


Abbildung 5.7: Reaktionsschema der Autoxidation von Aldehyden.

Dieses Verfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit modifiziert, wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben. Aus Abbildung 5.6 ist zu erkennen, dass der durch den Aldehyd induzierte Monomerumsatz durch Reinigung deutlich reduziert werden kann. Es wurde nicht versucht, die radikalerzeugende Verunreinigung zu identifizieren, da sich in der Literatur bereits deutliche Hinweise auf eine potentielle Radikalquelle finden lassen, wie im Folgenden beschrieben wird.

Es ist bekannt, dass Aldehyde oxidationsempfindlich sind [72]. Wenn sie in Kontakt mit Sauerstoff kommen, kann sich die entsprechende Säure bilden. Diese Oxidation verläuft über ein Intermediat, das eine Peroxidbindung enthält (Abbildung 5.7). Im ersten Reaktionsschritt der Autoxidation wird aus dem Aldehyd durch Einwirkung von Licht oder Metallen, die zu einem Einelektronen-Redoxübergang fähig sind (z. B. $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$), ein Acyl-Radikal gebildet. An dieses addiert Sauerstoff, wodurch ein Acylperoxy-Radikal entsteht. Dieses entreißt einem zweiten Aldehydmolekül ein Wasserstoffatom unter Bildung einer Persäure. Diese wiederum reagiert säurekatalysiert mit einem weiteren Aldehyd zu zwei Molekülen der entsprechenden Carbonsäure.

Wenn nun geringe Mengen an Persäure vorhanden sind, werden sie in den Reaktor gefördert, wo sie in Radikale zerfallen, welche wiederum eine Polymerisation initiieren. Durch die Destillation wird wahrscheinlich der Großteil der Persäure entfernt. Der trotzdem auftretende Grundumsatz kann entweder durch restliche Persäure oder durch Sauerstoffspuren im Ethen induziert werden.

5.5 Durchführung eines Experiments

Bei allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurde ein Reaktionsdruck von 2000 bar, ein der mittleren Verweilzeit von 140s entsprechender Ethenmassenstrom von 706 g h^{-1} und ein Stoffmengenanteil des Kettenübertragungsreagenzes Propionaldehyd von $2.67 \cdot 10^{-3}$ bis $3.42 \cdot 10^{-3}$ gewählt. Die Initiatorkonzentration wurde so eingestellt, dass ein maximaler Ethen-Umsatz von 4 bis 11 % zu erwarten war. Der Rührer wurde mit ca. 1000 Umdrehungen pro Minute betrieben.

Die Polymerisationsexperimente werden so durchgeführt, dass bei jeder Bedingung zunächst der thermisch induzierte Ethen-Umsatz (Grundumsatz) bestimmt wird. Da sich die Absolutwerte des thermischen Grundumsatzes nicht an verschiedenen Messtagen reproduzieren lassen, muss er bei jedem Experiment gemessen

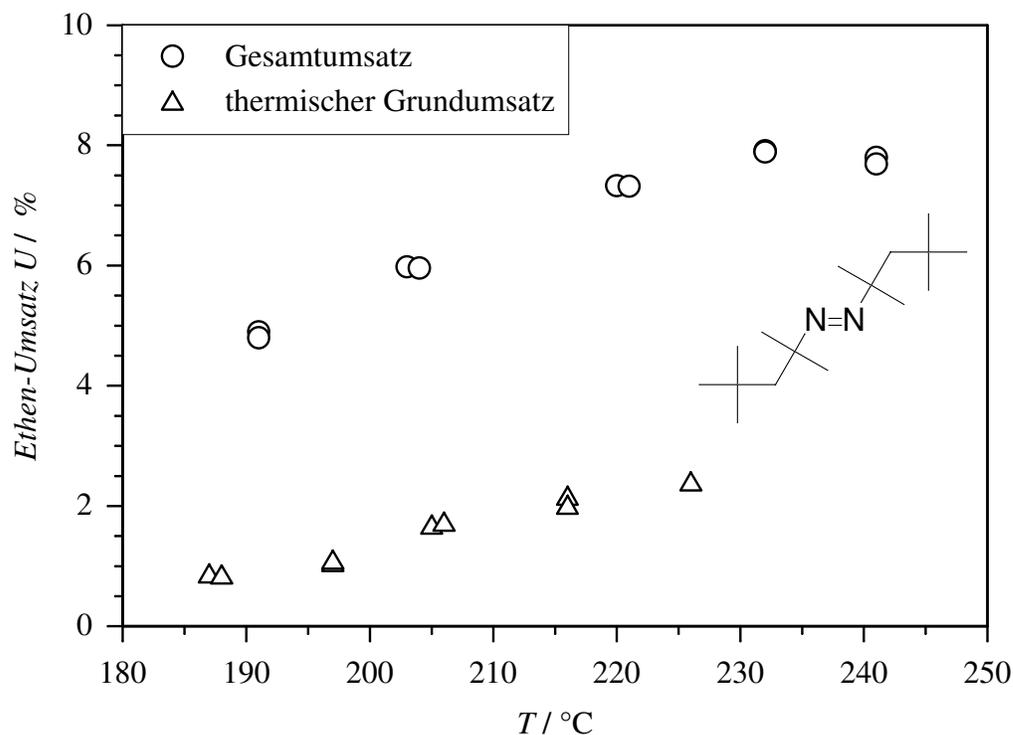


Abbildung 5.8: Umsatz-Temperatur-Profil einer mit DTMB-DA initiierten Ethen-Homopolymerisation bei 2000 bar ($f_{\text{PA},98\%ig} = 3.2 \cdot 10^{-3}$, $c_{\text{INI},0} = 2.7 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $m_E = 706 \text{ g h}^{-1}$).

werden. Wenn nach Einschalten der Initiatorzudosierung stationäre Bedingungen erreicht sind, wird wiederum der Ethen-Umsatz (Gesamtumsatz) gemessen. In Abbildung 5.8 sind die Ergebnisse einer Ethen-Polymerisation mit Di-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazon DTMB-DA als Initiator dargestellt³. Aufgetragen ist der Ethen-Umsatz gegen die Temperatur im Bereich von 187 bis 241 °C. Die Umsatzdaten bei eingeschalteter Initiatorzudosierung sind trotz gleicher Manteltemperatur wegen der frei werdenden Reaktionswärme gegenüber den Messpunkten des Grundumsatzes zu höheren Temperaturen verschoben. Diese Verschiebung wird mit zunehmendem Monomerumsatz größer, da sich auch der Betrag der frei werdenden Reaktionswärme erhöht.

Der initiatorinduzierte Monomerumsatz wird nach einer von BECKER und SANDMANN [5–7] beschriebenen Methode durch Subtraktion des thermischen Grundumsatzes vom Gesamtumsatz bei gleicher Manteltemperatur berechnet und ist in Abbildung 5.9 für die oben genannte Messung gegen die Temperatur aufgetragen. Der initiatorinduzierte Umsatz steigt, bis er bei der optimalen Temperatur T_{opt} ein Maximum durchläuft und danach wieder absinkt. Dieser Verlauf ist typisch und ist bereits für andere Initiatoren beobachtet worden [6, 7, 38]. Der mit zunehmender Temperatur steigende Umsatz resultiert zum einen aus dem gleichzeitig zunehmenden Zerfallsgrad des Initiators und zum anderen aus dem Ansteigen des Terms $\frac{k_p}{\sqrt{k_t}}$ mit der Temperatur. Das Absinken des Umsatzes oberhalb von T_{opt} wird durch die Nichtidealität des Rührkessels verursacht, denn unter diesen Bedingungen zerfällt der Initiator so schnell, dass der Rührer keine augenblickliche Durchmischung mehr erzielen kann. Es kommt daher zu einer erhöhten Radikalkonzentration am Reaktoreinlass und somit zu in größerem Umfang stattfindender Terminierung. Der Effekt wird stärker, je weiter die Temperatur über T_{opt} liegt. Daher werden die bei höherer Temperatur als T_{opt} gemessenen Daten nicht zur weiteren Auswertung verwendet.

³Dieses Experiment wurde unter Verwendung von kommerziell erhältlichem Propionaldehyd als CTA durchgeführt. Da die weitere Auswertung des Experiments durch einen Grundumsatzanteil von weniger als 20% befriedigend genau durchgeführt werden kann, ist eine Wiederholung dieses Experiments mit gereinigtem PA nicht notwendig.

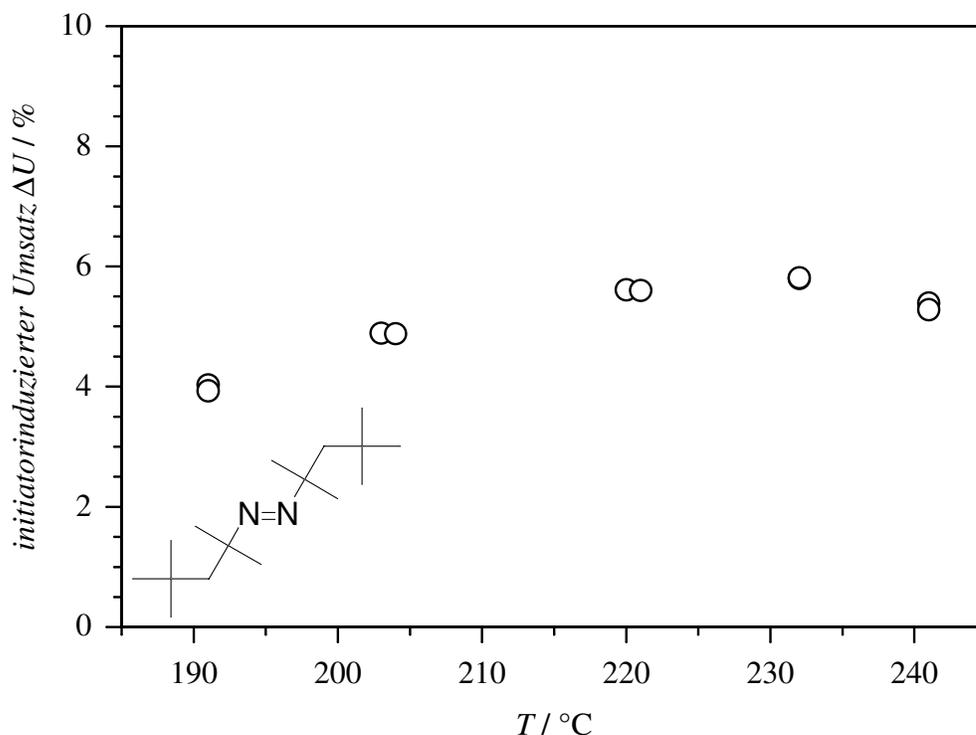


Abbildung 5.9: Initiatorinduzierter Umsatz-Temperatur-Profil einer mit DTMB-DA initiierten Ethen-Homopolymerisation bei 2000 bar.

5.6 Ergebnisse der Experimente zur Initiatoreffektivität

Die Initiatoreffektivität kann -wie in Kapitel 5.2 gezeigt- entweder über die analytische Gleichung 5.6 oder über den reduzierten Umsatz durch Vergleich mit einem Referenzinitiator (Gleichung 5.11) berechnet werden. Bei exakter Kenntnis aller benötigten Größen und Koeffizienten ist eine Bestimmung der Initiatoreffektivität über die analytische Gleichung zu bevorzugen. Jedoch sind gemessene Koeffizienten immer mit einem Messfehler behaftet. In Gleichung 5.6 werden neben relativ genau bestimmbaren Größen wie Monomerumsatz und Initiatorkonzentration auch der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient k_p und der Kettenabbruchgeschwindigkeitskoeffizient k_t benötigt, wobei der Fehler bei der Bestimmung des letzteren durchaus im Bereich von $\pm 50\%$ liegt [73]. Aufgrund der Proportionalität zwischen k_t und

der Initiatoreffektivität (siehe Gleichung 5.6), findet sich ein Fehler in k_t vollständig in der bestimmten Effektivität wieder.

Zur Vermeidung dieser potentiellen Fehlerquelle ist es sinnvoll, die Initiatoreffektivität über die Gleichung 5.11 mit Hilfe eines Referenzinitiators von bekannter Effektivität zu bestimmen. Die hierbei eingehenden Größen sind in deutlich geringerem Maße fehlerbehaftet als k_t . Daher sollte diese Methode verlässlichere Daten liefern als die analytische Gleichung 5.6. Dies gilt jedoch nicht zwangsläufig, wenn der zu untersuchende Initiator und der Referenzinitiator in einem deutlich anderen Temperatur- oder Umsatzbereich verwendet werden, da so Fehler durch die Extrapolation der Daten des Referenzinitiators entstehen. In beiden genannten Bereichen gibt es zwischen den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Diazenen und dem Referenzinitiator Di-*tert*-Butylperoxid (DTBP) in der Regel Überschneidungen, so dass, wenn überhaupt, nur in geringem Maße extrapoliert werden muss. Daher erfolgt die Bestimmung der Initiatoreffektivität im Folgenden über einen Referenzinitiator nach Gleichung 5.11.

5.6.1 Initiierung mit Di-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazen (DTMB-DA)

Die Bedingungen dieser Polymerisationsexperimente und das Umsatz-Temperatur- (Abbildung 5.8) bzw. initiatorinduzierter Umsatz-Temperatur-Profil (Abbildung 5.9) wurden bereits in Kapitel 5.5 dargestellt. Wie in Kapitel 5.2 beschrieben, wird zur Bestimmung der Initiatoreffektivität über die Referenzmethode der logarithmierte reduzierte Umsatz gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen (Abbildung 5.10). Wie erwartet sind die beiden Geraden für DTMB-DA und DTBP nahezu parallel. Die Aktivierungsenergien für DTMB-DA beträgt 17.8 kJ mol^{-1} , für DTBP 17.7 kJ mol^{-1} . Wenn die Initiatoreffektivität temperaturunabhängig ist, sollte die Temperaturabhängigkeit des logarithmierten reduzierten Umsatzes mit der des Terms $\frac{k_p}{\sqrt{k_t}}$ übereinstimmen. Für die in Abbildung 5.8 gezeigten Umsätze berechnete Becker [6] Aktivierungsenergien für $\frac{k_p}{\sqrt{k_t}}$ von 17.4 kJ mol^{-1} (6% Ethen-Umsatz)

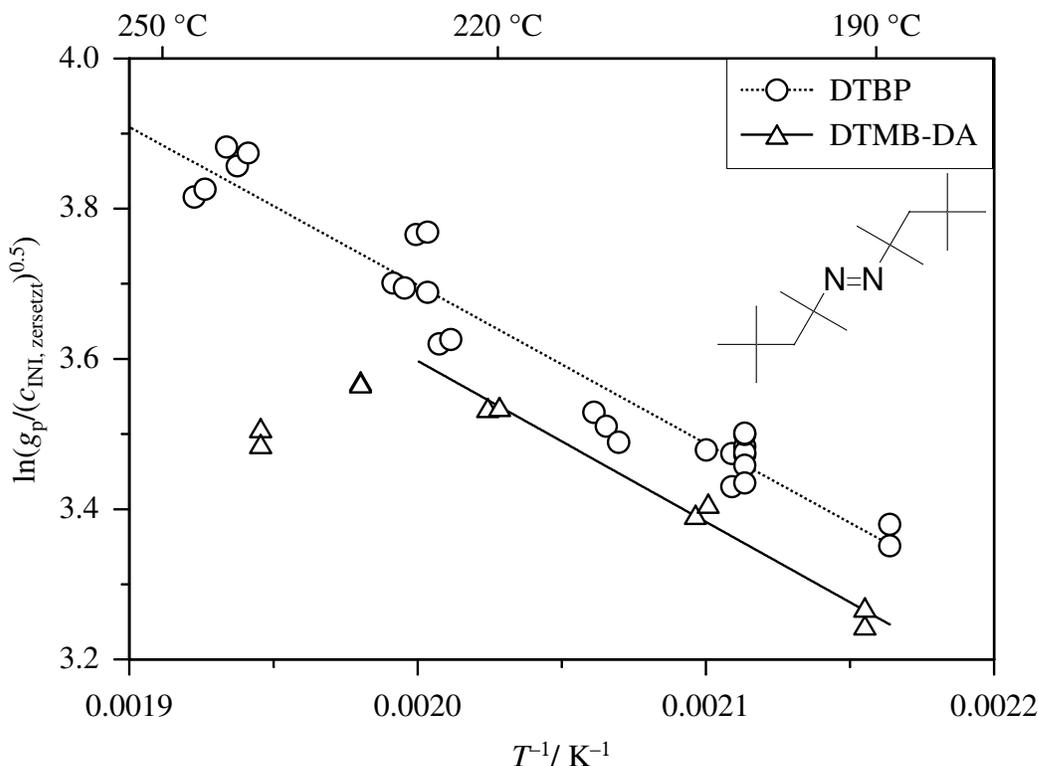


Abbildung 5.10: Auftragung des logarithmierten reduzierten Umsatzes für DTMB-DA und DTBP gegen die reziproke absolute Temperatur ergibt zwei parallele Geraden. Lineare Regression ist nur für Daten zulässig, die im idealen Bereich des Rührkessels liegen (bis T_{opt}).

und 15.5 kJ mol^{-1} (8% Ethen-Umsatz), was mit den hier gezeigten experimentellen Daten sehr gut übereinstimmt.

Aus [Abbildung 5.10](#) ist zu erkennen, dass der Logarithmus des reduzierten Umsatzes bei der zweithöchsten Temperatur (232 °C) nicht mehr auf einer parallelen zur DTBP-Ausgleichsgerade liegt, was auf eine Nichtidealität -also das Überschreiten der optimalen Temperatur- hinweist. Jedoch liegt das in den [Abbildungen 5.8](#) und [5.9](#) erkennbare Maximum des Umsatzes bei genau dieser Bedingung, woraus man entnehmen kann, dass die Nichtidealität noch nicht stark ausgeprägt sein kann. Die optimale Temperatur T_{opt} des Initiators muss demnach zwischen den beiden Reaktionsbedingungen mit der mittleren Temperatur (221 °C) und der zweit höchsten

(232 °C) liegen.

Der für die optimale Temperatur charakteristische Initiatorumsatz von ca. 98 % (siehe Kapitel 5.4) wird bei der gewählten hydrodynamischen Verweilzeit von 140 s erreicht, wenn der Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizient einem Wert von ca. 0.5 s^{-1} entspricht [6, 7]. Dieser Wert wird mit den in Tabelle 5.1 angegebenen Aktivierungsparametern und einem Aktivierungsvolumen von $5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei einer Temperatur von 224 °C erreicht. Die nach den kinetischen Daten optimale Temperatur liegt in dem Bereich, der im Experiment gefundenen wurde. Aufgrund dieser Übereinstimmung kann man annehmen, dass die in Toluol gemessenen Daten zum Initiatorzerfall und die Abschätzung des Aktivierungsvolumens offensichtlich den Zerfall des Initiators in Ethen gut beschreiben.

Aus der relativen Lage der beiden in Abbildung 5.10 gezeigten Datensätze kann man auf die Initiatoreffektivität f von DTMB-DA schließen. Der reduzierte Umsatz von DTMB-DA ist durchweg kleiner als der von DTBP, woraus man schließen kann, dass DTMB-DA eine kleinere Effektivität als DTBP hat. Es ist jedoch zu erkennen, dass die Distanz zwischen den beiden Ausgleichsgeraden ähnlich groß ist wie die Streuung der Daten von DTBP. Der Unterschied in f zwischen beiden Initiatoren ist demnach nicht groß. Ein Absolutwert der Initiatoreffektivität wird in der Diskussion in Kapitel 5.7.1 gegeben.

5.6.2 Initiierung mit *tert*-Butyl-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazinen (TB-TMB-DA)

Die mit TB-TMB-DA initiierte Polymerisation wurde im Temperaturbereich von 212 bis 277 °C durchgeführt. Der Stoffmengenanteil des Propionaldehyds (f_{PA}) betrug $3.2 \cdot 10^{-3}$ und als Initiatorkonzentration wurde $2.7 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ gewählt. Der Verlauf des initiatorinduzierten Umsatzes gegen die Temperatur ist in Abbildung 5.11 gezeigt. Der Umsatz steigt erwartungsgemäß mit der Temperatur an und fällt über der optimalen Temperatur von $T_{opt} = 265 \text{ °C}$ wieder ab.

In Abbildung 5.12 wird der logarithmierte reduzierte Ethen-Umsatz mit TB-TMB-DA als Initiator mit dem von DTBP verglichen. Es ist zu erkennen, dass die Werte ineinander streuen. Daraus kann man schließen, dass die Effektivität beider Initiatoren innerhalb der Messgenauigkeit gleich ist.

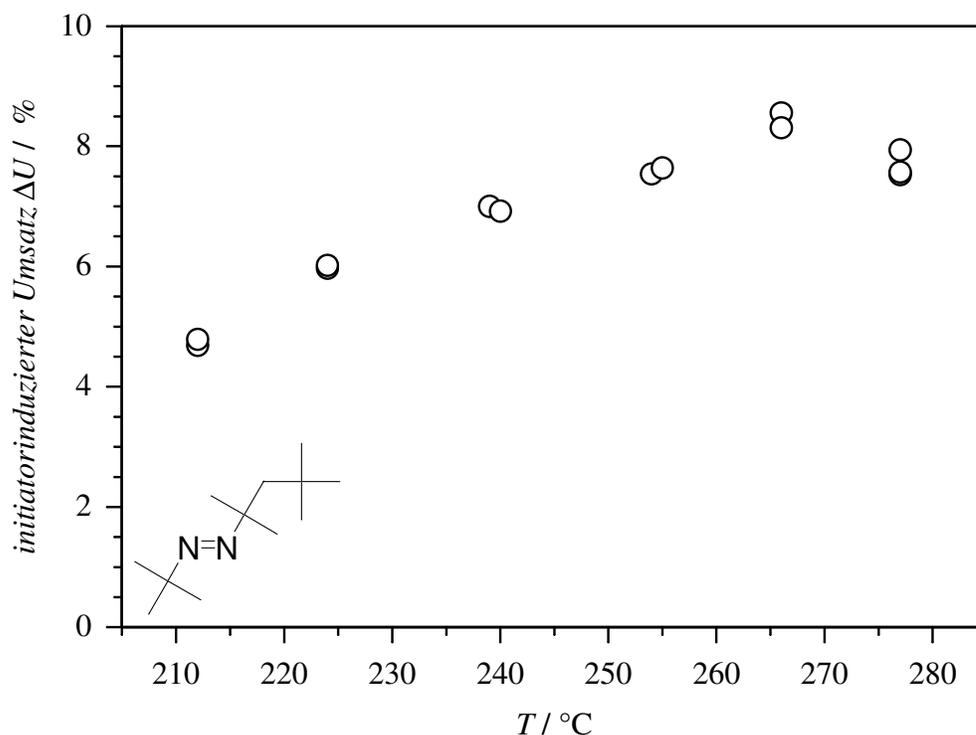


Abbildung 5.11: Initiatorinduzierter Umsatz-Temperatur-Profil einer mit TB-TMB-DA initiierten Ethen-Homopolymerisation bei 2000 bar.

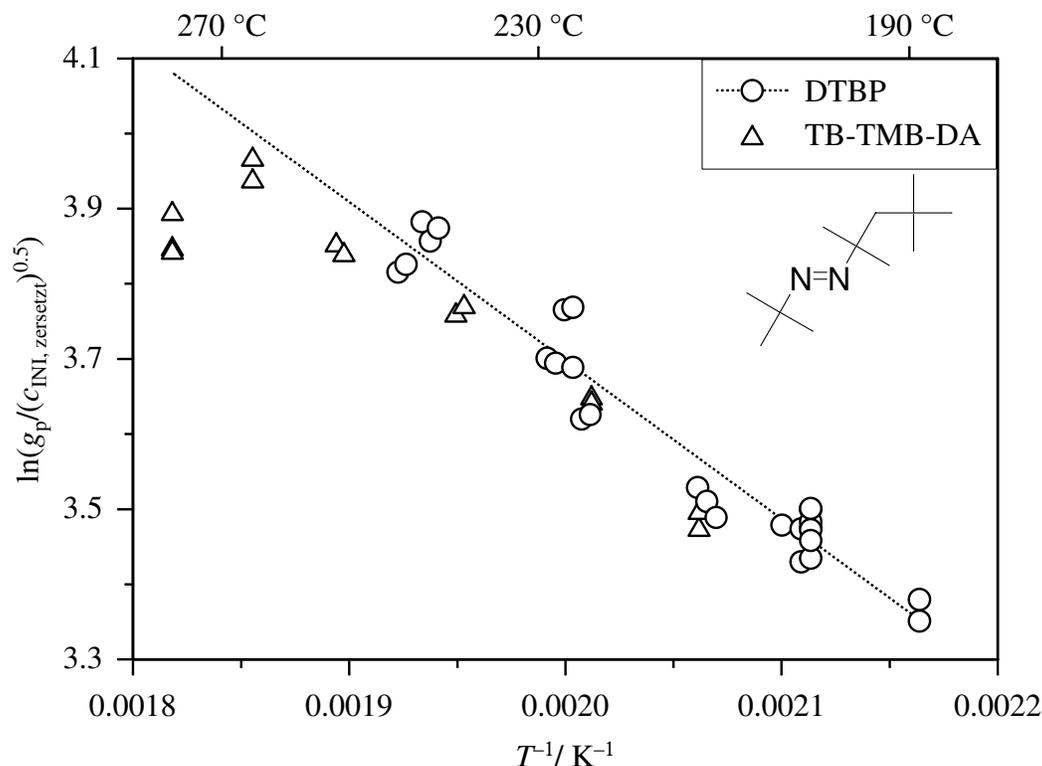


Abbildung 5.12: Auftragung des logarithmierten reduzierten Umsatzes für TB-TMB-DA und DTBP gegen die reziproke absolute Temperatur.

Bis zur zweithöchsten Temperatur der TB-TMB-DA-Daten ist keine Abweichung von der Parallelität zu den Werten von DTBP zu erkennen. Bis zu dieser Reaktionstemperatur kann also von idealen Bedingungen im CSTR ausgegangen werden.

5.6.3 Initiierung mit Di-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazonen (DTMP-DA)

Die Polymerisation mit dem Initiator DTMP-DA wurde im Temperaturbereich von 231 bis 274 °C durchgeführt. Die Initiatorkonzentration im Einlassstrom betrug $1.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ und der Stoffmengenanteil des Molmassenreglers (f_{PA}) $2.7 \cdot 10^{-3}$.

Abbildung 5.13 zeigt das initiatorinduzierter Umsatz-Temperatur-Profil dieser Messung. Zu sehen ist der Anstieg des Umsatzes bis ca. 6% zwischen 260 und 275 °C. Ein ausbleibender Umsatzanstieg mit steigender Temperatur deutet bereits

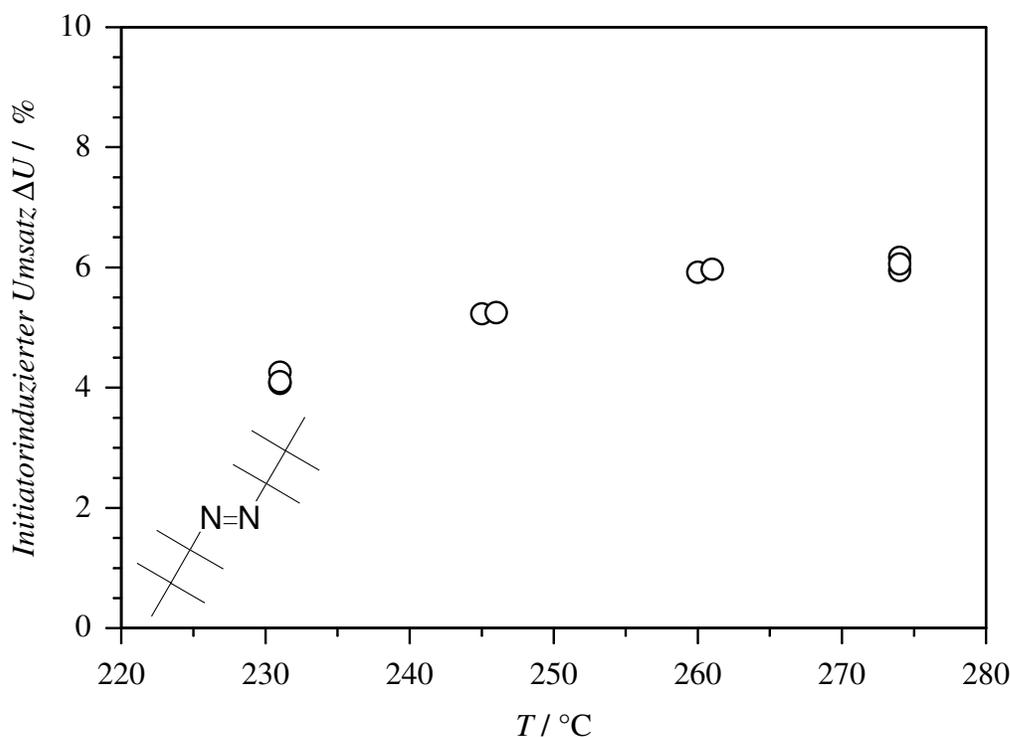


Abbildung 5.13: Initiatorinduzierter Umsatz-Temperatur-Profil einer mit DTMP-DA initiierten Ethen-Homopolymerisation bei 2000 bar.

auf eine beginnende Nichtidealität des CSTR hin. Ein Absinken des Umsatzes ist nicht zu erkennen, da kein Datenpunkt bei Temperaturen oberhalb von 274°C gemessen wurde; hätte man die Manteltemperatur um weitere 10°C erhöht, so wäre die Innentemperatur des Reaktors aufgrund der freiwerdenden Reaktionswärme um etwas mehr als 10°C gestiegen und wäre damit relativ nahe an die Grenze des technisch zulässigen Bereiches der Apparatur von 300°C gekommen. Ab dieser Temperatur steigt auch die Wahrscheinlichkeit einer mit enormen Temperatur- und Druckanstieg verbundenen spontanen Zersetzung des Ethens zu Ruß und Methan rapide an, wodurch an der Apparatur kostenintensive Schäden entstehen können. Da der unter „riskanten“ Reaktionsbedingungen erhaltene Datenpunkt oberhalb von T_{opt} gelegen hätte und somit nicht zur Bestimmung von f herangezogen worden wäre, wurde er nicht mehr gemessen.

Da jedoch mit steigender Temperatur der Term $\frac{k_p}{\sqrt{k_t}}$ wächst, wäre auch der Um-

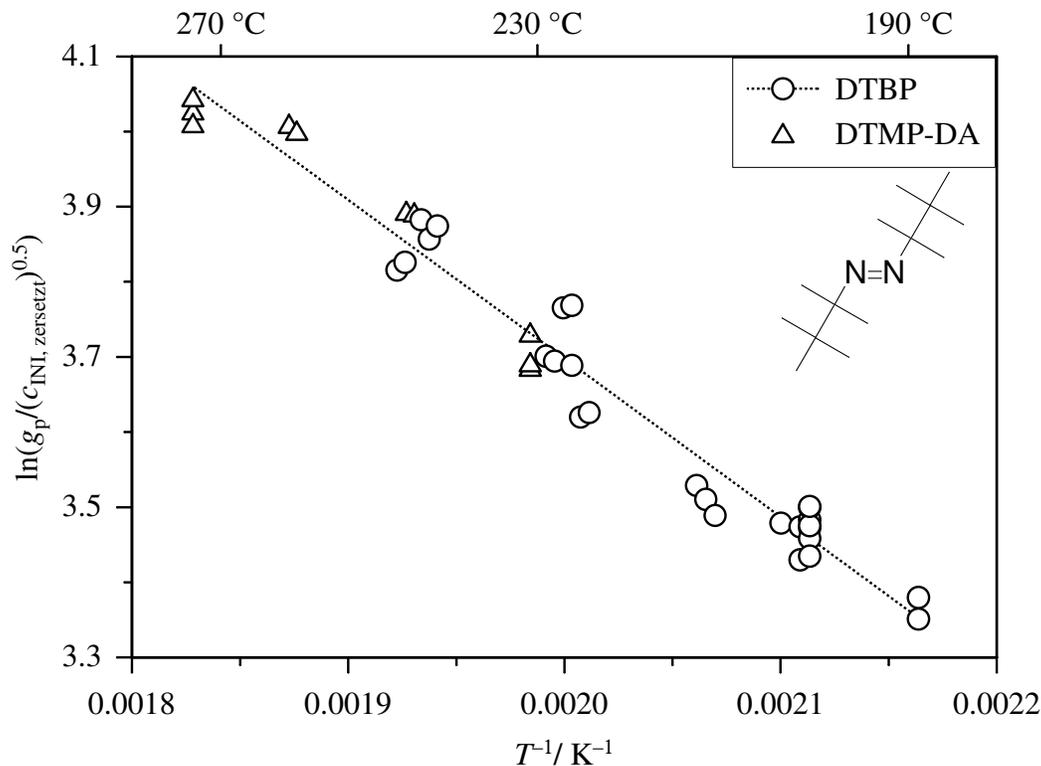


Abbildung 5.14: Auftragung des logarithmierten reduzierten Umsatzes für DTMP-DA und DTBP gegen die reziproke absolute Temperatur.

satz von der zweithöchsten zur höchsten Reaktionstemperatur gestiegen, wenn im CSTR ideale Bedingungen vorlägen. Da die Umsätze bei den Bedingungen jedoch nahezu gleich sind, muss die optimale Temperatur zwischen 261 bis 274 °C liegen. Der Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizient von DTMP-DA nimmt bei 260 °C den Wert 0.5 s^{-1} an. Der oben angegebene Bereich der optimalen Temperatur erscheint also sinnvoll.

Abbildung 5.14 zeigt den Vergleich der logarithmierten reduzierten Umsätze für DTMP-DA und DTBP. Zu erkennen ist, dass die Datensätze beider Initiatoren innerhalb der Messgenauigkeit zusammenfallen und somit die gleiche Effektivität besitzen.

5.6.4 Initiierung mit *tert*-Butyl-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazinen (TB-TMP-DA)

In Abbildung 5.15 sind die Ergebnisse eines Experiments mit TB-TMP-DA als Initiator dargestellt. Die Messungen wurden im Temperaturbereich von 231 bis 290 °C durchgeführt. Es wurden eine Initiatorkonzentration von $1.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ und ein f_{PA} von $2.7 \cdot 10^{-3}$ gewählt.

Der Umsatz steigt kontinuierlich mit der Temperatur an (Abbildung 5.15), und wie bei dem zuvor beschriebenen Experiment ist auch hier im Umsatzprofil kein Maximum und damit keine optimale Temperatur erkennbar. Man kann aber erkennen, dass der Anstieg des Umsatzes mit steigender Temperatur immer flacher wird.

In Abbildung 5.16 werden die logarithmierten reduzierten Umsätze von TB-TMP-DA mit denen von DTBP verglichen. Auch hier ist zu erkennen, dass die

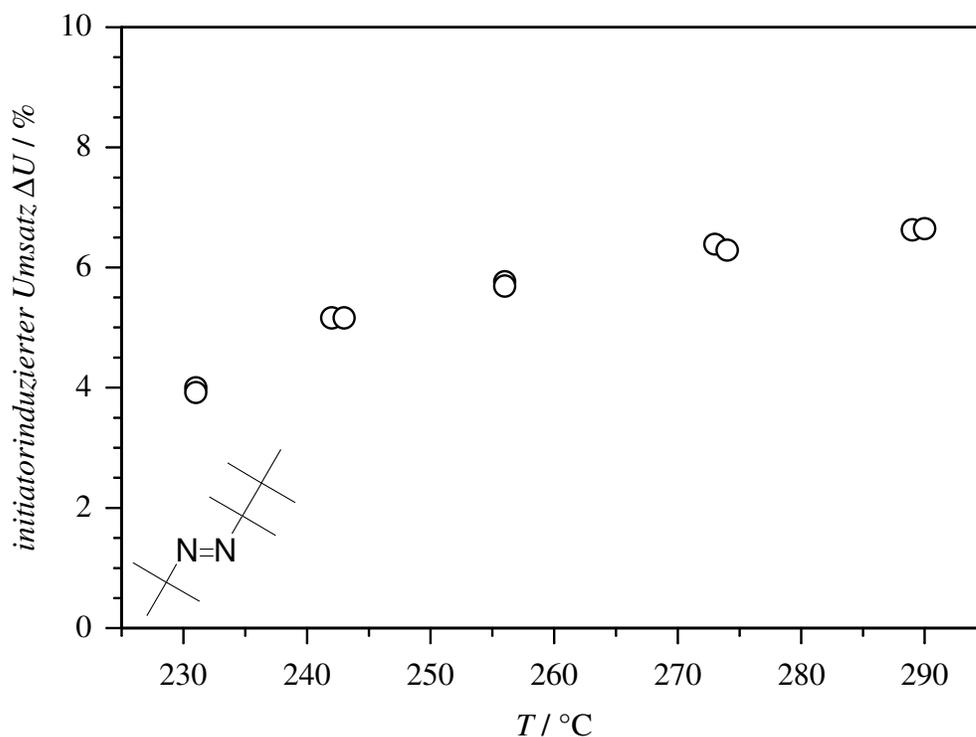


Abbildung 5.15: Initiatorinduzierter Umsatz-Temperatur-Profil einer mit TB-TMP-DA initiierten Ethen-Homopolymerisation bei 2000 bar.

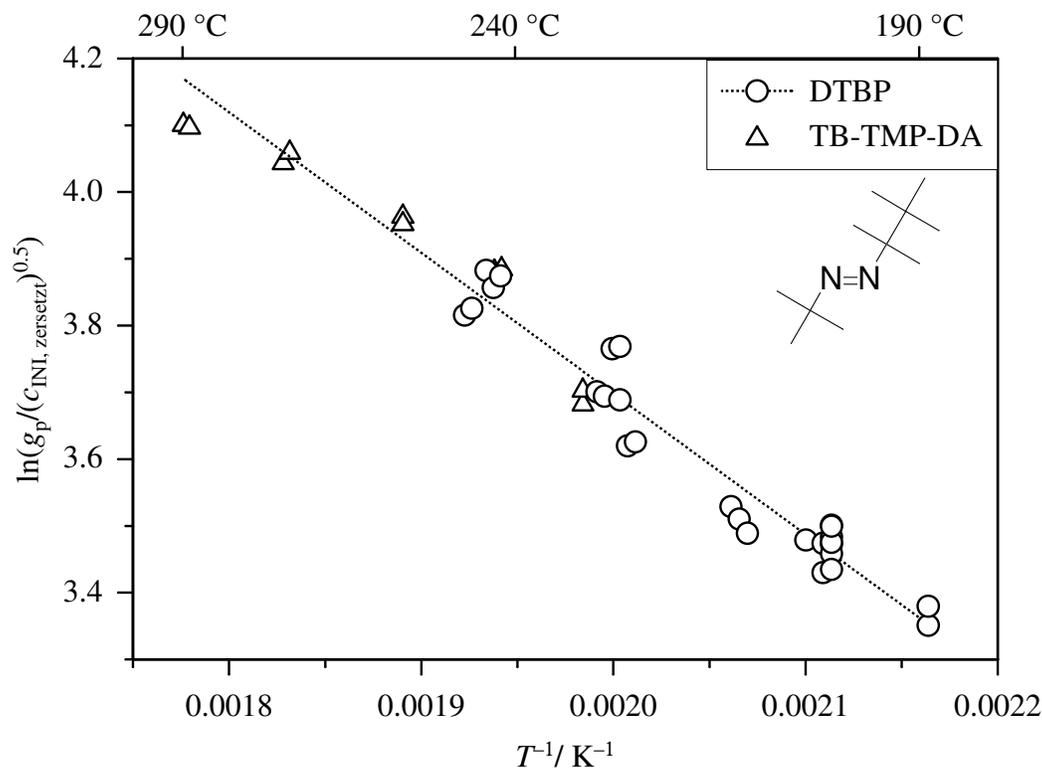


Abbildung 5.16: Auftragung des logarithmierten reduzierten Umsatzes für TB-TMP-DA und DTBP gegen die reziproke absolute Temperatur.

beiden Initiatoren innerhalb der Messgenauigkeit die gleiche Effektivität haben. Von allen Datenpunkt zu TB-TMP-DA hat der bei der höchsten Temperatur (290 °C) gemessene den größten Abstand zur DTBP-Ausgleichsgerade, was gleichbedeutend mit der geringsten Effektivität ist. Dies kann als ein Vorhandensein des nichtidealen Zustands im CSTR interpretiert werden. Die optimale Temperatur wird daher bei 273 °C angesetzt. Der Zerfallskoeffizient k_d von TB-TMP-DA bei dieser Temperatur wird mit 0.7 s^{-1} berechnet, was eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit der Korrelation $k_d(T_{\text{opt}}) = 0.5 \text{ s}^{-1}$ ist, wenn man bedenkt, dass die Zerfallsgeschwindigkeit nicht bekannt, sondern sowohl die Temperatur- als auch die Druckabhängigkeit von k_d nur abgeschätzt ist.

5.6.5 Initiierung mit Di-*tert*-Butyldiazen (DTB-DA)

Bisher wurde in dem in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Minitechnikum kein stabilerer Initiator als DTB-DA untersucht. Das Polymerisationsexperiment mit diesem Initiator wurde bei einer Initiatorkonzentration von $1.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ und einem Stoffmengenanteil des Propionaldehyds von $3.3 \cdot 10^{-3}$ im Temperaturbereich von 247 bis 280 °C durchgeführt (Abbildung 5.17). Bei dieser Messung von DTB-DA konnten nur bei drei Temperaturen Daten gemessen werden, da es bei der vierten Reaktionsbedingung kurz vor Erreichen der Stationarität bei 300 °C zu einer spontanen Ethen-Zersetzungsreaktion gekommen ist (siehe Kapitel 5.6.3). Die Messung wurde wegen des Risikos einer erneuten Zersetzung bei den Reaktionsbedingungen nicht wiederholt.

In Abbildung 5.18 ist der reduzierte Umsatz von DTB-DA im Vergleich zu DTBP gezeigt. In diesem Fall liegt keine Überlappung mit den Daten von DTBP vor, so

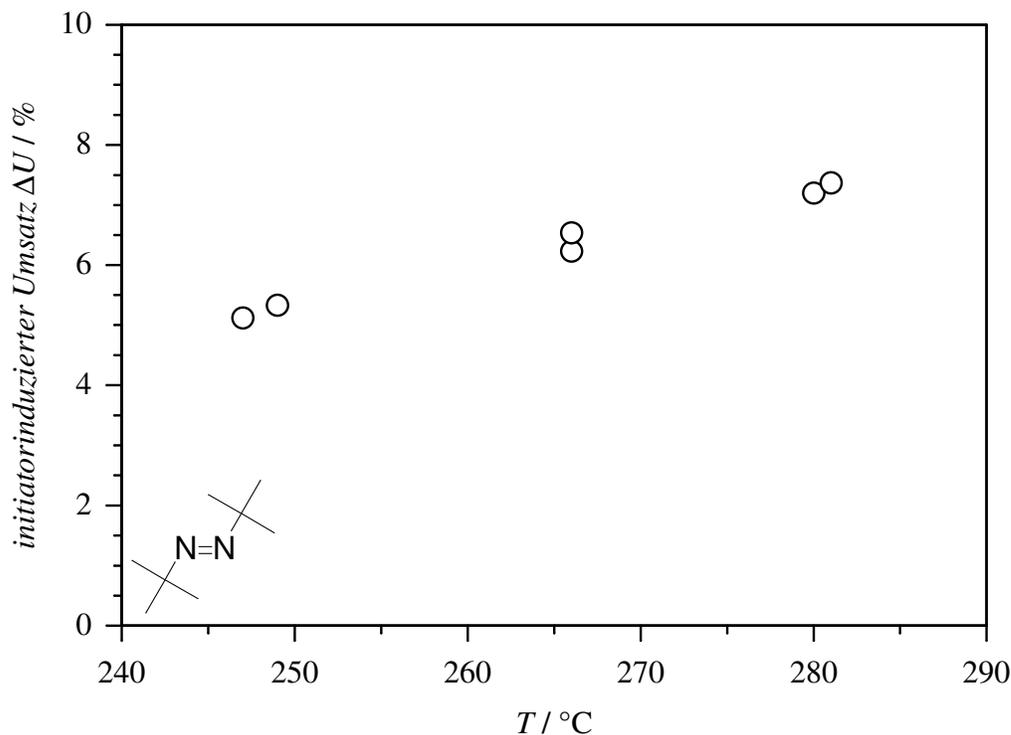


Abbildung 5.17: Initiatorinduzierter Umsatz-Temperatur-Profil einer mit DTB-DA initiierten Ethen-Homopolymerisation bei 2000 bar.

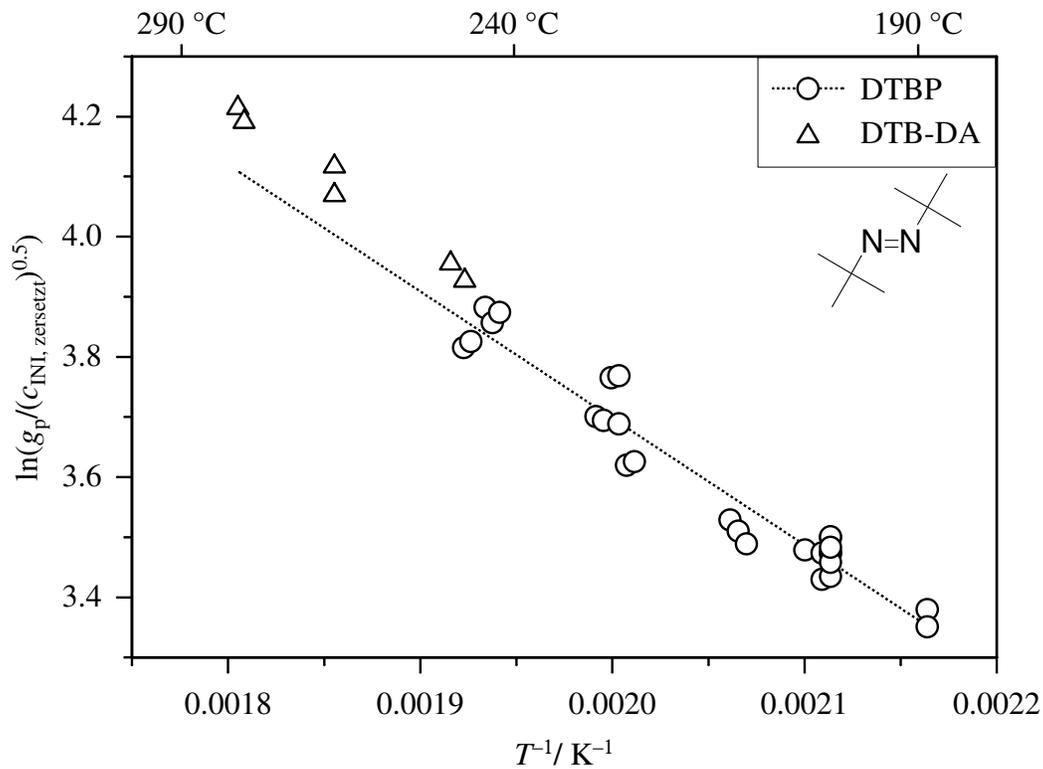


Abbildung 5.18: Auftragung des logarithmierten reduzierten Umsatzes für DTB-DA und DTBP gegen die reziproke absolute Temperatur.

dass man von einem im Vergleich zu den anderen Messungen etwas höheren Fehler in der Effektivität von DTB-DA auszugehen hat. In der Auftragung 5.18 fällt auf, dass die Daten für DTB-DA oberhalb der Ausgleichsgerade von DTBP liegen, wodurch man verleitet ist, auf eine höhere Effektivität zu schließen. Da man bei DTBP von einer Effektivität von eins ausgeht, würde dies zu physikalisch nicht sinnvollen Werten führen, da f definitionsgemäß nur Werte von null bis eins annehmen kann. Der Abstand der einzelnen Punkte zur Ausgleichsgerade scheint dabei leicht über die aus der Reproduzierbarkeit resultierenden Schwankungen hinauszugehen, was bedeuten würde, dass der Effekt signifikant wäre. Diese Problematik wird im folgenden Kapitel näher behandelt.

5.7 Diskussion

Diazene haben eine ähnliche Stabilität wie Dialkylperoxide oder sind -wie Di-*tert*-Butyldiazene- sogar stabiler. Bei einem Einsatz in der kommerziellen Ethen-Hochdruck-Polymerisation könnte DTB-DA den bereits durch Peroxide abgedeckten Temperaturbereich der Initiierung nach oben erweitern. Die Problematik einer spontanen Zersetzung von Ethen ist in industriellen Anlagen zwar auch gegeben, allerdings scheinen diese Reaktoren dafür weniger anfällig, denn sie werden mit Temperaturen deutlich oberhalb von 300 °C betrieben. Bei Erreichen dieser hohen Temperatur wäre eine vollständige Zersetzung des eventuell eingesetzten DTB-DA gewährleistet, so dass sich dieser Initiator trotz seiner Stabilität nicht mit der Zeit in einem kontinuierlichen Prozess zur Polyethylen-Herstellung anreichern könnte.

Aus den im vorangegangenen Kapitel 5.6 gezeigten Daten kann man entnehmen, dass es sich bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Diazenen um sehr effiziente Hochtemperatur-Initiatoren handelt. Dies überrascht, da - wie schon in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt- in organischen Lösungsmitteln bei 30 °C für DTB-DA eine relativ kleine Effektivität beobachtet wurde [46]. Im folgenden Kapitel wird daher versucht, diese scheinbar widersprüchlichen Beobachtungen zu erklären. Dazu werden zunächst Absolutwerte für die Effektivität der untersuchten Azoalkane angegeben.

5.7.1 Absolutwerte für die Initiatoreffektivität von Diazenen

Wie schon zu Beginn von Kapitel 5.6 beschrieben, ist für die über die analytische Gleichung 5.6 berechnete Effektivität ein Unsicherheit von mindestens 50 % zu erwarten. Die Methode zur Bestimmung der Effektivität relativ zu DTBP (Gleichung 5.11) sollte einen geringeren Fehler aufweisen. Allerdings existiert hierzu bisher keine quantitative Fehlerbetrachtung. Um die Verwendung relativ unsicherer DTBP-Daten als Referenzpunkt auszuschließen, muss vor der Angabe von Absolutwerten für f eine Fehlerrechnung durchgeführt werden.

Zur Berechnung des reduzierten Umsatzes werden der initiatorinduzierte Mono-

merumsatz, die Initiatorkonzentration sowie der Zerfallskoeffizient k_d des Initiators bei gegebener Reaktionstemperatur und gegebenem Druck verwendet. Der Monomerumsatz wird bei jeder Reaktionsbedingung mindestens zweimal gemessen. Innerhalb eines Messtages ist der daraus resultierende Fehler relativ gering. Die Reproduzierbarkeit lässt sich durch Wiederholung der Messung bestimmen. Die Initiierung mit DTBP wurde an insgesamt vier Messtagen untersucht. Durch die Streuung der an verschiedenen Messtagen bestimmten Monomer-Umsätze wird der daraus resultierende Fehler gut erfasst.

Der Fehler der Initiatorkonzentration ist durch die Verwendung einer Analysenwaage, eines Maßkolbens und durch sorgfältige Kalibrierung der Spindelpresse vernachlässigbar klein.

Zur Berechnung des Zerfallskoeffizienten k_d von DTBP werden von BUBACK und LENDLE [74] bestimmte Daten auf die jeweils vorliegenden Reaktionsbedingungen extrapoliert. Die Unsicherheit des Zerfallskoeffizienten aufgrund der Extrapolation wird auf 50% geschätzt. Es wird ein Fehler der Reaktionstemperatur von $\pm 1^\circ\text{C}$ angenommen. Die aus dem Fehler des Reaktionsdrucks von ± 20 bar resultierende Änderung in k_d und der anderen Geschwindigkeitskoeffizienten liegt deutlich unter 1% und kann daher gegenüber dem Fehler in der Temperatur vernachlässigt werden.

Für die schon in Kapitel 5.6 gezeigten logarithmierten reduzierten Ethen-Umsätze von DTBP sind in Abbildung 5.19 Fehlerbalken eingezeichnet, die die Unsicherheit der Reaktionstemperatur und des Zerfallskoeffizienten erfassen. Zu erkennen ist, dass diese beiden Größen bei hoher Temperatur nahezu keinen Einfluss auf die Lage der Punkte haben, bei tiefer Temperatur jedoch eine sehr große Unsicherheit im reduzierten Umsatz verursachen.

Diese Temperaturabhängigkeit der Fehlergröße wird durch die Unsicherheit in der Menge an zerfallenem Initiator verursacht. Bei der höchsten in Abbildung 5.19 gezeigten Temperatur ist dieser zu ca. 98% zerfallen, bei der tiefsten nur zu ca. 50%. Bei nahezu vollständigem Initiatorzerfall verursacht ein Fehler in k_d nur eine geringe Änderung, während bei nur geringem Zerfall des Initiators sich ein Fehler im Zerfallskoeffizienten in grober Näherung direkt proportional in der Berechnung der

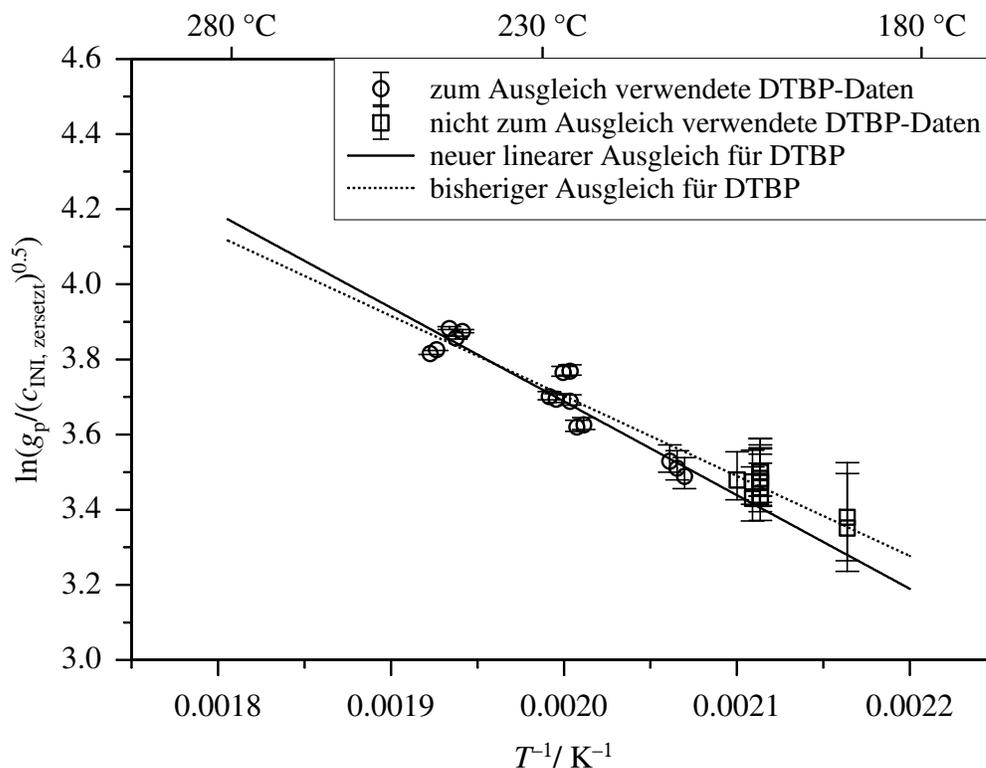


Abbildung 5.19: Einfluss von Unsicherheiten in der Temperatur und im Zerfallskoeffizient auf den logarithmierten reduzierten Umsatz (siehe Text).

Konzentration an zerfallenem Initiator niederschlägt.

Die zwischen 180 und 200 °C gemessenen Daten sind offensichtlich so unsicher, dass sie zur Erstellung einer Referenzgerade nicht verwendet werden sollten. Daher werden zur Bestimmung eines Absolutwertes für die Initiatoreffektivität der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Diazene und die DTBP-Daten genutzt, die durch kreisförmige Symbole in [Abbildung 5.19](#) gekennzeichnet sind.

Die als verlässlich anzusehenden Daten für DTBP, deren linearer Ausgleich und die Daten zu den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Diazene sind in [Abbildung 5.20](#) gezeigt. Zusätzlich wurden noch zwei parallele Geraden (gepunktet) durch die nach unten und oben am weitesten von der Ausgleichsgerade entfernten DTBP-Punkte gelegt, wodurch der Fehler der experimentellen Reproduzierbarkeit quantifiziert wird. Es ist zu erkennen, dass nahezu alle Daten der Diazene innerhalb dieses

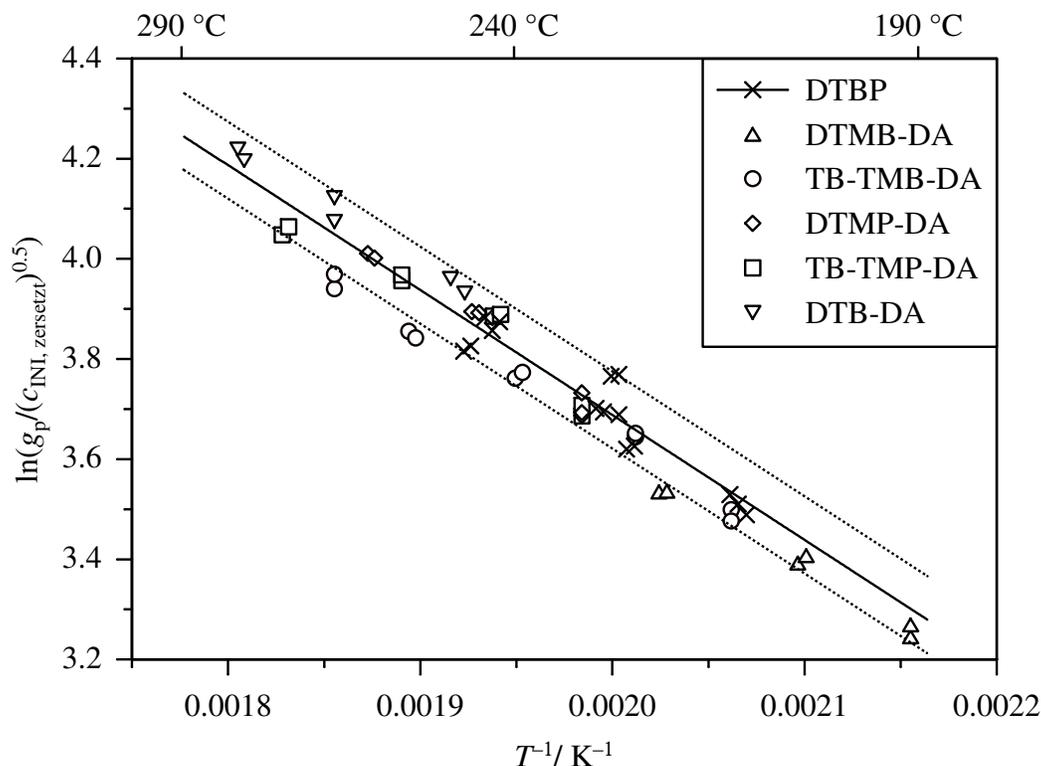


Abbildung 5.20: Bis zur optimalen Temperatur T_{opt} gemessene Daten für alle untersuchten Diazene und DTBP. Innerhalb der Streuung (gepunktete Line) sind die Effektivitäten gleich.

Bereichs der Reproduzierbarkeit von DTBP liegen. Dies bedeutet, dass die Initiatoreffektivität aller untersuchten Azoalkane innerhalb der Messgenauigkeit identisch mit der von DTBP ist. Die Absolutwerte für f sind in Tabelle 5.4 aufgelistet. Für die Initiatoren, deren Messbereich stark mit dem von DTBP überlappt, wurde ein Fehler in f von ± 0.1 angenommen, für die, bei denen die DTBP-Daten verstärkt extrapoliert werden müssen, ein Fehler von ± 0.15 .

In Abbildung 5.20 ist jedoch zu erkennen, dass die Punkte der Diazene bei hoher Temperatur gleichmäßig um die Ausgleichsgerade streuen, während bei tiefer Temperatur die Daten zu DTMB-DA durchweg unterhalb der Ausgleichsgerade liegen. Dies deutet darauf hin, dass DTMB-DA eine kleinere Initiatoreffektivität als 1 besitzt.

Initiator	Initiatoreffektivität f	Fehler in f	$\frac{T_{\text{opt}}}{\text{°C}}$	ϑ bei $k_d=0.5\text{ s}^{-1}$ °C
DTMB-DA	0.89	± 0.15	226 ± 6	224
TB-TMB-DA	0.89	± 0.15	265 ± 7	251
DTMP-DA	1.00	± 0.10	267 ± 7	260
TB-TMP-DA	0.98	± 0.10	273 ± 7	268
DTB-DA	1.10	± 0.15	≥ 281	282

Tabelle 5.4: Relativ zu DTBP bestimmte Initiatoreffektivität f der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Diazene und Fehler in f .

Die Korrelation zwischen dem Zerfallskoeffizienten und der optimalen Temperatur ist für TB-TMB-DA nicht innerhalb des Fehlers erfüllt (siehe Tabelle 5.4). Multipliziert man den nach Daten von TIMBERLAKE [49] berechneten Zerfallskoeffizienten mit einem Korrekturfaktor, so dass $k_d = 0.5\text{ s}^{-1}$ bei 265 °C ist, so erhält man leicht höhere Effektivitäten. Der erhöhten Unsicherheit in f aufgrund dieser Problematik wird durch die Angabe eines größeren Fehlers für f Rechnung getragen.

5.7.2 Modellierung der Effektivität

Die Initiatoreffektivität f ist mit der elementaren Kinetik im Lösungsmittelkäfig verknüpfbar. Dies soll zunächst am Beispiel von Di-*tert*-Butylperoxid verdeutlicht werden.

Wie bereits erwähnt, besitzt DTBP die Initiatoreffektivität eins. Betrachtet man ein Schema des Zerfallsmechanismus (Abbildung 5.21) von DTBP, wird dessen hohe Effektivität auch plausibel. Wie jedes organische Peroxid zerfällt auch dieser Initiator durch Bruch der O-O-Bindung. Die beiden dadurch entstehenden *tert*-Butoxyradikale sind zunächst in einem Lösungsmittelkäfig gefangen. Sie haben die Möglichkeit, durch Diffusion den Käfig zu verlassen, oder wieder zur Ausgangsverbindung zu rekombinieren. Die β -scission zu Aceton und einem Methylradikal ist so langsam [75], dass sie erst außerhalb des Käfigs stattfindet. Fände sie innerhalb des Käfigs statt, wäre ein Radikalverlust durch die Kombinationsreaktion

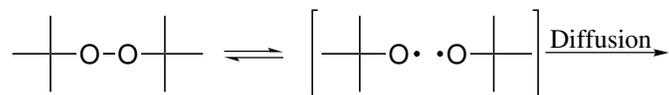


Abbildung 5.21: Zerfallsschema von Di-*tert*-Butylperoxid (DTBP). Innerhalb des Lösungsmittelkäfigs entstehen ausschließlich *tert*-Butoxyradikale, die nur zu DTBP rekombinieren oder aus dem Käfig (angedeutet durch eckige Klammern) diffundieren können. Daher ist kein Radikalverlust möglich.

$\text{CH}_3\cdot + (\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$ denkbar. Da dies jedoch nicht der Fall ist, gibt es nach diesem Zerfallsmechanismus keine Käfigreaktionen, die zu einem Verlust an Radikalen und damit zu einer Verringerung der Effektivität von DTBP führen können. Durch detaillierte Kenntnis der Geschwindigkeitskoeffizienten möglicher Folgereaktionen auf molekularer Ebene erhält man also Zugang zum Verständnis der makroskopisch messbaren Initiatoreffektivität.

Anders als bei DTBP findet beim Zerfall von Diazenen (siehe Kapitel 5.3) eine Folgereaktion innerhalb des Lösungsmittelkäfigs statt. Dabei wird Stickstoff nahezu instantan freigesetzt, so dass sich zwei tertiäre kohlenstoffzentrierte Radikale im Lösungsmittelkäfig befinden. Diese können den Käfig durch Diffusion verlassen, oder miteinander in einer Kombination zu einem Alkan oder in einer Disproportionierung zu einem Alkan und einem Alken reagieren. Diese beiden Käfigreaktionen

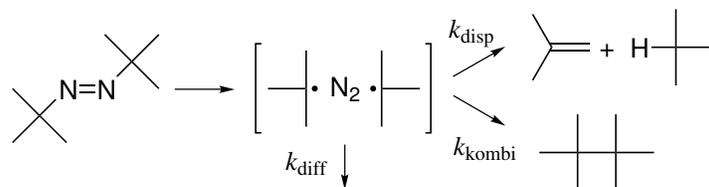


Abbildung 5.22: Zerfallsschema von Di-*tert*-Butyldiazenen (DTB-DA). Innerhalb des Lösungsmittelkäfigs entstehen zwei *tert*-Butylradikale, die kombinieren oder disproportionieren können. Dadurch ist Radikalverlust denkbar.

würden die Effektivität verringern. In Abbildung 5.22 wird dies mit DTB-DA stellvertretend für alle Diazene verdeutlicht. Offensichtlich reagieren die entstehenden kohlenstoffzentrierten Radikale unter den im Rahmen dieser Arbeit gegebenen Reaktionsbedingungen jedoch nicht oder nur in geringem Umfang miteinander, denn Diazene sind in der Ethen-Hochdruckpolymerisation ähnlich effektiv wie DTBP, wie Kapitel 5.7.1 zu entnehmen ist.

Um zu verstehen, warum die Initiatoreffektivität der Azoalkane so hoch ist, muss man wissen, wie lange die beiden entstandenen Radikale im Lösungsmittelkäfig gefangen sind und wie schnell die Terminierungsreaktion (Summe aus Kombination und Disproportionierung) von zwei tertiären kohlenstoffzentrierten Radikalen ist.

Zunächst soll versucht werden, den erstgenannten Prozess quantitativ zu beschreiben. Hierzu wird das Diffusionsmodell von EINSTEIN und SMOLUCHOWSKI gewählt. Es wird angenommen, dass ein Radikal durch einen Platzwechsel mit einem Lösungsmittelmolekül aus dem Käfig diffundiert. In Gleichung 5.15 ist k_{diff} dem Kehrwert der mittleren Zeit τ gleichgesetzt, welche ein Radikal benötigt, um die Strecke λ zurückzulegen. λ ist der Weg, den ein Teilchen zurücklegen muss, bis ein Lösungsmittelmolekül den Platz zwischen beiden Radikalen einnehmen kann, also der mittlere Durchmesser eines Lösungsmittelmoleküls. Es wird angenommen, dass das Solvens im Mittel eine kugelförmige Geometrie besitzt. Somit ist λ über die Dichte, die Molmasse des Lösungsmittels und die Formel zur Berechnung des Kugelvolumens zugänglich.

$$k_{\text{diff}} = \tau^{-1} = 2 \cdot D_{12} \cdot \lambda^{-2} \quad (5.15)$$

- mit: k_{diff} : unimolekularer Geschwindigkeitskoeffizient zur Beschreibung des Zerfalls vom Lösungsmittelkäfig
 τ : mittlere benötigte Zeit, um die Diffusionsstrecke λ zu überwinden
 D_{12} : Diffusionskoeffizient des Gelösten 1 im Lösungsmittel 2 in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
 λ : Diffusionsstrecke in cm

Der Diffusionskoeffizient der Radikale im verwendeten Lösungsmittel kann über die

Wilke-Chan-Gleichung [76] berechnet werden:

$$D_{12} = 7.4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{T \sqrt{\phi \cdot M_2}}{\eta_2 \cdot V_1^{0.6}} \quad (5.16)$$

- mit: T : Temperatur in K
 ϕ : Assoziationsparameter des Solvens. Für unpolare Substanzen 1
 M_2 : Molmasse des Lösungsmittels
 η_2 : Viskosität des Lösungsmittels in cP
 V_1 : Molares Volumen des Gelösten bei dessen Siedepunkt in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
 abgeschätzt durch die Inkrementmethode von LeBas:
 $H = 3.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $C = 14.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Die Viskosität des Lösungsmittels kann über die Steil-Thodos-Methode [76] berechnet werden, deren Formel wie folgt lautet:

$$\begin{aligned} [(\eta - \eta_0) \cdot \xi + 10^{-4}]^{0.25} &= 0.10230 + 0.023364 \cdot \rho_r + 0.058533 \cdot \rho_r^2 - \\ &0.040758 \cdot \rho_r^3 + 0.0093324 \cdot \rho_r^4 \end{aligned} \quad (5.17)$$

- mit: η : Viskosität in cP
 η_0 : Viskosität in cP bei geringem Druck und gleicher Temperatur
 $\eta_0 \cdot \xi = 34.0 \cdot 10^{-5} \cdot T_r^{0.94}$ für $T_r \leq 1.5$
 $\eta_0 \cdot \xi = 17.78 \cdot 10^{-5} \cdot (4.58 \cdot T_r - 1.67)^{\frac{5}{8}}$ für $T_r > 1.5$
 $T_r = \frac{T}{T_c}$, reduzierte Temperatur
 $\xi = \left(\frac{T_c}{K}\right)^{\frac{1}{6}} \cdot \left[\left(\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{P_c}{\text{atm}}\right)^{\frac{2}{3}}\right]^{-1}$
 $\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c}$, reduzierte Dichte

Da nach der oben vorgestellten Methode die Lebensdauer des Lösungsmittelkäfis berechnet werden kann, ist zum Verständnis der Effektivität nur noch die Kenntnis des Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung der beiden benachbarten Radikale notwendig.

Bedauerlicherweise existieren keine Daten zur Terminierung von Tetramethylpropyl- und Tetramethylbutylradikalen. Da es sich jedoch bei allen im Rahmen dieser Arbeit entstehenden Radikalen um tertiäre kohlenstoffzentrierte Radikale handelt,

sollten in erster Näherung für alle die gleichen Geschwindigkeitskoeffizienten gültig sein. Zur Reaktion von zwei *tert*-Butylradikalen in der Gasphase finden sich in der Literatur unter anderem Arbeiten von PARKES und QUINN [77, 78], CHOO et al. [79], sowie ARTHUR [80]. In letzterer wird unter Berücksichtigung der oben genannten Arbeiten eine Gleichung zur Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung angegeben:

$$\frac{k_t}{\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}} = k_{\text{kombi}} + k_{\text{disp}} = 5.36 \cdot 10^9 \cdot \left(\frac{T}{300} \right)^{-1.73} \quad (5.18)$$

Aus Gleichung 5.18 ist zu entnehmen, dass der Geschwindigkeitskoeffizient für die Terminierungsreaktion von zwei *tert*-Butylradikalen mit steigender Temperatur sinkt. Diese Beobachtung wird in mehreren Arbeiten beschrieben [78, 80, 81].

In der Literatur finden sich auch in Lösung gemessene Daten [82–84], jedoch ist bei diesen Koeffizienten immer der Einfluss des Lösungsmittels im Geschwindigkeitskoeffizienten enthalten. Da bei der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Modellierung der Einfluss des Lösungsmittels durch die Lebensdauer des Lösungsmittelkäfigs erfasst wird, erscheint die Verwendung von in der Gasphase gemessenen Daten sinnvoller. Ein eventueller Einfluss des Lösungsmittelkäfigs auf die Barrierehöhe der ablaufenden Reaktionen wird hierdurch jedoch vernachlässigt.

Bei der Terminierungsreaktion handelt es sich um eine bimolekulare Reaktion. Folglich beschreibt der zugehörige Geschwindigkeitskoeffizient, wie schnell ein *tert*-Butylradikal mit einem beliebigen *tert*-Butylradikal reagiert. Bei einer Terminierung im Lösungsmittelkäfig sind die reagierenden Teilchen nicht beliebig, sondern auf ein bestimmtes Paar festgelegt. Die Reaktion zwischen einem Radikal aus dem Käfig A mit einem aus dem Käfig B darf nicht in die Modellierung der Initiatoreffektivität eingehen. Entscheidend ist, ob das Radikalpaar *eines* Lösungsmittelkäfigs miteinander reagiert oder nicht. Daher werden für die folgende Modellierung nicht mehr die zwei Radikale als reagierende Teilchen betrachtet, sondern ein Radikalpaar bzw. der zugehörige Lösungsmittelkäfig. Aufgrund dieser neuen Betrachtungsweise muss der *bimolekulare* Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung zweier Radikale in einen *unimolekularen* Koeffizienten für die Terminierung eines Radikalpaares im Lösungs-

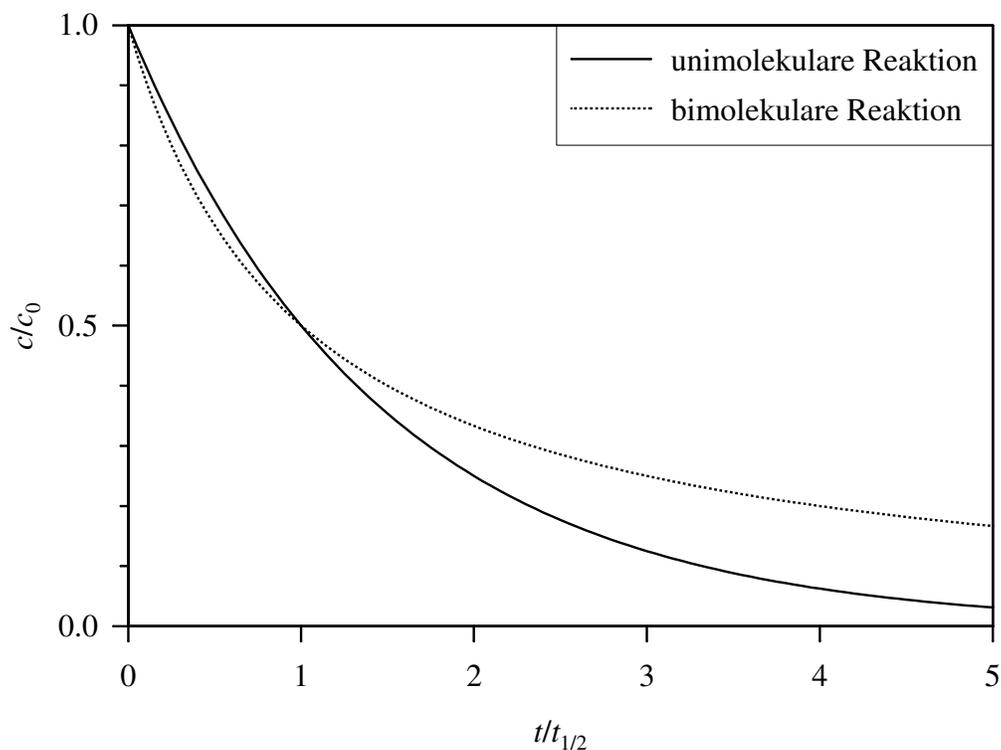


Abbildung 5.23: Zeitliche Änderung der Reaktandenkonzentration bei einer bimolekularen und unimolekularen Reaktion. Die Geschwindigkeitskoeffizienten wurden so gewählt, dass die Halbwertszeiten der beiden Reaktionen gleich sind.

mittelkäfigs transformiert werden. Da die Konzentration der Reaktanden bei einer unimolekularen Reaktion zeitlich anders verläuft als bei einer bimolekularen Reaktion (siehe Abbildung 5.23), lassen sich die beiden Kurven nie zu jedem Zeitpunkt in Übereinstimmung bringen. Bei der Transformation des Geschwindigkeitskoeffizienten sollte darauf geachtet werden, dass die Konzentrationsverläufe einer unimolekularen und bimolekularen Reaktion in der für die Käfigprozesse relevanten Zeitskala gut übereinstimmen. Bei einer Initiatoreffektivität von $f = 0.5$ ist die Halbwertszeit des diffusiven Käfigzerfalls gleich der Halbwertszeit der Terminierungsreaktion des Radikalpaares im Lösungsmittelkäfig. Bei höheren Initiatoreffektivitäten ist die diffusive Trennung schneller, sprich die Halbwertszeit kürzer als die für die Terminierungsreaktion. Da sich die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Initiatoreffektivitäten zwischen 0.5 (Lösungsmittel, 30 °C) und 1 (Ethen, 240 bis 300 °C) bewegen,

sollten die uni- und bimolekularen Konzentrationsverläufe nach Möglichkeit auf der Zeitskala bis zu einer Halbwertszeit gut übereinstimmen. Bei den in Abbildung 5.23 dargestellten Konzentrationsverläufen ist dies der Fall. Sie wurden in der Art berechnet, dass die bimolekulare Halbwertszeit identisch mit der unimolekularen Halbwertszeit ist. Diese Methode wird im Rahmen dieser Arbeit benutzt, um den bimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung zweier Radikale in einen unimolekularen für die Terminierung eines Radikalpaares zu transformieren.

Die Halbwertszeiten einer unimolekularen Reaktion und einer bimolekularen Reaktion berechnen sich nach folgenden Formeln:

$$t_{\frac{1}{2},uni} = \frac{\ln 2}{k_{uni}} \quad (5.19)$$

$$t_{\frac{1}{2},bi} = \frac{1}{k_{bi} \cdot c_0} \quad (5.20)$$

Durch Gleichsetzen erhält man:

$$\begin{aligned} k_{uni} &= \ln 2 \cdot k_{bi} \cdot c_0 \\ k_{t,Käfig} &= \ln 2 \cdot k_t \cdot c_0 \end{aligned} \quad (5.21)$$

Die Anfangskonzentration c_0 der *tert*-Butylradikale muss bekannt sein, um den gewünschten unimolekulare Geschwindigkeitskoeffizienten über Gleichung 5.21 zu erhalten. Dabei muss c_0 abgeschätzt werden.

Man geht davon aus, dass die Dichte eines Stoffes im Lösungsmittelkäfig gleich der makroskopischen Dichte dieses Stoffes ist. Die Dichte von *tert*-Butylradikalen sollte nahezu identisch mit der von *iso*-Butan sein. Leider gibt es hierfür keine Dichtedaten unter den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Reaktionsbedingungen. Sie können aber abgeschätzt werden. Bei 2000 bar und bei Temperaturen zwischen 200 und 300°C besitzt Ethen eine Dichte von 0.50 bis 0.45 g cm⁻³, *n*-Heptan eine von 0.71 bis 0.68 g cm⁻³. Für *tert*-Butylradikale kann man in guter Näherung eine zwischen Ethen und *n*-Heptan liegende Dichte von ca. 0.6 g cm⁻³ annehmen. Dies entspricht einer Konzentration an *tert*-Butylradikalen von ca. 10 mol L⁻¹ im Lösungsmittelkäfig.

Nach dem oben beschriebenen Verfahren lässt sich also sowohl die Lebensdauer als auch die Terminierungsreaktion des Radikalpaares im Lösungsmittelkäfig mit

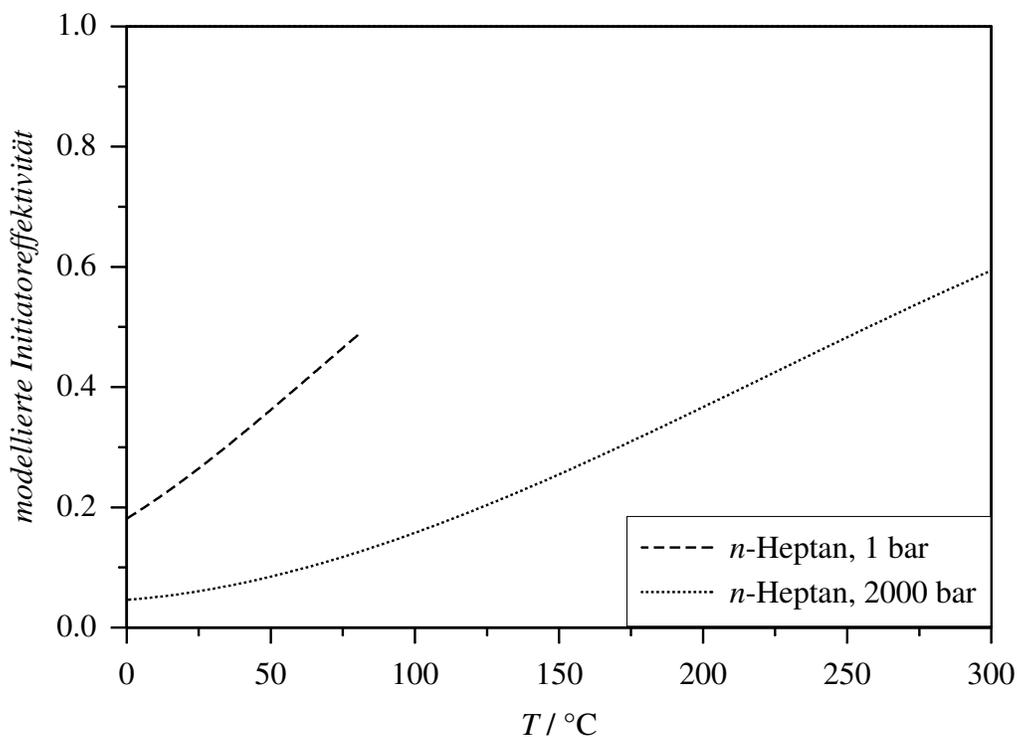


Abbildung 5.24: Mit Gleichung 5.22 modellierte Initiatoreffektivität in *n*-Heptan mit unkalibrierten Koeffizienten.

Hilfe der unimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten k_{diff} und $k_{t,\text{Käfig}}$ beschreiben. Zur Modellierung kann man den Ansatz einer Parallelreaktion wählen, denn das Radikalpaar muss entweder terminieren oder sich diffusiv trennen. Die Initiatoreffektivität f entspricht nun genau dem diffusiven Anteil dieser beiden Wege. Demnach lässt sich f durch die folgende Formel beschreiben:

$$f = \frac{k_{\text{diff}}}{k_{\text{diff}} + k_{t,\text{Käfig}}} \quad (5.22)$$

Die Stärken eines solchen Modells, in das -wie in diesem Fall- viele Näherungen und Abschätzungen eingeflossen sind, liegen primär in der korrekten Vorhersage von Tendenzen. Die Berechnung eines der Realität entsprechenden Absolutwertes für f ist dagegen nicht gewährleistet. In Abbildung 5.24 ist die Temperaturabhängigkeit der mit Gleichung 5.22 modellierten Initiatoreffektivität von DTB-DA in *n*-Heptan gezeigt. Die Effektivität steigt mit der Temperatur, da bei Temperaturerhöhung die Viskosität und damit die Lebensdauer des Käfigs sinkt. Druckerhöhung dagegen

lässt die Viskosität steigen und bewirkt somit ein Absinken von f . Neben der Reduktion der Viskosität ist auch die Verringerung der Terminierungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur (siehe Gleichung 5.18) für die starke Änderung in f verantwortlich. Die Tendenzen werden durch das kinetische Modell richtig wiedergegeben (Abbildung 5.24).

Nun soll die Qualität der modellierten Absolutwerte geprüft werden. HINRICHS [38] hat für zahlreiche organische Peroxide beobachtet, dass die in der Ethen-Hochdruckpolymerisation bestimmte Initiatoreffektivität gut mit der im n -Heptan bei gleichen Reaktionsbedingungen gemessenen übereinstimmt. n -Heptan scheint demnach eine geeignete Modells substanz für eine Ethen-Polyethylen-Mischung zu sein. Demnach sollte die modellierte Effektivität in n -Heptan zwischen 200 und 300 °C bei 2000 bar der in der Ethen-Hochdruckpolymerisation gemessenen entsprechen. In Abbildung 5.24 ist zu erkennen, dass nach dem Modell unter diesen Reaktionsbedingungen eine Effektivität von ca. 0.3 bis 0.6 zu erwarten ist, was deutlich unterhalb der experimentell beobachteten Werte (0.9 bis 1) liegt.

TANNER und RAHIMI [46] bestimmten die Initiatoreffektivität von photoinduziert zerfallenem DTB-DA in n -Heptan bei 30 °C mit Hilfe eines Radikalfängers und anschließender gaschromatographischer Analyse zu $f = 0.53$. Für diese Reaktionsbedingungen wird mit dem hier beschriebenen Modell über Gleichung 5.22 ein Wert von $f = 0.28$ erhalten, was wiederum unterhalb des experimentell bestimmten Wertes liegt.

Es besteht jedoch die Möglichkeit, das Modell mit Hilfe des Messwertes von TANNER und RAHIMI zu kalibrieren. Mit dem kalibrierten Modell berechnete Werte sollten verlässlich sein. Man erhält über Gleichung 5.22 den experimentellen Wert für f , wenn der Quotient der beiden Kalibrierungsfaktoren 3 ist (Faktor für k_{diff} im Zähler, Faktor für $k_{\text{t,Käfig}}$ im Nenner). Demnach gäbe es unendlich viele Kalibrierungen, mit denen eine Modellierung der von TANNER und RAHIMI bestimmten Effektivität gelingt. Derzeit ist nicht bekannt, welche Kombination an Kalibrierungsfaktoren korrekte Daten für k_{diff} und $k_{\text{t,Käfig}}$ ergibt. Da die Formel zur Berechnung von k_{diff} mit zahlreichen experimentellen Daten überprüft wurde [76], scheint der Koeffizient

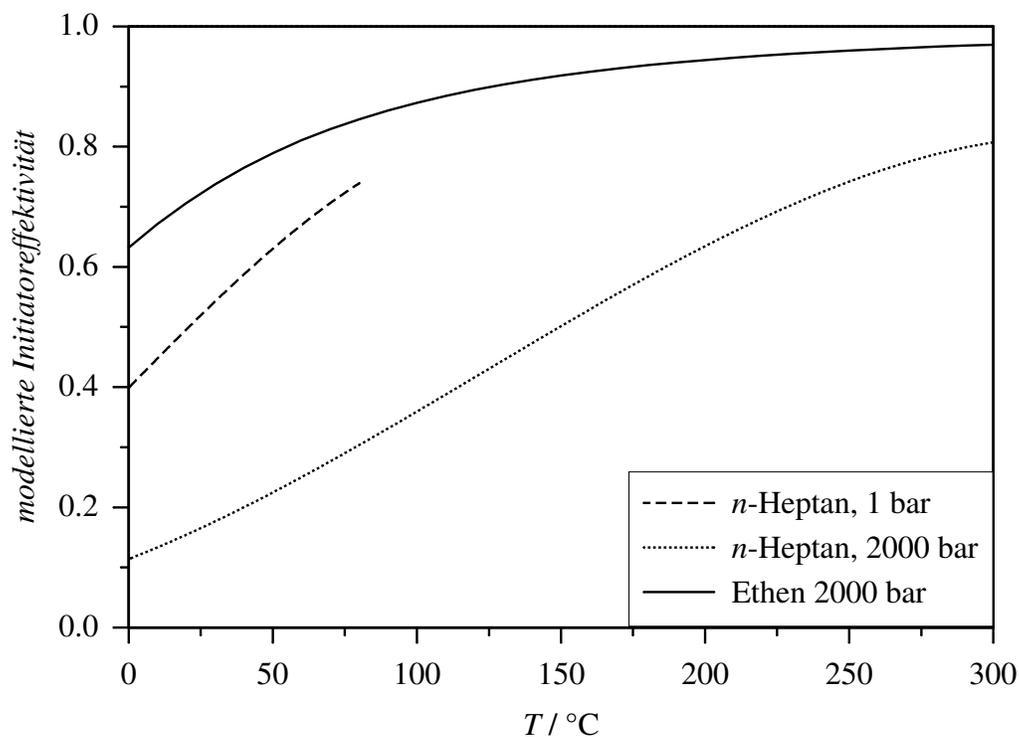


Abbildung 5.25: Mit Gleichung 5.22 modellierte Initiatoreffektivität in *n*-Heptan und Ethen mit kalibrierten Koeffizienten.

für die Diffusion verlässlicher als $k_{t,Käfig}$, weil dabei Werte aus der Gasphase für ein System in Lösung übertragen werden und beispielsweise energetische Einflüsse des Lösungsmittelkäfigs bisher nicht berücksichtigt worden sind. Die Kalibrierung erfolgt daher nur über $k_{t,Käfig}$ durch Multiplikation mit dem Faktor $\frac{1}{3}$. Wird das Modell auf andere Lösungsmittel übertragen, kann der Geschwindigkeitskoeffizient k_{diff} direkt aus Gleichung 5.15 entnommen werden.

In Abbildung 5.25 ist die berechnete Initiatoreffektivität nach der Kalibrierung des Modells dargestellt. Die der Abbildung 5.25 zugrunde liegenden Geschwindigkeitskoeffizienten sind in Tabelle 5.5 angegeben. Bei Umgebungsdruck und 30°C in *n*-Heptan erhält man erwartungsgemäß den von TANNER und RAHIMI bestimmten Wert, da dieser zur Kalibrierung verwendet worden ist.

Die kalibrierten Werte für f in *n*-Heptan bei 2000 bar sind um ca. 0.2 höher als die nicht kalibrierten Werte, wobei die Temperaturabhängigkeit ähnlich ausgeprägt ist wie bei der Verwendung der nicht kalibrierten Koeffizienten. Jedoch sind die für

ϑ °C	$\frac{1}{3} \cdot \frac{k_{t,Käfig}}{s^{-1}}$ Gleichung 5.18	$\frac{k_{diff}}{s^{-1}}$ Ethen, 2000 bar	$\frac{k_{diff}}{s^{-1}}$ <i>n</i> -Heptan, 2000 bar	$\frac{k_{diff}}{s^{-1}}$ <i>n</i> -Heptan, 1 bar
0	$1.46 \cdot 10^{10}$	$2.50 \cdot 10^{10}$	$2.80 \cdot 10^{09}$	$9.66 \cdot 10^{09}$
10	$1.37 \cdot 10^{10}$	$2.79 \cdot 10^{10}$	$3.09 \cdot 10^{09}$	$1.11 \cdot 10^{10}$
20	$1.29 \cdot 10^{10}$	$3.10 \cdot 10^{10}$	$3.40 \cdot 10^{09}$	$1.27 \cdot 10^{10}$
30	$1.22 \cdot 10^{10}$	$3.41 \cdot 10^{10}$	$3.74 \cdot 10^{09}$	$1.44 \cdot 10^{10}$
40	$1.15 \cdot 10^{10}$	$3.74 \cdot 10^{10}$	$4.10 \cdot 10^{09}$	$1.64 \cdot 10^{10}$
50	$1.09 \cdot 10^{10}$	$4.08 \cdot 10^{10}$	$4.49 \cdot 10^{09}$	$1.85 \cdot 10^{10}$
60	$1.03 \cdot 10^{10}$	$4.42 \cdot 10^{10}$	$4.90 \cdot 10^{09}$	$2.09 \cdot 10^{10}$
70	$9.82 \cdot 10^{09}$	$4.77 \cdot 10^{10}$	$5.35 \cdot 10^{09}$	$2.36 \cdot 10^{10}$
80	$9.34 \cdot 10^{09}$	$5.13 \cdot 10^{10}$	$5.82 \cdot 10^{09}$	$2.65 \cdot 10^{10}$
90	$8.90 \cdot 10^{09}$	$5.49 \cdot 10^{10}$	$6.32 \cdot 10^{09}$	
100	$8.49 \cdot 10^{09}$	$5.86 \cdot 10^{10}$	$6.85 \cdot 10^{09}$	
110	$8.11 \cdot 10^{09}$	$6.22 \cdot 10^{10}$	$7.42 \cdot 10^{09}$	
120	$7.76 \cdot 10^{09}$	$6.59 \cdot 10^{10}$	$8.02 \cdot 10^{09}$	
130	$7.43 \cdot 10^{09}$	$6.96 \cdot 10^{10}$	$8.65 \cdot 10^{09}$	
140	$7.12 \cdot 10^{09}$	$7.34 \cdot 10^{10}$	$9.32 \cdot 10^{09}$	
150	$6.83 \cdot 10^{09}$	$7.71 \cdot 10^{10}$	$1.00 \cdot 10^{10}$	
160	$6.56 \cdot 10^{09}$	$8.08 \cdot 10^{10}$	$1.08 \cdot 10^{10}$	
170	$6.31 \cdot 10^{09}$	$8.45 \cdot 10^{10}$	$1.16 \cdot 10^{10}$	
180	$6.07 \cdot 10^{09}$	$8.82 \cdot 10^{10}$	$1.24 \cdot 10^{10}$	
190	$5.84 \cdot 10^{09}$	$9.19 \cdot 10^{10}$	$1.32 \cdot 10^{10}$	
200	$5.63 \cdot 10^{09}$	$9.56 \cdot 10^{10}$	$1.41 \cdot 10^{10}$	
210	$5.43 \cdot 10^{09}$	$9.92 \cdot 10^{10}$	$1.51 \cdot 10^{10}$	
220	$5.24 \cdot 10^{09}$	$1.03 \cdot 10^{11}$	$1.61 \cdot 10^{10}$	
230	$5.06 \cdot 10^{09}$	$1.06 \cdot 10^{11}$	$1.71 \cdot 10^{10}$	
240	$4.89 \cdot 10^{09}$	$1.10 \cdot 10^{11}$	$1.81 \cdot 10^{10}$	
250	$4.73 \cdot 10^{09}$	$1.14 \cdot 10^{11}$	$1.92 \cdot 10^{10}$	
260	$4.58 \cdot 10^{09}$	$1.17 \cdot 10^{11}$	$2.04 \cdot 10^{10}$	
270	$4.43 \cdot 10^{09}$	$1.21 \cdot 10^{11}$	$2.16 \cdot 10^{10}$	
280	$4.30 \cdot 10^{09}$	$1.24 \cdot 10^{11}$	$2.28 \cdot 10^{10}$	
290	$4.17 \cdot 10^{09}$	$1.27 \cdot 10^{11}$	$2.41 \cdot 10^{10}$	
300	$4.04 \cdot 10^{09}$	$1.31 \cdot 10^{11}$	$2.54 \cdot 10^{10}$	

Tabelle 5.5: Übersicht der Abbildung 5.25 zugrunde liegenden Geschwindigkeitskoeffizienten für *tert*-Butylradikale. Der Geschwindigkeitskoeffizient $k_{t,Käfig}$ wurde kalibriert (siehe Text).

n-Heptan berechneten Werte trotz Kalibrierung noch merklich tiefer als die in Ethen gemessenen Initiatoreffektivitäten der Diazene. Auch die Tendenz bei Temperaturänderung wird durch das Modell nicht korrekt wiedergegeben. Die Effektivität aller untersuchten Diazene steigt von 0.9 ± 0.1 bei 200°C auf 1 oberhalb von 240°C .

Für die Effektivität der Diazene in reinem Ethen erhält man bereits bei Zimmertemperatur eine Effektivität von 0.7. Wie im Falle des *n*-Heptans steigt auch hier aus den bereits erwähnten Gründen die Effektivität mit der Temperatur an. Die Effektivität überschreitet bereits bei ca. 140°C den Wert 0.9 und wächst noch bis 300°C langsam auf $f = 0.97$. Dies ist in exzellenter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Initiatoreffektivitäten, widerspricht jedoch Ergebnissen von HINRICHS [38], der beobachtete, dass die Initiatoreffektivität von verschiedenen organischen Peroxiden in der Ethen-Hochdruckpolymerisation sehr gut mit der in *n*-Heptan gemessenen übereinstimmt, wenn Reaktionstemperatur und -druck ähnlich sind. Es ist jedoch zu betonen, dass HINRICHS auf Messwerte in sowohl *n*-Heptan als auch in der Ethen-Hochdruckpolymerisation zurückgreifen konnte, während im Rahmen dieser Arbeit die Effektivität in *n*-Heptan nur modelliert ist. Um auszuschließen, dass die Diskrepanz zwischen gemessener und modellierter Effektivität auf eine mangelnde Qualität des Modells zurückzuführen ist, wäre ein Test des Modells mit in verschiedenen Lösungsmitteln gemessenen Initiatoreffektivitäten hilfreich.

TANNER und RAHIMI [46] bestimmten die Initiatoreffektivität von DTB-DA auch in anderen Lösungsmitteln als *n*-Heptan. Deren Ergebnisse und die über das kalibrierte Modell berechneten Initiatoreffektivitäten sind in Tabelle 5.6 aufgeführt. Es fällt auf, dass die modellierten Werte meist sehr gut mit den von TANNER und RAHIMI gemessenen übereinstimmen. Einzig bei Tetradecan und Diphenylether mit Viskositäten deutlich über 1 cP werden um ca. 0.1 zu kleine Effektivitäten vorhergesagt. Die Viskosität von *n*-Heptan bei 2000 bar und 200°C liegt jedoch deutlich unterhalb von 1 cP, so dass man von einer korrekten Beschreibung der Diffusion durch das Modell für dieses System ausgehen kann.

Ein weiterer Grund für die Abweichung der modellierten Initiatoreffektivität

Lösungsmittel	$\frac{\eta}{\text{cP}}$	f_{gemessen} [46]	$f_{\text{modelliert}}$
<i>n</i> -Heptan	0.384	0.53	0.54
Benzol	0.587	0.44	0.46
Chlorbenzol	0.713	0.41	0.43
Benzonitril	1.13	0.32	0.32
Tetradecan	1.81	0.30	0.18
Diphenylether	3.07	0.21	0.14

Tabelle 5.6: Vergleich von experimentell bestimmter und modellierter Initiatoreffektivität von DTB-DA bei 30°C.

von der gemessenen könnte die Verwendung von unzutreffenden Daten zur Kalibrierung sein. Daher sollen im Folgenden die Qualität der Effektivitätsbestimmung von TANNER und RAHIMI [46] bewertet werden. Die Autoren gehen davon aus, dass jedes *tert*-Butylradikal, welches aus dem Lösungsmittelkäfig entkommt, dem verwendeten Radikalfänger Thiophenol das an den Schwefel gebundene Wasserstoffatom entreißt und somit *iso*-Butan bildet. Reagieren die beiden *tert*-Butylradikale miteinander, so wird entweder in einer Disproportionierung *iso*-Butan und *iso*-Buten oder durch Kombination 2,2,3,3-Tetramethylbutan gebildet. *iso*-Buten und 2,2,3,3-Tetramethylbutan werden also nur innerhalb des Lösungsmittelkäfigs gebildet. Die Summe der relativen Ausbeute dieser beiden Produkte ergibt die Käfigausbeute. Durch Subtraktion der Käfigausbeute von eins erhält man die Initiatoreffektivität. TANNER und RAHIMI werteten jedoch auch noch *iso*-Butylphenylthioether als Käfigprodukt. Die Bildung dieser Substanz wird von den Autoren nicht erklärt, scheint sich jedoch durch Addition von Thiophenol an *iso*-Buten zu vollziehen. Daher erscheint die Wertung von *iso*-Butylphenylether als Käfigprodukt gerechtfertigt. Dies wird durch die Tatsache gestützt, dass das bei dieser Auswertung erhaltene Verhältnis von Disproportionierung zu Kombination sehr gut mit Daten von FISCHER und SCHUH [84] übereinstimmt. Die Daten von TANNER und RAHIMI können demnach als verlässlich angesehen werden, so dass diese nicht als Ursache für den Unterschied zwischen der in Ethen gemessenen und für *n*-Heptan modellierten Effektivität in Frage kommen.

Die beobachtete Unstimmigkeit der modellierten Effektivitäten könnte auch durch die unterschiedliche Methode zur Herstellung der *tert*-Butylradikale verursacht werden. Der Zerfall der Initiatoren in der Ethen-Hochdruckpolymerisation erfolgte thermisch induziert, TANNER und RAHIMI erhielten die Radikale durch photochemische Zersetzung von DTB-DA. Hierdurch können Radikalpaare mit unterschiedlicher Multiplizität erhalten werden, je nachdem über welches Potential der Zerfall nach der photochemischen Anregung erfolgt. Die Terminierung von Radikalen ist spinabhängig, wie durch Studien zum Käfigeinfluss belegt wird [85]. FISCHER und SCHUH [83] nehmen an, dass *tert*-Butylradikale nur terminieren, wenn das Radikalpaar im Käfig eine Multiplizität von $S = 1$ hat. Nach dem thermisch-induzierten Zerfall liegen das Radikalpaar in der reaktiven Singulett Konfiguration vor. Für eine Bewertung dieser Problematik muss daher der Mechanismus des photochemischen Zerfalls bekannt sein. Wie schon in Kapitel 5.3 beschrieben, reagieren *trans*-Diazene photoinduziert zu *cis*-Diazenen, die um Größenordnungen instabiler sind und somit thermisch zerfallen [12,46]. Somit liegen nach dem photochemischen Zerfall die *tert*-Butylradikale in der gleichen Konfiguration wie nach der thermisch-induzierten Zersetzung vor. Der Spin der Elektronen spielt daher bei dem vorliegenden Problem keine Rolle.

Bisher wurde gezeigt, dass sowohl das Modell als auch die zur Kalibrierung genutzten Daten verlässlich sind. Allerdings sind diese bei 30°C gemessen, während die in Ethen bestimmten Daten für Temperaturen oberhalb von 190°C bestimmt worden sind. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass trotz der Kalibrierung des Modells ein Fehler durch die enorme Extrapolation entsteht, wenn die Temperaturabhängigkeit eines der beiden kinetischen Koeffizienten k_{diff} und $k_{\text{t,Käfig}}$ nicht genau genug bekannt ist. Im Folgenden werden daher mögliche Ungenauigkeiten dieser beiden kinetischen Koeffizienten diskutiert.

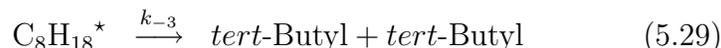
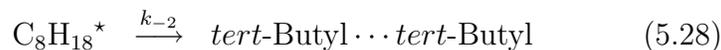
Zur Berechnung von k_{diff} wird die Viskosität des Lösungsmittels sowie die Diffusionsstrecke λ über ein Modell abgeschätzt. Wird durch eine unzutreffende Modellannahme die Temperaturabhängigkeit einer dieser beiden Größen nicht richtig beschrieben, so könnte die Abweichung der modellierten Effektivität von der gemess-

senen bei hoher Temperatur bei gleichzeitiger Übereinstimmung der modellierten und gemessenen Effektivitäten bei 30°C erklärt werden. Ausgehend von dem bei 30°C kalibrierten Modell müsste die Viskosität bei 200°C zusätzlich um einen Faktor 3 kleiner sein als über Gleichung 5.17 berechnet, um eine Initiatoreffektivität von $f = 0.9$ in *n*-Heptan vorherzusagen. Nach Angaben von REID und SHERWOOD [76] liegen die Abweichungen der über Gleichung 5.17 berechneten Viskositäten η von den gemessenen unter 15%, womit ein Fehler in η nicht für die bei hoher Temperatur unterschätzten Initiatoreffektivitäten verantwortlich sein dürfte. Desweiteren wird im vorliegenden Modell angenommen, dass das Lösungsmittel eine kugelförmige Konformation besitzt. Die Diffusionsstrecke λ entspricht dem Durchmesser dieser Kugel. Nun ist denkbar, dass sich die mittlere Konformation des Lösungsmittels bei einer Temperaturerhöhung von 30 auf 200°C ändert. Geht man davon aus, dass bei erhöhter Temperatur die Moleküle aufgrund der erhöhten kinetischen Energie eher schlauchförmig vorliegen, könnte sich λ verringern. Unter Verwendung der über Gleichung 5.17 berechneten Viskosität würde bei einer Verringerung von λ von ca. 7.5 Å auf 4.2 Å in *n*-Heptan bei 200 bis 300°C eine Initiatoreffektivität über 0.9 bis 0.95 berechnet werden. Die dazu notwendige Verringerung von λ auf ca. 60% des ursprünglichen Wertes erscheint nicht dramatisch. Bedenkt man jedoch, dass in Ethen bei 2000 bar und 200°C der Wert für $\lambda = 5.6$ Å beträgt und damit größer als der angepasste Wert für *n*-Heptan ist, dann wird deutlich, dass auch ein Fehler in der Diffusionsstrecke nicht die Ursache für die Abweichung in der Initiatoreffektivität sein kann. Denn es ist unrealistisch, dass die Diffusionsstrecke λ für das größere Molekül *n*-Heptan kleiner ist als für das kleinere Ethenmolekül. Zusammen mit den vorangegangenen Überlegungen zur Temperaturabhängigkeit der Viskosität lässt sich somit sagen, dass mögliche Fehler bei der Bestimmung von k_{diff} nicht ausreichen, um für die im Modell zu klein bestimmte Effektivität verantwortlich zu sein.

Für $k_{t,\text{Käfig}}$ werden Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierungsreaktion in der Gasphase verwendet. Wie schon erwähnt, sinkt in der Gasphase die Reaktionsgeschwindigkeit der Terminierung mit steigender Temperatur [78, 80, 81] (siehe

Gleichung 5.18). In einer Arrhenius-Auftragung bestimmt man aus den über Gleichung 5.18 berechneten Koeffizienten eine Aktivierungsenergie von -5 kJ mol^{-1} . Soll nun aus dem bei tiefer Temperatur kalibrierten kinetischen Modell die in *n*-Heptan bei 2000 bar erhaltene Initiatoreffektivität mit der in der Ethen-Hochdruckpolymerisation gemessenen übereinstimmen, so müsste die Reaktionsgeschwindigkeit der Terminierung in kondensierter Phase eine stärkere Temperaturabhängigkeit aufzeigen als in der Gasphase. Wenn man für die Aktivierungsenergie von $k_{t,\text{Käfig}}$ einen Wert von -14 kJ mol^{-1} annimmt, ist die modellierte Initiatoreffektivität in *n*-Heptan bei 2000 bar und 200°C gleich der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen, was von HINRICHS [38] für zahlreiche organische Peroxide beobachtet worden ist.

Es muss jedoch noch geklärt werden, ob eine im Vergleich zur Gasphase stärker negative Temperaturabhängigkeit in Lösung sinnvoll erscheint. Dazu soll zunächst der Reaktionsmechanismus näher betrachtet werden. NAROZNIK und NIEDZIELSKI [81] führten theoretische Rechnungen zur Kombination von zwei *tert*-Butylradikalen durch und postulierten folgenden Mechanismus:



Zwei *tert*-Butylradikale bilden einen locker gebundenen Komplex $\textit{tert}\text{-Butyl} \cdots \textit{tert}\text{-Butyl}$ (Gleichung 5.23), welcher entweder von selbst mit k_{-1} (Gleichung 5.24) oder durch einen Stoß mit $\lambda Z p$ (Gleichung 5.25) in die Edukte zerfallen kann, wobei Z die Anzahl der Stöße, p der Druck und λ die Stoßeffektivität ist. Der Einfachheit halber können diese beiden Zerfallsreaktionen zusammengefasst werden, da die Ursache des Zerfalls unerheblich ist. Dieser locker

gebundene Komplex entspricht nicht dem Übergangszustand oder aktivierten Komplex, über den die Produktbildung erfolgt. Dieser locker gebundene Komplex kann mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_2 den Übergangszustand überwinden und ein angeregtes 2,2,3,3-Tetramethylbutan bilden (Gleichung 5.26). Dieses kann einerseits seine überschüssige Energie durch einen Stoß ω abgeben und somit stabilisiert werden (Gleichung 5.27), andererseits in der Rückreaktion den locker gebundenen Komplex *tert*-Butyl \cdots *tert*-Butyl zurückbilden (Gleichung 5.28), oder in zwei ungebundene *tert*-Butylradikale zerfallen (Gleichung 5.29). Aufgrund der hohen Anzahl von Stößen in Lösung gilt $\omega \gg k_{-2}$ und $\omega \gg k_{-3}$, womit die Reaktionen 5.28 und 5.29 vernachlässigt werden können.

Man kann davon ausgehen, dass in Lösung ungebundene *tert*-Butylradikale und der locker gebundene Komplex *tert*-Butyl \cdots *tert*-Butyl im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Gleichgewichtskonstante $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$ stehen. Wenn man zusätzlich annimmt, dass ein angeregtes 2,2,3,3-Tetramethylbutan sofort durch einen Stoß ω abgeregt wird, so berechnet sich die Geschwindigkeitskonstante der Terminierung durch Multiplikation der Gleichgewichtskonstante K_1 mit der Geschwindigkeitskonstante k_2 . Aus der Arbeit von NAROZNIK und NIEDZIELSKI [81] geht hervor, dass die Temperaturabhängigkeit der Kombination durch die der Gleichgewichtskonstante K_1 bestimmt wird, während sich k_2 nur geringfügig mit der Temperatur ändert. Die Temperaturabhängigkeit einer Gleichgewichtskonstante wird durch die VAN'T HOFF'sche Gleichung beschrieben:

$$\frac{d \ln K}{d \frac{1}{T}} = - \frac{\Delta H}{R} \quad (5.30)$$

Die Temperaturabhängigkeit ist also umso stärker, je größer die Reaktionsenthalpie bei der Bildung des locker gebundenen Komplexes ist. Ein Lösungsmittelkäfig ist durchaus in der Lage, einen Komplex energetisch zu stabilisieren. Dies kann beispielsweise durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der Käfigwand und denen im Inneren des Käfigs geschehen. Wenn der von NAROZNIK und NIEDZIELSKI [81] postulierte locker gebundene Komplex *tert*-Butyl \cdots *tert*-Butyl durch den Lösungsmittelkäfig energetisch stabilisiert wird, verstärkt sich die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante und damit die der Gesamtreaktion.

Die zur erfolgreichen Modellierung der Effektivität benötigte verstärkte Temperaturabhängigkeit der Käfigreaktion könnte also durchaus aufgrund von Wechselwirkungen mit der Wand des Lösungsmittelkäfigs entstehen.

Wenn jedoch der locker gebundene Komplex stabilisiert wird, muss zwangsläufig das Gleichgewicht zur Seite des Komplexes hin verschoben werden, also K_1 größer werden. Bei unverändertem k_2 würde man daher eine Beschleunigung der Bildung von 2,2,3,3-Tetramethylbutan erwarten, weil sich die Konzentration des locker gebundenen Komplexes erhöht hat. Bei einer energetischen Stabilisierung des Komplexes wird jedoch auch die Reorientierung des Komplexes zum Übergangszustand hin erschwert, was zwangsläufig ein Absinken von k_2 zur Folge hat. Somit muss die Reaktion durch die energetische Stabilisierung des locker gebundenen Komplexes nicht zwingend beschleunigt werden.

Es liegen bisher keine experimentellen Daten vor, mit denen sich die oben beschriebenen Annahmen zur Reaktionsgeschwindigkeit der beiden *tert*-Butylradikale im Lösungsmittelkäfig bestätigen oder widerlegen lassen. Durch mechanistische Überlegungen wurde ebenfalls kein Widerspruch aufgezeigt. Daher wird folgender Ausdruck für den unimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten der Käfigreaktion des nach dem Zerfall von DTB-DA entstandenen Radikalpaares angenommen:

$$\frac{k_{t,\text{Käfig}}}{\text{s}^{-1}} = 4.71 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{1684 \text{ K}}{(T/\text{K})}\right) \quad (5.31)$$

Eine exaktere Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Terminierungsreaktion im Lösungsmittelkäfig wäre durch zusätzliche experimentelle Daten bei Temperaturen zwischen 30 und 200 °C möglich.

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Initiatoreffektivitäten verschiedener Diazene liegen in einem nahezu identischen Wertebereich. Bei gleicher Reaktions-temperatur ist kein systematischer Einfluss der Größe der entstehenden Radikale erkennbar. Daher scheint die Geschwindigkeit der Terminierungsreaktion im Lösungsmittelkäfig für alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Radikale gleich zu sein.

5.7.3 Zusammenfassung der Diskussion

Die Initiatoreffektivität f der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Diazene in der Ethen-Hochdruckpolymerisation zeigt eine schwache Temperaturabhängigkeit. Sie steigt von ca. 0.9 bei 190 °C auf 1 oberhalb von 240 °C.

Durch die Verwendung eines kinetischen Modells, bei dem ein Geschwindigkeitskoeffizient zur Beschreibung der Diffusion und ein Koeffizient zur Beschreibung der Käfigreaktion des nach dem Zerfall des Initiators gebildeten Radikalpaares verwendet wird, lassen sich die in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmten Initiatoreffektivitäten von DTB-DA [46] sehr gut beschreiben. Nimmt man eine stärkere Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten der Käfigreaktion in Lösung an als experimentell für die Gasphase gefunden, erhält man in *n*-Heptan eine aus der Käfigausbeute abgeleitete Initiatoreffektivität, die der bei gleichen Reaktionsbedingungen in der Ethen-Hochdruckpolymerisation gemessenen entspricht. Übereinstimmende Werte in diesen beiden Systemen werden aufgrund von Beobachtungen für andere Initiatoren [38] erwartet.

Kapitel 6

Ausblick

Nach nunmehr vier Dissertationen zur Initiatoreffektivität in der Ethen-Hochdruckpolymerisation liegt eine Vielzahl von Daten im Temperaturbereich von 140 bis nahezu 300°C vor. Da bei diesen Studien alle relevanten Kombinationen aus sauerstoff- sowie kohlenstoffzentrierten Radikalen im Lösungsmittelkäfig untersucht wurden, besteht zur Initiatoreffektivität f in der Ethen-Hochdruckpolymerisation kaum noch Bedarf an neuen Daten von klassischen Initiatoren. Mit den im Rahmen dieser Arbeit und der von HINRICHS [38] angepassten kinetischen Koeffizienten lassen sich die gemessenen Effektivitäten gut beschreiben.

Interessant wäre jedoch das Studium von multifunktionellen Initiatoren, bei denen ein Molekülfragment mehrere Ketten starten kann. Da hierdurch die Mikrostruktur des Polymeren verändert wird, könnten die makroskopischen Eigenschaften des Polymeren beeinflusst werden. Besonders lohnenswert erscheint daher die Untersuchung der Produkteigenschaften der mit multifunktionellen Initiatoren hergestellten Polymere. Bei der Herstellung dieser Polymere könnte gleichzeitig festgestellt werden, ob die Initiatoreffektivität bzw. Initiatorproduktivität durch die räumliche Nähe zweier oder mehr Radikalfunktionen beeinflusst wird. Wenn bei einem multifunktionellen Initiator zwei Bindungen nahezu zeitgleich brechen, wären vermehrt Terminierungsreaktionen zu erwarten, da die Radikale teilweise aufgrund eines gemeinsamen organischen Restes nicht auseinander diffundieren können.

Für eine detailliertere Modellierung der Initiatoreffektivität wäre das Vorhan-

densein zusätzlicher Untersuchungen der Käfigreaktionen von tertiären kohlenstoffzentrierten Radikalen in organischen Lösungsmitteln wünschenswert. Dies gilt besonders für den zwischen 30 und 200 °C liegenden Temperaturbereich, in dem bisher keine Daten bestimmt wurden. Dieser Bereich könnte mit Hilfe der von TANNER und RAHIMI [46] bei 30 °C erfolgreich eingesetzten Technik untersucht werden. Die Autoren erzeugten in verdünnten Lösungen photochemisch aus *trans*-DTB-DA *cis*-DTB-DA, welches thermisch zerfällt, und analysierten die danach entstandenen Zerfallsprodukte gaschromatographisch. Aus den erhaltenen Daten berechneten sie die Ausbeute im Lösungsmittelkäfig, d. h. eins minus Initiatoreffektivität. Mit dieser Technik könnte die Temperaturabhängigkeit der Käfigausbeute in beispielsweise *n*-Heptan bis ca. 90 °C bei Umgebungsdruck untersucht werden. Bei der Verwendung von *n*-Dodekan könnte die Maximaltemperatur auf über 200 °C ausdehnt werden. Bei einem langkettigen *n*-Alkan stellt sich jedoch die Frage, inwieweit die im Modell angenommene im Mittel kugelförmige Konformation des Lösungsmittels zutreffend ist. Die Konformation des Lösungsmittels ist zur Berechnung der Diffusionsstrecke λ (siehe Gleichung 5.15) entscheidend. Es ist nicht auszuschließen, dass sich die mittlere Konformation eines *n*-Alkans mit der Temperatur ändert. Daher sollten die Käfigreaktionen von kohlenstoffzentrierten Radikalen zusätzlich in einem Lösungsmittel untersucht werden, das eine nahezu temperaturunabhängige Konformation besitzt. Dies trifft z. B. auf aromatische Lösungsmittel zu. Mit Benzonitril könnten die Untersuchungen bei Umgebungsdruck bis weit über 100 °C durchgeführt werden.

Bei den Experimenten muss die relative Stabilität der Radikale berücksichtigt werden. So ist es energetisch unwahrscheinlich, dass die aus dem Lösungsmittelkäfig diffundierten tertiären Radikale von z. B. *n*-Heptan ein Wasserstoffatom unter Bildung eines instabileren sekundären Radikals abstrahieren. Daher würden die *tert*-Butylradikale in Ermangelung eines geeigneten Reaktionspartners mit einem anderen *tert*-Butylradikal reagieren. Dies würde fälschlicherweise als eine Reaktion im primären Lösungsmittelkäfig interpretiert werden. Den tertiären kohlenstoffzentrierten Radikalen muss also ein geeigneter Reaktionspartner angeboten werden. Radikalfänger, wie beispielsweise Tetramethylpiperidin-Nitroxyl (TEMPO),

und ihre Abfangprodukte zerfallen jedoch bei Temperaturen von ca. 160 °C, wodurch die Auswertung erschwert werden würde bzw. verfälscht werden könnte. TANNER und RAHIMI [46] setzten der Diazen-Lösung einen Überschuss an Thiophenol zu, von dem die *tert*-Butylradikale das an den Schwefel gebundene Wasserstoff abstrahieren konnten. Eventuell sind auch weniger toxische Verbindungen, wie z. B. Toluol oder Dodecylmercaptan als reaktive Wasserstoffdonoren einsetzbar.

Beim Zerfall von DTB-DA entstehen unter anderem die Gase *iso*-Butan und *iso*-Buten. Dies macht es notwendig, sowohl die Gasphase als auch die Lösung gaschromatographisch zu untersuchen. Dies ist zwar ein lösbares Problem, was beispielsweise die Arbeit TANNER und RAHIMI [46] zeigt, jedoch kann die Analyse vereinfacht werden, wenn DTMB-DA anstatt DTB-DA als Initiator verwendet wird, da hier alle Käfigprodukte bei Raumtemperatur flüssig sind. Für eine Zuordnung der GC-Peaks ist ein der GC-Säule nachgeschaltetes Massenspektrometer sehr hilfreich (GC-MS). Ein solches Gerät ist im Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen vorhanden.

Die photochemischen Experimente bei Umgebungsdruck können in einfachen Glasapparaturen mit Bestrahlung durch eine UV-Lampe durchgeführt werden. Bei hohem Druck werden die Untersuchungen etwas aufwändiger. Hier sollte ein diskontinuierlicher Aufbau in einer Hochdruckzelle mit Tefloninnenzelle [17] anwendbar sein. Bei einer Tefloninnenzelle befindet sich die Reaktionslösung in einem ca. 1 cm langen Teflonschlauch, in den an beiden Enden dicht schließende Fenster aus Quarz oder Calciumfluorid eingesetzt sind. Diese Innenzelle wird in eine beheizbare Hochdruckzelle eingesetzt und kann durch langsames Aufdrücken auf den gewünschten Reaktionsdruck gebracht werden. Wenn Saphir-Fenster zum Verschließen der Hochdruckzelle gewählt werden, kann die darin eingesetzte Innenzelle mit der Reaktionslösung von außen durch eine UV-Lampe oder eine Laser bestrahlt werden. Bei der Verwendung eines Lasers muss garantiert sein, dass die Wellenlänge eine *trans-cis*-Isomerisierung bewirkt und keinen Zerfall aus einem elektronisch angeregten Zustand, da sonst eine Vergleichbarkeit der photochemischen und thermischen Experimente nicht gewährleistet ist (siehe Kapitel 5.7.2).

Die Hochdruck-Untersuchung der gebildeten Käfigprodukte kann beim thermischen Zerfall ohne vorherige photochemische Isomerisierung bei hoher Temperatur in einem Strömungsrohr mit anschließender GC-Analyse erfolgen. Diese Technik wurde bereits für andere Initiatoren angewendet [86].

Anhang A

Verzeichnis der Abkürzungen

A	Stoßfaktor, präexponentieller Faktor
α	CNN-Bindungswinkel
b. p.	Siedepunkt
Br_2	Brom
c_0	Konzentration zur Zeit $t = 0$
ClSO_3H	Chlorsulfonsäure
CH_2Cl_2	Dichlormethan
CH_3COOH	Essigsäure
c_i	Konzentration der Komponente i
c_{INI}	aktuelle Konzentration des Initiators im CSTR
$c_{\text{INI},0}$	Konzentration des Initiators im Einlassstrom des CSTR
$c_{\text{INI,zersetzt}}$	„Konzentration“ der unter Reaktionsbedingungen zerfallenden Initiatormolekülen
CO_2	Kohlendioxid
CSTR	kontinuierlich betriebener Rührkessel mit idealer Rückvermischung
CTA	Kettenübertragungsreagenz
d	Tag
D_{12}	Diffusionskoeffizient der Komponente 1 im Lösungsmittel 2
DC	Dünnschichtchromatographie
DCI	direkte chemische Ionisation

δ	chemische Verschiebung
Δ	Erwärmen
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ΔG^\ddagger	freie Aktivierungsenthalpie
ΔH	Reaktionsenthalpie
DMF	Dimethylformamid
DTB-DA	Di- <i>tert</i> -Butyldiazen
DTBP	Di- <i>tert</i> -butylperoxid
DTMB-DA	Di-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazen
DTMP-DA	Di-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazen
ΔU	initiatorinduzierter Monomerumsatz
$\Delta V^\ddagger(k_i)$	Aktivierungsvolumen des kinetischen Koeffizienten i
ΔV^\ddagger	beobachtbares Aktivierungsvolumen
ϵ	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
E	Ethen
E_A	Aktivierungsenergie
η	Viskosität
η_0	Viskosität bei geringem Druck
η_2	Viskosität des Lösungsmittels in cP
f	Initiatoreffektivität
f_1	Initiatoreffektivität des Initiators 1
f_2	Initiatoreffektivität des Initiators 2
f_i	Stoffmengenanteil der Komponente i im Einlassstrom des CSTR
FT-IR	Fourier-Transform Infrarotspektroskopie
g_p	Gewichtsanteil Polymer, in Homopolymerisation gleich dem Umsatz
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie mit angeschlossener Massenspektrometrie
h	Stunde
HCl	wässrige Salzsäure
HDPE	Polyethylen hoher Dichte

HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
IF ₅	Iodpentafluorid
INI	Initiatormolekül
IR	Infrarotspektroskopie
k	allgemein: kinetischer Koeffizient einer Elementarreaktion
K ₁	Gleichgewichtskonstante
K ₂ CO ₃	Kaliumcarbonat
k_{bi}	bimolekularer Geschwindigkeitskoeffizient
k_{d}	Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskoeffizient
k_{diff}	Geschwindigkeitskoeffizient des diffusiven Zerfalls des Lösungsmittelkäfigs
k_{disp}	Geschwindigkeitskoeffizient der Disproportionierung im Lösungsmittelkäfing
k_{kombi}	Geschwindigkeitskoeffizient der Kombination im Lösungsmittelkäfing
KOH	Kaliumhydroxid
k_{p}	Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient
k_{t}	Kettenabbruchgeschwindigkeitskoeffizient
$k_{\text{t,Käfing}}$	unimolekularer Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung eines Radikalpaares im Lösungsmittelkäfing
$k_{\text{t, komb}}$	kinetischer Koeffizient für den Kettenabbruch durch Kombination
$k_{\text{t, disp}}$	kinetischer Koeffizient für den Kettenabbruch durch Disproportionierung
$k_{\text{Ü, CTA}}$	kinetischer Koeffizient der Übertragung durch ein Kettenübertragungsreagenz
k_{uni}	unimolekularer Geschwindigkeitskoeffizient
λ	Stoßeffektivität
λ	Diffusionsstrecke
λ_{max}	Wellenlänge beim Maximum der Absorbanz
LDPE	Polyethylen niedriger Dichte

LLDPE	lineares Polyethylen niedriger Dichte
M	Molmasse
M_2	Molmasse des Lösungsmittels
m	Masse
m_E	Massenfluss von Ethen
M_n	mittlere Molmasse
MCT	mit Quecksilber, Cadmium und Tellur dotierter Halbleiter
MeCN	Acetonitril
MeLi	Methylithium
MeMgBr	Methylmagnesiumbromid
min	Minute
MS	Massenspektrometrie
N_2H_4	Hydrazin
NaH	Natriumhydrid
NEt ₃	Triethylamin
NMR	nuclear magnetic resonance
NS	Normschliff
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ω	Stoß
p	Druck
p_c	kritischer Druck
PA	Propionaldehyd
P_i	Polymermolekül der Kettenlänge i
PCl ₅	Phosphorpentachlorid
ϕ	Assoziationsparameter des Solvens. Für unpolare Substanzen 1
PID	Proportional-Integral-Differential
R	allgemeine Gaskonstante
R	organischer Rest
R ₀	Radikal der Kettenlänge 0
r_1	CN-Bindungslänge

r_2	CN-Bindungslänge
ρ	Dichte
R_{Alk}	organischer Rest der Alkoholseite eines Peroxyesters
ρ_A	Dichte des Reaktionsmediums im CSTR
ρ_c	kritische Dichte
ρ_E	Dichte des Reaktionsmediums am Reaktoreinlass des CSTR
R_f	Retentionswert für die Dünnschichtchromatographie
R_i	Radikal der Kettenlänge i
$r_{p,i}$	Polymerisationsgeschwindigkeit bei Betrachtung von i
ρ_r	reduzierte Dichte
R_S	organischer Rest der Säureseite eines Peroxyesters
$r_{t,i}$	Terminierungsgeschwindigkeit bei Betrachtung von i
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
S	Multiplizität
s_{br}	breites Singulett
SO_2Cl_2	Sulfurylchlorid
SP	Spindelpresse
t	Zeit
τ	Verweilzeit im Reaktor
τ	mittlere benötigte Zeit, um die Diffusionsstrecke λ zu überwinden
$\tau_{\frac{1}{2}}$	Halbwertszeit
$\tau_{\frac{1}{2},\text{bi}}$	Halbwertszeit einer bimolekularen Reaktion
$\tau_{\frac{1}{2},\text{uni}}$	Halbwertszeit einer unimolekularen Reaktion
T	Temperatur
T_1	Temperatur bei der Bedingung 1
T_2	Temperatur bei der Bedingung 2
TBPA	<i>tert</i> -Butylperoxyacetat
TB-TMB-DA	<i>tert</i> -Butyl-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazen
TB-TMP-DA	<i>tert</i> -Butyl-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazen

$t\text{BuLi}$	<i>tert</i> -Butyllithium
$t\text{BuOCl}$	<i>tert</i> -Butylhypochlorit
T_c	kritische Temperatur
TEMPO	Tetramethylpiperidin-Nitroxyl
<i>tert</i>	tertiär
ϑ	Temperatur in °C
T_{Mantel}	Manteltemperatur des CSTR
TMS	Tetramethylsilan
T_{opt}	Temperatur, bei welcher der maximal erreichbare Umsatz erreicht wird
T_r	$\frac{T}{T_c}$, reduzierte Temperatur
U	Bruttoumsatz im CSTR in %
$U_{1,\text{adiabatisch}}$	Umsatz bei adiabatischer Betriebsweise bei T_1
$U_{1,\text{isotherm}}$	Umsatz bei isothermer Betriebsweise bei T_1
$U_{2,\text{adiabatisch}}$	Umsatz bei adiabatischer Betriebsweise bei T_2
$U_{2,\text{isotherm}}$	Umsatz bei isothermer Betriebsweise bei T_2
UV	Ultraviolet-Spektroskopie
V	Reaktorvolumen
V_1	Molares Volumen einer Substanz bei dessen Siedepunkt
z	Ladungszahl
Z	Anzahl der Stöße

Anhang B

Ergebnisse der Messungen zur Initiatoreffektivität

Di-*tert*-Butylperoxid (DTBP)

ϑ °C	\overline{U} %	$\overline{U}_{\text{korr}}$ %	$\frac{c_{\text{INI},0} \cdot 10^6}{\text{mol L}^{-1}}$	$\ln \frac{g_{\text{P}}}{\sqrt{c_{\text{INI, zersetzt}}}}$
197	0.60			
197	0.62			
200	4.95	4.34	2.64	3.473
200	4.88	4.27	2.64	3.458
216	1.63			
216	1.73			
224	7.55	5.86	2.61	3.626
225	7.52	5.84	2.61	3.620
226	1.10			
226	1.06			
242	8.74	7.66	2.58	3.874
243	8.61	7.53	2.58	3.857
244	8.81	7.73	2.58	3.882

Tabelle B.1: Ergebnisse einer mit Di-*tert*-Butylperoxid (DTBP) initiierten Ethen-Homopolymerisation im CSTR; $f_{\text{PA}} = 3.25 \cdot 10^{-3}$, Massenstrom Ethen = 706 g h^{-1} . Gemessen am 19.02.2002.

ϑ °C	U %	U_{korr} %	$c_{\text{INI},0} \cdot 10^6$ mol L ⁻¹	$\ln \frac{g_{\text{P}}}{\sqrt{c_{\text{INI, zersetzt}}}}$
197	0.77			
196	0.73			
200	5.16	4.41	2.58	3.500
200	5.17	4.41	2.58	3.501
216	1.87			
216	1.89			
226	8.61	6.73	2.56	3.769
227	8.60	6.72	2.56	3.765
225	2.79			
225	2.86			
246	10.07	7.24	2.53	3.826
247	10.00	7.17	2.53	3.815
235	3.16			
235	3.06			
256	9.53	6.42	2.50	3.707
256	10.04	6.93	2.51	3.782
257	9.86	6.75	2.51	3.756

Tabelle B.2: Ergebnisse einer mit Di-*tert*-Butylperoxid (DTBP) initiierten Ethen-Homopolymerisation im CSTR; $f_{\text{PA}} = 3.18 \cdot 10^{-3}$, Massenstrom Ethen = 706 g h⁻¹. Gemessen am 04.09.2002.

ϑ °C	$\frac{U}{\%}$	$\frac{U_{\text{korr}}}{\%}$	$\frac{c_{\text{INI},0} \cdot 10^6}{\text{mol L}^{-1}}$	$\ln \frac{g_{\text{p}}}{\sqrt{c_{\text{INI, zersetzt}}}}$
186	0.40			
187	0.39			
186	0.49			
189	3.64	3.21	2.71	3.351
189	3.73	3.30	2.72	3.380
196	0.71			
197	0.71			
200	5.15	4.44	2.70	3.483
200	5.11	4.40	2.70	3.475
206	1.12			
205	1.10			
210	6.06	4.95	2.75	3.489
211	6.20	5.08	2.75	3.510
212	6.32	5.21	2.74	3.529
216	1.11			
216	1.69			
216	1.48			
226	7.78	6.35	2.67	3.689
228	7.90	6.47	2.73	3.694
229	7.95	6.52	2.72	3.701

Tabelle B.3: Ergebnisse einer mit Di-*tert*-Butylperoxid (DTBP) initiierten Ethen-Homopolymerisation im CSTR; $f_{\text{PA}} = 3.30 \cdot 10^{-3}$, Massenstrom Ethen = 706 g h^{-1} . Gemessen am 08.04.2003.

ϑ °C	$\frac{U}{\%}$	$\frac{U_{\text{korr}}}{\%}$	$\frac{c_{\text{INI},0} \cdot 10^6}{\text{mol L}^{-1}}$	$\ln \frac{g_{\text{p}}}{\sqrt{c_{\text{INI, zersetzt}}}}$
185	0.74			
186	0.70			
203	7.31	6.59	5.60	3.479
201	6.86	6.14	5.60	3.430
200	6.82	6.10	5.60	3.435
201	7.14	6.42	5.61	3.474

Tabelle B.4: Ergebnisse einer mit Di-*tert*-Butylperoxid (DTBP) initiierten Ethen-Homopolymerisation im CSTR; $f_{\text{PA}} = 3.21 \cdot 10^{-3}$, Massenstrom Ethen = 706 g h^{-1} . Gemessen am 01.02.2005.

Di-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazen (DTMB-DA)

ϑ °C	U %	U_{korr} %	$c_{\text{INI},0} \cdot 10^6$ mol L ⁻¹	$\ln \frac{g_{\text{P}}}{\sqrt{c_{\text{INI, zersetzt}}}}$	f
187	0.88				
188	0.86				
191	4.90	4.03	2.76	3.269	0.93
191	4.80	3.93	2.76	3.245	0.89
197	1.07				
197	1.11				
203	5.98	4.89	2.80	3.407	0.94
204	5.96	4.88	2.86	3.392	0.89
206	1.74				
205	1.69				
220	7.33	5.61	2.72	3.536	0.85
221	7.32	5.60	2.72	3.534	0.83
216	2.17				
216	2.02				
232	7.89	5.80	2.70	3.568	0.71
232	7.91	5.81	2.70	3.570	0.71
226	2.41				
241	7.80	5.39	2.62	3.508	0.53
241	7.69	5.28	2.62	3.487	0.51

Tabelle B.5: Ergebnisse einer mit Di-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazen (DTMB-DA) initiierten Ethen-Homopolymerisation im CSTR; $f_{\text{PA}} = 3.19 \cdot 10^{-3}$, Massenstrom Ethen = 706 g h⁻¹. Gemessen am 08.12.2003.

tert-Butyl-1,1,3,3-tetramethylbutyldiazen (TB-TMB-DA)

ϑ °C	U %	U_{korrr} %	$c_{\text{INI},0} \cdot 10^6$ mol L ⁻¹	$\ln \frac{g_{\text{p}}}{\sqrt{c_{\text{INI, zersetzt}}}}$	f
208	0.92				
208	0.89				
212	5.59	4.69	2.68	3.476	0.89
212	5.70	4.79	2.68	3.499	0.93
217	1.32				
217	1.37				
224	7.32	5.97	2.69	3.644	0.97
224	7.36	6.02	2.69	3.651	0.98
227	1.73				
227	1.29				
227	1.94				
239	8.65	7.00	2.67	3.773	0.94
240	8.58	6.92	2.67	3.762	0.90
234	1.85				
234	1.88				
254	9.41	7.54	2.65	3.842	0.81
255	9.51	7.64	2.64	3.855	0.82
242	1.76				
243	1.79				
266	10.34	8.56	2.63	3.969	0.85
266	10.09	8.31	2.63	3.940	0.80
253	2.23				
253	2.45				
277	9.87	7.53	2.60	3.845	0.55
277	10.28	7.94	2.61	3.897	0.61
277	9.91	7.57	2.60	3.850	0.56

Tabelle B.6: Ergebnisse einer mit TB-TMB-DA initiierten Ethen-Homopolymerisation im CSTR; $f_{\text{PA}} = 3.18 \cdot 10^{-3}$, Massenstrom Ethen = 706 g h⁻¹. Gemessen am 28.07.2004.

Di-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazen (DTMP-DA)

ϑ °C	U %	U_{korr} %	$c_{\text{INI},0} \cdot 10^6$ mol L ⁻¹	$\ln \frac{g_{\text{P}}}{\sqrt{c_{\text{INI, zersetzt}}}}$	f
226	0.64				
226	0.55				
231	4.66	4.07	1.18	3.687	0.92
231	4.86	4.26	1.18	3.732	1.01
231	4.69	4.10	1.18	3.693	0.93
237	0.66				
238	0.64				
245	5.88	5.23	1.19	3.892	1.06
246	5.90	5.25	1.19	3.894	1.05
247	1.20				
247	0.86				
247	1.03				
260	6.95	5.92	1.19	4.001	1.01
261	7.01	5.97	1.19	4.010	1.01
257	1.55				
256	1.59				
274	7.52	5.95	1.17	4.011	0.81
274	7.74	6.17	1.17	4.046	0.87
274	7.63	6.06	1.17	4.028	0.84

Tabelle B.7: Ergebnisse einer mit DTMP-DA initiierten Ethen-Homopolymerisation im CSTR; $f_{\text{PA}} = 2.69 \cdot 10^{-3}$, Massenstrom Ethen = 706 g h⁻¹. Gemessen am 27.09.2004.

tert-Butyl-1,1,2,2-tetramethylpropyldiazen (TB-TMP-DA)

ϑ °C	U %	U_{korrr} %	$c_{\text{INI},0} \cdot 10^6$ mol L ⁻¹	$\ln \frac{g_{\text{P}}}{\sqrt{c_{\text{INI, zersetzt}}}}$	f
226	0.37				
231	4.38	4.00	1.23	3.707	0.96
231	4.29	3.92	1.23	3.686	0.92
238	0.61				
238	0.77				
242	5.85	5.16	1.24	3.889	1.11
243	5.85	5.17	1.24	3.885	1.09
248	1.27				
248	1.27				
256	6.97	5.70	1.23	3.956	0.99
256	7.03	5.76	1.23	3.967	1.01
258	1.79				
258	1.73				
273	8.15	6.39	1.22	4.063	0.91
274	8.05	6.29	1.22	4.047	0.87
266	2.72				
266	2.61				
290	9.32	6.65	1.21	4.105	0.75
289	9.30	6.63	1.21	4.101	0.76

Tabelle B.8: Ergebnisse einer mit TB-TMP-DA initiierten Ethen-Homopolymerisation im CSTR; $f_{\text{PA}} = 2.67 \cdot 10^{-3}$, Massenstrom Ethen = 706 g h⁻¹. Gemessen am 29.09.2004.

Di-*tert*-Butyldiazen (DTB-DA)

ϑ °C	U %	U_{korr} %	$c_{\text{INI},0} \cdot 10^6$ mol L ⁻¹	$\ln \frac{g_{\text{P}}}{\sqrt{c_{\text{INI, zersetzt}}}}$	f
241	1.22				
242	1.45				
247	6.45	5.12	1.21	3.932	1.11
249	6.67	5.33	1.21	3.960	1.13
247	1.07				
246	1.04				
266	7.29	6.23	1.17	4.074	1.05
266	7.59	6.54	1.18	4.122	1.15
260	1.89				
260	1.80				
280	9.05	7.20	1.19	4.196	1.06
281	9.22	7.37	1.19	4.219	1.09

Tabelle B.9: Ergebnisse einer mit DTB-DA initiierten Ethen-Homopolymerisation im CSTR; $f_{\text{PA}} = 3.27 \cdot 10^{-3}$, Massenstrom Ethen = 706 g h⁻¹. Gemessen am 15.02.2005.

Anhang C

Berechnung der kinetischen Koeffizienten und der Dichte für das Monomere Ethen

Berechnung der Dichte im Reaktor mittels Ethen/Polyethylen- Dichtedaten [87]

Die Dichte im Reaktor berechnet sich nach folgender Formel:

$$\rho = \frac{1}{\frac{1-g_p}{\rho_E} + \frac{g_p}{\rho_P}} \quad \text{wobei für } \rho_E \text{ gilt:} \quad (\text{C.1})$$

$$\rho_E = 1995.85 - 601.2 \cdot \lg\left(\frac{p}{1000}\right) + 593.3 \cdot \lg\left(\frac{1}{T}\right) - 335.8 \cdot \lg\left(\frac{p}{1000}\right) \cdot \lg\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{C.2})$$

$$\rho_P = \frac{1}{(9.61 \cdot 10^{-4} + 7.0 \cdot 10^{-7} \cdot T - 5.3 \cdot 10^{-8} \cdot p)} \quad (\text{C.3})$$

- mit: ρ : Dichte im Reaktor in g L^{-1}
 g_p : Gewichtsanteil an Polymer im Reaktor
 ρ_E : Dichte von Ethen unter Reaktionsbedingungen in g L^{-1}
 ρ_P : Dichte von Polymeren unter Reaktionsbedingungen in g L^{-1}

- p : Druck in bar
 T : absolute Temperatur in K

Berechnung der kinetischen Koeffizienten k_p und k_t für Ethen als Funktion von p , T und g_p

Die angegebenen Formeln zur Berechnung der Koeffizienten wurden von Schweer abgeleitet [47]. Zunächst werden für den Wachstums- und Kettenabbruchskoeffizienten Werte für verschwindenden Umsatz in Abhängigkeit von Druck und Temperatur, k_p^0 und k_t^0 , berechnet:

$$\frac{k_p^0(p, T)}{\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = 1.88 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(\frac{-34300 + 2.7 \cdot \frac{p}{\text{bar}}}{\text{R} \cdot \frac{T}{\text{K}}}\right) \quad (\text{C.4})$$

$$\frac{k_t^0(p, T)}{\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = 8.11 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(\frac{-4600 - 1.58 \cdot \frac{p}{\text{bar}}}{\text{R} \cdot \frac{T}{\text{K}}}\right) \quad (\text{C.5})$$

Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante ($8.3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Um die Umsatzabhängigkeit von k_p und vor allem von k_t zu berücksichtigen, wird die sogenannte reduzierte Viskosität η_r eingeführt:

$$\ln(\eta_r) = 12.41 \cdot g_p + 8.52 \cdot \sqrt{g_p} \quad (\text{C.6})$$

Mit Gleichung C.6 ergeben sich folgende Gleichungen zur Berechnung von k_p und k_t unter Reaktionsbedingungen:

$$k_t(p, T, g_p, \eta_r) = k_t^0(p, T) \cdot \left[\frac{0.832}{\eta_r} + 8.04 \cdot 10^{-6} \cdot (1 - g_p) \cdot k_p(p, T, g_p, \eta_r) \right] \quad (\text{C.7})$$

$$k_p(p, T, g_p, \eta_r) = \frac{k_p^0(p, T)}{1 + \eta_r \cdot \frac{k_p^0(p, T)}{1.13 \cdot 10^{10}}} \quad (\text{C.8})$$

Literaturverzeichnis

- [1] U. Beginn, H. Keul, D. Klee, M. Möller, A. Mourran, K. Peter und O. Weichold, *Nachr. Chem.*, **52** (2004) 324-331.
- [2] H.-W. Schmidt und N. Mohnmeyer, *Nachr. Chem.*, **53** (2005) 305-311.
- [3] H.-J. Quadbeck-Seeger, *Chemie der Rekorde*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim (1999).
- [4] *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry A 23*, Reprint, VCH, Weinheim (1995).
- [5] P. Becker, M. Buback und J. Sandmann, *Macromol. Chem. Phys.*, **203** (2002) 2113-2123.
- [6] P. Becker, *Dissertation*, Göttingen (2001).
- [7] J. Sandmann, *Dissertation*, Göttingen (2000).
- [8] S. Hinrichs, *Diplomarbeit*, Göttingen (2001).
- [9] S. Jauer, *Diplomarbeit*, Göttingen (2001).
- [10] T. J. van der Molen und C. van Herden, *Advances in Chemistry Series*, **109**, Ed. K. B. Bischoff, American Chemical Society, Washington (1972) 92-96.
- [11] G. Luft, H. Bitsch und H. Seidl, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A11** (1977) 1089-1112.
- [12] P. S. Engel, *Chem. Rev.*, **80** (1980) 99-150.

- [13] M. Buback, M. Busch, K. Lovis und F.-O. Mähling, *Chem. Ing. Tech.*, **67** (1995) 1652-1655.
- [14] M. Buback, M. Busch, K. Lovis und F.-O. Mähling, *Macromol. Chem. Phys.*, **197** (1996) 303-313.
- [15] M. Busch, *Dissertation*, Göttingen (1993).
- [16] F.-O. Mähling, *Dissertation*, Göttingen (1994).
- [17] M. Buback und C. Hinton, in *High-pressure Technique in Chemistry and Physics: A Practical Approach* (Herausgegeben von W. B. Holzapfel und N. S. Isaacs) Oxford University Press, Oxford, New York, Tokio (1997) 151ff.
- [18] L. Wittkowski, *Dissertation*, Göttingen (1998).
- [19] K. Lovis, *Dissertation*, Göttingen (1995).
- [20] F. Nees, *Dissertation*, Karlsruhe (1978).
- [21] M. Buback, *Z. Naturforsch.*, **39a** (1984) 399-411.
- [22] W. L. F. Armarego und D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 4. Aufl., Butterworth-Heinemann, Oxford (2000).
- [23] J. R. Shelton und C. K. Liang, *Synthesis*, **4** (1971) 204-205.
- [24] T. E. Stevens, *J. Org. Chem.*, **26** (1961) 2531-2533.
- [25] S. F. Nelsen und P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966) 137-143.
- [26] J. W. Timberlake und J. C. Martin, *J. Org. Chem.*, **33** (1968) 4054-4060.
- [27] M. Prochazka, O. Ryba und D. Lim, *Collect Czech. Chem. Commun.*, **33** (1968) 3387-3390.
- [28] R. Ohme und H. Preuschhof, *Liebigs Ann. Chem.*, **713** (1968) 74-86.
- [29] R. Ohme und E. Schmitz, *Angew. Chem.*, **77** (1965) 429.

- [30] J. W. Timberlake, M. L. Hodges und K. Betterton, *Synthesis*, **11** (1972) 632-634.
- [31] P. S. Engel und D. J. Bishop, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 6754-6762.
- [32] G. Weiß und G. Schulze, *Liebigs Ann. Chem.*, **729** (1969) 40-51.
- [33] J. A. Kloek und K. L. Leschinsky, *J. Org. Chem.*, **41** (1976) 4028-4029.
- [34] J. W. Timberlake, J. Alender, A. W. Garner, M. L. Hodges, C. Özmeral, S. Szilagyi und J. O. Jacobus, *J. Org. Chem.*, **46** (1981) 2082-2089.
- [35] J. W. Timberlake, A. W. Garner und M. L. Hodges, *Tetrahedron Lett.*, **39** (1973) 3843-3846.
- [36] R. E. MacLeay und C. S. Sheppard (1977), US 4,007,165.
- [37] R. E. MacLeay (1984), US 681,731.
- [38] S. Hinrichs, *Dissertation*, Göttingen (2005).
- [39] M. Müller, *Dissertation*, Göttingen (2005).
- [40] O. Westphal, *Chem. Ber.*, **74** (1941) 759.
- [41] D. M. Brown, G. H. Jones, B. E. Kooker, C. D. McLean und S. Middleton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **18** (1977) 2052-2056.
- [42] Q. Wang, J. C. Joachims, S. Köhlbrandt, L. Dahlenburg, A.-T. Mahmoud, A. Hamed und A. E.-H. Ismail, *J. Org. Chem.*, **55** (1990) 2720-2725.
- [43] F. Hambloch, *persönliche Mitteilung* (2004), Göttingen.
- [44] H. E. B. Lempers, M. J. van Crey und R. A. Sheldon, *Recl. Trav. Chim Pays-Bas*, **115** (1996) 542-546.
- [45] R. A. Huchinson und R. E. Fuller, *Dechema Monographs*, **134** (1998) 35.
- [46] D. D. Tanner und P. M. Rahimi, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 225-229.

- [47] J. Schweer, *Dissertation*, Göttingen (1988).
- [48] M. Prochazka, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **41** (1976) 1557-1564.
- [49] J. W. Timberlake und A. W. Garner, *J. Org. Chem.*, **41** (1976) 1666-1667.
- [50] J. Neuman, R. C., J. Lockyer, G. D. und M. J. Amrich, *Tetrahedron Lett.*, **13** (1972) 1221-1224.
- [51] J. Neuman, R. C. und E. W. Ertley, *Tetrahedron Lett.*, **13** (1972) 1225-1228.
- [52] J. Neuman, R. C. und J. V. Behar, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 6024-6031.
- [53] R. C. Neuman und G. A. Binengar, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 134-135.
- [54] M. Buback und J. Sandmann, *Z. Phys. Chem.*, **214** (2000) 583-607.
- [55] M. Buback, S. Klingbeil, J. Sandmann, M.-B. Sderra, H. P. Vögele, H. Wackerbarth und L. Wittkowski, *Z. Phys. Chem.*, **210** (1999) 199-221.
- [56] M. Buback, D. Nelke und H. P. Vögele, *Z. Phys. Chem.*, **217** (2003) 1169-1191.
- [57] H. C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.*, **51** (1929) 2134-2143.
- [58] J. J. Dannenberg und D. Rocklin, *J. Org. Chem.*, **47** (1982) 4529-4534.
- [59] C.-H. Hu und H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, **99** (1995) 7507-7513.
- [60] S. W. North, C. A. Longfellow und Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **99** (1993) 4423-4429.
- [61] M. Schmittel und C. Rüchardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 2750-2759.
- [62] C.-H. Hu, B. Ma und H. F. Schaefer, *Mol. Phys.*, **85** (1994) 769-779.
- [63] P. S. Engel und D. B. Gerth, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 6849-6851.
- [64] F. D. Greene, M. A. Berwick und J. C. Stowell, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 867-874.

- [65] C.-H. Hu und H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, **101** (1994) 1289-1292.
- [66] M. Kling, MPW1PW91/6-311+G(d,p)-Rechnung (2005), Amsterdam.
- [67] R. Méreau, M.-T. Rayez, F. Caralp und J.-C. Rayez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2** (2000) 3765-3772.
- [68] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955) 334-338.
- [69] J. J. Dannenberg, *J. Org. Chem.*, **50** (1985) 4963-4965.
- [70] C. Maul und K. H. Gericke, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **16** (1997) 1-79.
- [71] Smith und Bonner, *Ing. Eng. Chem.*, **43** (1951) 1169-1173.
- [72] P. Sykes, *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie*, 9. Aufl., VCH, Weinheim, (1988).
- [73] C. Kowollik, *Dissertation*, Göttingen (2000).
- [74] M. Buback und H. Lendle, *Z. Naturforsch. Part A*, **34a** (1979) 1482-1488.
- [75] M. Buback, M. Kling und S. Schmatz, *eingereicht*.
- [76] R. C. Reid und T. K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 2. Aufl., Chemical Engineering Series, New York (1966).
- [77] D. A. Parkes und C. P. Quinn, *Chem. Phys. Lett.*, **33** (1975) 483-490.
- [78] D. A. Parkes und C. P. Quinn, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **72** (1976) 1952-1971.
- [79] K. Y. Choo, P. C. Beadle und L. W. Piszewicz, *Int. J. Chem. Kinet.*, **8** (1976) 225-229.
- [80] N. L. Arthur, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **52** (1986) 1057-1064.
- [81] M. Naroznik und J. Niedzielski, *Theoretica Chimica Acta*, **108** (2002) 103-112.
- [82] H.-H. Schuh und H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinet.*, **8** (1976) 341-356.

- [83] H.-H. Schuh und H. Fischer, *Helv. Chim. Acta*, **61** (1978) 2130-2164.
- [84] H.-H. Schuh und H. Fischer, *Helv. Chim. Acta*, **61** (1978) 2463-2481.
- [85] T. Koenig und H. Fischer, in *Free Radikals* (Herausgegeben von J. K. Kochi) Wiley, New York (1973) 157-189.
- [86] D. Nelke, *Diplomarbeit*, Göttingen (1998).
- [87] G. Luft und R. Steiner, *Chemiker Zeitung*, **95** (1971) 11-15.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Buback danke ich für die interessante Themenstellung, für die Anregungen und für sein Interesse am Verlauf dieser Arbeit.

Dr. Hans-Peter Vögele danke ich für die tatkräftige Unterstützung beim Aufbau des Strömungsrohrs, das leider nie in Betrieb gegangen ist, für die moralische Unterstützung während der Arbeit und -nicht zu vergessen- für die Überlassung der überzähligen Waschmaschine.

Den Mitarbeitern der Institutswerkstätten, besonders Volker Meyer, Dieter Feuerriegel und Reinhard Hildebrand, gilt mein Dank für ihre Hilfsbereitschaft und prompte Unterstützung bei der Wartung des komplexen Minitchnikums.

Stefan Hinrichs danke ich herzlich für die Zusammenarbeit und Diskussionen mit einem „Leidensgenossen“ in guten wie in schlechten Zeiten. Die Überdinger im L haben mich immer wieder motiviert.

Heike Rohmann und Stefan Hinrichs danke ich für die spaßigen Messungen im Keller und die Zeiten im Büro, besonders wenn es eindeutig zweideutig wurde.

Dr. Matthias Kling danke ich für die DFT-Rechnungen zum Initiatorzerfall.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Dr. h.c. Tietze und insbesondere Dr. Nils Rackelmann, Dr. Hubertus Bell und Kersten Gerike danke ich für die Gewährung von „Asyl“ und ihre große Hilfe bei meinen synthetischen Problemen.

Moritz Gadermann, Stefan Hinrichs, Dr. Matthias Kling, Matthias Müller, Sarina Reinhold und Julia Zinngrebe danke ich fürs Korrekturlesen.

Dr. Philipp Vana danke für sein offenes Ohr, Diskussionen, Tipps und Anregungen.

Den übrigen Mitgliedern in der Abteilung Buback danke ich für das nette Arbeitsklima. Besonderer Dank gilt Olaf Janßen für die Organisation der Bossel-Touren.

Den Mitarbeitern der Firma Akzo Nobel danke ich für die anregenden Diskussionen bei unseren Treffen.

Der BASF AG danke ich für die Bereitstellung des Ethens.

Bei Sabine und Michael Stock, sowie Christian Stratmann möchte ich mich herzlich für ihre besondere freundschaftliche Unterstützung in den letzten Jahren bedanken.

Bei meiner Doppelkopfrunde möchte ich mich für die zahlreichen feucht-fröhlichen Abende bedanken. Besonders hervorzuheben sind dabei Stefan und Matthias für ihr selbstloses Engagement zur Füllung der Kasse. 88 Punkte in einem Spiel sind echt eine Leistung. Moritz danke ich für den Beistand auf der Flucht vor Golffahrern.

Ganz besonders danke ich meiner Familie, die mich während des ganzen Studiums nicht nur finanziell unterstützt hat.

Bei all meinen Freunden und Kumpels bedanke ich mich für die tollen Zeiten in Göttingen, Wegberg und Münster.

Bei Sarina bedanke ich mich für alles.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

25.11.1976 geboren in Mönchengladbach

Schulbildung:

1983 - 1987 Katholische Grundschule in Wegberg-Beeck

1987 - 1996 Maximilian-Kolbe-Gymnasium Wegberg

30.05.1996 Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife

Wehrdienst:

Juli 1996 - April 1997 Grundwehrdienst in Budel (NL) und Nörvenich

Hochschulausbildung:

April 1997 - März 1999 Diplomstudiengang Chemie an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

März 1999 Diplom-Vorprüfung

April 1999 - Okt. 2001 Hauptstudium an der Georg-August-Universität Göttingen

Nov. 2000 - Aug. 2001 Diplomarbeit „Zerfall organischer Hydroperoxide in einem weiten Zustandsbereich bis zu hohem Druck“ unter Anleitung von Prof. Dr. Buback am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Okt. 2001 Diplom-Hauptprüfung

seit Nov. 2001 Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. Buback am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Okt. 2000 - Feb. 2002 Studentische Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

März 2002 - Juli 2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Aug. 2002 - Juli 2004 Stipendiat des Fonds der Chemischen Industrie

seit Aug. 2004 Stipendiat des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Göttingen