

**Initiierungseffektivität von
linearen und zyklischen Dialkylperoxiden
in der Ethen-Hochdruckpolymerisation**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg August Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Philipp Becker

aus Gießen

Göttingen 2001

D 7

Referent: Prof. Dr. M. Buback

Korreferent: Prof. Dr. K.-H. Hoyer mann

Tag der mündlichen Prüfung: 31.01.2001

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1. Zusammenfassung | 1 |
| 2. Einleitung | 3 |
| 3. Material und Methoden | 7 |
| 3.1 Material und Methoden zur Untersuchung der Zerfallskinetik | 7 |
| 3.1.1 Verwendete Chemikalien | 7 |
| 3.1.2 Experimentelle Anordnung | 8 |
| 3.1.3 Optische Hochdruckzelle | 8 |
| 3.1.4 FT-IR/NIR-Spektrometer | 9 |
| 3.1.5 Satzreaktortechnik -Apparativer Aufbau | 10 |
| 3.1.6 Satzreaktortechnik - Durchführung eines Experiments | 10 |
| 3.1.7 Auswahl der Reaktionsbedingungen | 11 |
| 3.1.8 Fehlerbetrachtung | 13 |
| 3.2 Materialien und Methoden zum Studium der Initiierungseffektivität in der Ethen-Homopolymerisation | 15 |
| 3.2.1 Chemikalien | 15 |
| 3.2.2 Experimentelle Anordnung zur kontinuierlichen Hochdruck- Hochtemperatur-Polymerisation | 16 |
| 3.2.3 Auswahl der Reaktionsbedingungen | 21 |
| 3.2.4 Durchführung eines typischen Experiments | 22 |
| 3.2.5 Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung | 25 |
| 3.2.6 Fehlerbetrachtung | 25 |
| 3.3 Literaturverzeichnis Kapitel 3 | 27 |
| 4. Bestimmung von Regler-Transferkonstanten in der radikalischen Hochdruckpolymerisation von Ethen | 29 |
| 4.1 Einleitung | 29 |
| 4.2 Methoden zur Bestimmung von Transferkonstanten | 31 |
| 4.2.1 Mayo-Methode | 32 |
| 4.2.2 CLD-Methode | 33 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 4.3 | Ergebnisse | 34 |
| 4.3.1 | Auswertung nach der Mayo-Methode | 36 |
| 4.3.2 | Auswertung nach der CLD-Methode | 39 |
| 4.4 | Diskussion | 43 |
| 4.5 | Temperaturabhängigkeit der Transferkonstanten von Propionaldehyd und Methylethylketon | 49 |
| 4.6 | Zusammenfassung | 52 |
| 4.7 | Literaturverzeichnis Kapitel 4 | 53 |
| 5. | Kinetik des thermischen Zerfalls von Dialkylperoxiden | 55 |
| 5.1 | Einleitung | 55 |
| 5.2 | Zerfallskinetik | 56 |
| 5.2.1 | Tx-301 | 56 |
| 5.2.2 | Dialkylperoxide | 63 |
| 5.3 | Selektivität des Dialkylperoxidzerfalls | 65 |
| 5.3.1 | „Konventionelle“ Dialkylperoxide | 66 |
| 5.3.2 | Multifunktionelle Dialkylperoxide | 69 |
| 5.4 | Literaturverzeichnis Kapitel 5 | 70 |
| 6. | Bestimmung der Initiatoreffektivität in der radikalischen Hochdruckpolymerisation von Ethen | 71 |
| 6.1 | Einleitung | 71 |
| 6.2 | Theoretischer Teil | 72 |
| 6.2.1 | Reduzierter Umsatz | 72 |
| 6.2.2 | Initiatoreffektivität | 77 |
| 6.3 | Voruntersuchungen | 78 |
| 6.3.1 | Auswahl des Kettenüberträgers | 78 |
| 6.3.2 | Thermischer Grundumsatz durch Propionaldehyd | 79 |
| 6.3.3 | Zudosierung der Peroxide in <i>n</i> -Heptan-Lösung | 81 |
| 6.3.4 | Auswertung eines typischen Experiments | 83 |
| 6.3.5 | Einfluß der Rührergeschwindigkeit | 85 |
| 6.3.6 | Einfluß der Initiatorkonzentration | 87 |

| | | |
|--------------------|---|------------|
| 6.3.7 | Einfluß der Verweilzeit | 89 |
| 6.4 | Ergebnisse | 93 |
| 6.4.1 | Initiierung mit Tx-D | 93 |
| 6.4.2 | Initiierung mit DTAP | 94 |
| 6.4.3 | Initiierung mit DTBP | 95 |
| 6.4.4 | Initiierung mit Tx-301 | 96 |
| 6.5 | Diskussion | 97 |
| 6.5.1 | Reduzierter Umsatz | 97 |
| 6.5.2 | Initiatoreffektivität | 104 |
| 6.5.3 | Korrelation zwischen Zerfallskoeffizient und Umsatzmaximum | 114 |
| 6.5.4 | Spezifischer Initiatorverbrauch | 116 |
| 6.6 | Vergleich mit Literaturdaten | 118 |
| 6.7 | Literaturverzeichnis Kapitel 6 | 120 |
| 7. Ausblick | | 121 |
| Anhang | | 123 |
| A: | Verzeichnis der Abkürzungen | 123 |
| B: | Transferkonstanten von Molekulargewichtsreglern in der Ethen-Hochdruckpolymerisation | 126 |
| C: | Kinetische Koeffizienten für den thermisch induzierten Zerfall | 127 |
| D: | Untersuchungen zur Initiierungseffektivität | 128 |
| E: | Berechnung der kinetischen Koeffizienten und der Dichte für das Monomere Ethen | 132 |

Kapitel 1

Zusammenfassung

Es wurde die Initiierungseffektivität von Dialkylperoxiden in der radikalischen Ethen-Homopolymerisation studiert. Die Experimente wurden an einer im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Mini-Technikums-Apparatur mit einem kontinuierlich betriebenen, nahezu idealen Rührkessel bei 2000 bar, Temperaturen zwischen 140 und 300°C, sowie Monomerumsätzen bis 11% durchgeführt. Die Reaktion wurde mittels online-FT-IR/NIR-Spektroskopie verfolgt.

Als Initiatoren wurden Di-*tert*-butylperoxid, Di-*tert*-amylperoxid sowie die multifunktionellen Peroxide 2,2-Di(*tert*-butylperoxy)butan (Tx-D) und 3,6,9-Triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxy-nonan (Tx-301) eingesetzt. Die primäre Meßgröße ist der Monomerumsatz in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur. Die Wirksamkeit der Initiatoren wurde über die Berechnung des spezifischen Initiatorverbrauchs, vor allem aber über die neu eingeführte Größe „reduzierter Umsatz“ verglichen. Für diese Analyse muß die Kinetik des thermisch induzierten Initiatorzerfalls bekannt sein. Sie wurde für das zyklische trifunktionelle Peroxid Tx-301 in Abhängigkeit von Druck und Temperatur in verdünnter Lösung von *n*-Heptan durch quantitative FT-IR/NIR-Spektroskopie gemessen. Der Zerfall folgt einem Geschwindigkeitsgesetz 1.Ordnung. Die Aktivierungsenergie beträgt $154 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Der peroxidinduzierte Ethen-Umsatz durchläuft ein Maximum bei der optimalen Temperatur T_{opt} . Diese ist mit den Peroxid-Zerfallskoeffizienten korreliert. Es werden mehrere Methoden zur Berechnung der Initiierungseffektivität aus Umsatz-Temperatur-Profilen vorgestellt. Die Dialkylperoxide zeigen im Rahmen des Meßfehlers übereinstimmende Effektivitäten, die nahe

bei dem oberen Grenzwert von eins liegen. Interessant ist, daß auch für die multifunktionellen Peroxide die auf eine Peroxidbindung bezogene Initiierungseffektivität etwa bei eins liegt.

Um Polymerisationen in homogener Phase zu gewährleisten, muß ein Molekulargewichtsregler zugesetzt werden. Da die Übertragungskinetik der Regler nicht genau bekannt war, wurden Transferkonstanten von Propionaldehyd, *n*-Butyraldehyd und Methylethylketon für die Ethen-Hochdruckpolymerisation gemessen und nach zwei Methoden ausgewertet. Hierzu wurden Modellierungen der Molekulargewichtsverteilung mit dem Programmpaket PREDICI eingesetzt.

Kapitel 2

Einleitung

Seit dem Beginn der systematischen Erforschung und Entwicklung von Kunststoffen in den zwanziger Jahren des 20. Jahrhunderts [1] haben polymere Werkstoffe aufgrund ihrer vielfältigen Materialeigenschaften eine enorme Bedeutung gewonnen. Das ungebrochene Interesse an diesem Wissenschaftszweig wird u.a. durch die Verleihung des Nobelpreises für Chemie des Jahres 2000 für Arbeiten auf dem Gebiet der Polymerchemie dokumentiert [2].

In vielen Anwendungen hat sich der Einsatz von Kunststoffen gegenüber konventionellen Werkstoffen wie z.B. Metallen bewährt. Das breite Eigenschaftsspektrum der Polymere reicht von schlagzäh bis spröde, von wärmeresistent bis kältebeständig, von biegsam bis steif, sowie von elektrisch isolierend bis hochleitend [3]. Zudem erlaubt die vergleichsweise niedrige Dichte der Kunststoffe, Gewicht einzusparen.

Die weltweite Gesamtkunststoffproduktion betrug im Jahre 1999 ca. 165 Millionen Tonnen [4]. Thermoplastische Kunststoffe, die wiederholt durch Erwärmen verformbar sind, wie z.B. Polyethylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol oder Polypropylen nehmen mit ca. 70 % dieser Herstellungsmenge den Hauptanteil ein. Die größte Produktionsmenge besitzt Polyethylen mit 46 Mio. t [4]. Man unterscheidet zwischen Polyethylen niedriger Dichte (um 0.92 g/cm^3 LDPE: low-density-polyethylene) und hoher Dichte (um 0.96 g/cm^3 HDPE: high-density-polyethylene) [5, 6]. Ursache dieser verschiedenen physikalischen Eigenschaften sind je nach Polymerisationsbedingungen unterschiedliche Strukturen der Makromoleküle. Lineares Polyethylen (z.B. HDPE) wird nach dem Niederdruckverfahren hergestellt. Verzweigtes Polyethylen (LDPE) wird unter Drücken bis 3000 bar und Temperaturen bis ca. 300°C in

Rohrreaktoren und Rührkesseln nach dem Hochdruckverfahren produziert [7]. Mit einer Verbrauchsmenge von 16 Mio. t pro Jahr besitzt LDPE aufgrund der vielseitigen Verarbeitbarkeit, der hohen Transparenz und Chemikalienbeständigkeit des Werkstoffs einen erheblichen Anteil an der Gesamtkunststoffproduktion. Der überwiegende Teil des produzierten LDPE wird zu Verpackungsfilmen, Behältern und Rohren verarbeitet.

Gegenstand der anwendungsorientierten, aktuellen Forschung ist die Herstellung maßgeschneiderter Polymere mit neuen Eigenschaften unter Verwendung bekannter Monomere. Die detaillierte Kenntnis der Polymerisationskinetik bei Produktionsbedingungen erlaubt die simulationsgestützte Optimierung bestehender und die Entwicklung neuer Herstellungsprozesse.

Von erheblichem anwendungstechnischem Interesse ist die Modellierung des Gesamtmonomerumsatzes und der Polymereigenschaften. Neben Kettenwachstum und Kettenabbruch bestimmt der Initiierungsschritt maßgeblich den Umsatz. Um die Initiierung zu beschreiben, benötigt man sowohl die Kenntnis der Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators als auch der Initiatoreffektivität. In radikalischen Polymerisationen definiert diese Größe den auf die Anzahl entstehender Primärradikale bezogenen Anteil von Radikalen, die eine wachsende Kette starten. Die Polymereigenschaften werden wesentlich durch die Molekulargewichtsverteilung und die Art der Endgruppen festgelegt. Häufig werden Kettenübertragungsreagenzien verwendet, um diese beiden Spezifikationen zu kontrollieren. Für die gezielte Synthese ist die Kenntnis der Transferkonstanten dieser Molekulargewichtsregler erforderlich. Diese bestimmen das Ausmaß des Übertragungsprozesses im Verhältnis zum Kettenwachstum.

Als Initiatoren bei radikalischen Polymerisationen werden häufig Peroxide verwendet, die durch das Aufbrechen der vergleichsweise schwachen Peroxobindung Radikale bilden. Die Bindungsstärke variiert in Abhängigkeit von den Substituenten zwischen 100 kJ mol^{-1} und 160 kJ mol^{-1} [8]. *Tert*-Alkylperoxyester, Diacyl- und Dialkylperoxide werden in der radikalischen Hochdruckpolymerisation von Ethen eingesetzt. Neben dem wissenschaftlichen besteht ein erhebliches anwendungstechnisches Interesse an Daten zur Initiierungseffektivität. Dennoch gibt es hierzu nur wenige Studien. In diesen wurden die aus dem Umsatz und der Initiator dosierung abgeleiteten Größen Initiatorverbrauch und Initiatorproduktivität verschiedener Peroxide in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht [9], [10].

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein Mini-Technikum mit kontinuierlich betriebemem Rührkessel aufgebaut werden, an dem Untersuchungen des Initiierungsschrittes der Hochdruck-Polymerisation von Ethen durchgeführt werden können. Dabei sollen aus Umsatzdaten Initiatoreffektivitäten bestimmt werden. Es sollen vorwiegend Dialkylperoxide untersucht werden. Der bekannteste Vertreter dieser Verbindungsklasse ist Di-*tert*-butylperoxid, das sich als effizienter Initiator in der Polymersynthese bewährt hat. Weiterhin sollen neue Dialkylperoxide, deren Zerfallsgeschwindigkeit sich abhängig von der Art der Substituenten bei gleichen Reaktionsbedingungen stark unterscheidet, in einem weiten Temperaturbereich und bei hohem Druck als Initiatoren eingesetzt werden.

Wie in technischen Polymerisationen sollen auch hier Molekulargewichtsregler zur Kontrolle der Molekulargewichtsverteilung eingesetzt werden. Es sollen für einige solcher Regler die Übertragungskonstanten gemessen und eine eventuelle Beeinflussung der Peroxidzerfallsreaktion studiert werden.

2.1 Literaturverzeichnis Kapitel 2

- [1] „Polymere“, BASF AG, Ludwigshafen (1995).
- [2] A. Malicke, *Nachrichten aus der Chemie* **48** (2000) 1333.
- [3] H. G. Elias, „Große Moleküle“, Springer-Verlag, Berlin (1985).
- [4] M. Balsam, C. Lach, R.-D. Maier, *Nachrichten aus der Chemie* **48** (2000) 328.
- [5] C. Kiparissides, G. Verros, J. F. MacGregor, *Macromol. Chem. Phys.* **C33(4)** (1993) 437.
- [6] Broschüre „Lupolen ®, Lucalen ® (LDPE, EVA, E/A) Sortiment, Eigenschaften, Verarbeitung“, ELENAC GmbH, Kehl.
- [7] „Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry“, A23, Reprint, VCH, Weinheim (1995).
- [8] W. Ando, Ed., „Organic Peroxides“, John Wiley and Sons, New York (1992).
- [9] G. Luft, H. Bitsch, H. Seidl, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A11** (1977) 1089.
- [10] T. J. v.d. Molen, C. V. Heerden, *Advan. Chem. Ser.* **109** (1972) 92.

Kapitel 3

Material und Methoden

3.1 Material und Methoden zur Untersuchung der Zerfallskinetik

3.1.1 Verwendete Chemikalien

In Tabelle 3.1 sind die im Rahmen der Untersuchung zur Zerfallskinetik verwendeten Chemikalien mit dem vom Hersteller angegebenen Reinheitsgrad aufgelistet. Wenn keine weiteren Angaben gemacht werden, wurden die Substanzen ohne weitere Aufarbeitungsschritte eingesetzt. Der Reinheitsgrad des 3,6,9-Triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxy-nonan (Tx-301) wurde vom Hersteller durch die iodometrische Bestimmung des Gehalts an aktivem Sauerstoff (Peroxo-Funktion) bestimmt. Die Aufbewahrung des Tx-301 erfolgte aus Sicherheitsgründen bei Raumtemperatur, da bei tieferen Temperaturen hochexplosive Peroxidmoleküle auskristallisieren können. Es handelt sich bei dieser Substanz um einen Hochtemperaturinitiator, der so langsam zerfällt, daß er bei diesen Bedingungen ohne nachweisbare Zersetzung für mehrere Monate gelagert werden kann.

| Chemikalie | Abkürzung | Reinheitsgrad / % | Hersteller |
|--|-----------|-------------------|------------|
| 3,6,9-Triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxy-nonan | Tx-301 | 41.0 | AKZO NOBEL |
| n-Heptan | - | min. 99.5 | Fluka AG |

Tab. 3.1: Verwendete Chemikalien mit dem vom Hersteller angegebenen Reinheitsgrad.

3.1.2 Experimentelle Anordnung

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten kinetischen Messungen bei hohen Drücken wurden die Zerfallskinetik des Tx-301 in einem Satzreaktor untersucht. Im folgendem soll die Apparatur sowie die Durchführung eines Experiments nur kurz beschrieben werden, eine detailliertere Beschreibung findet sich in der Literatur [1, 2, 3].

3.1.3 Optische Hochdruckzelle

Die für die kontinuierliche Reaktionstechnik verwendete optische Hochdruckzelle (Abbildung 3.1) ist bis zu Drücken von 2000 bar und Temperaturen von 200 °C einsetzbar.

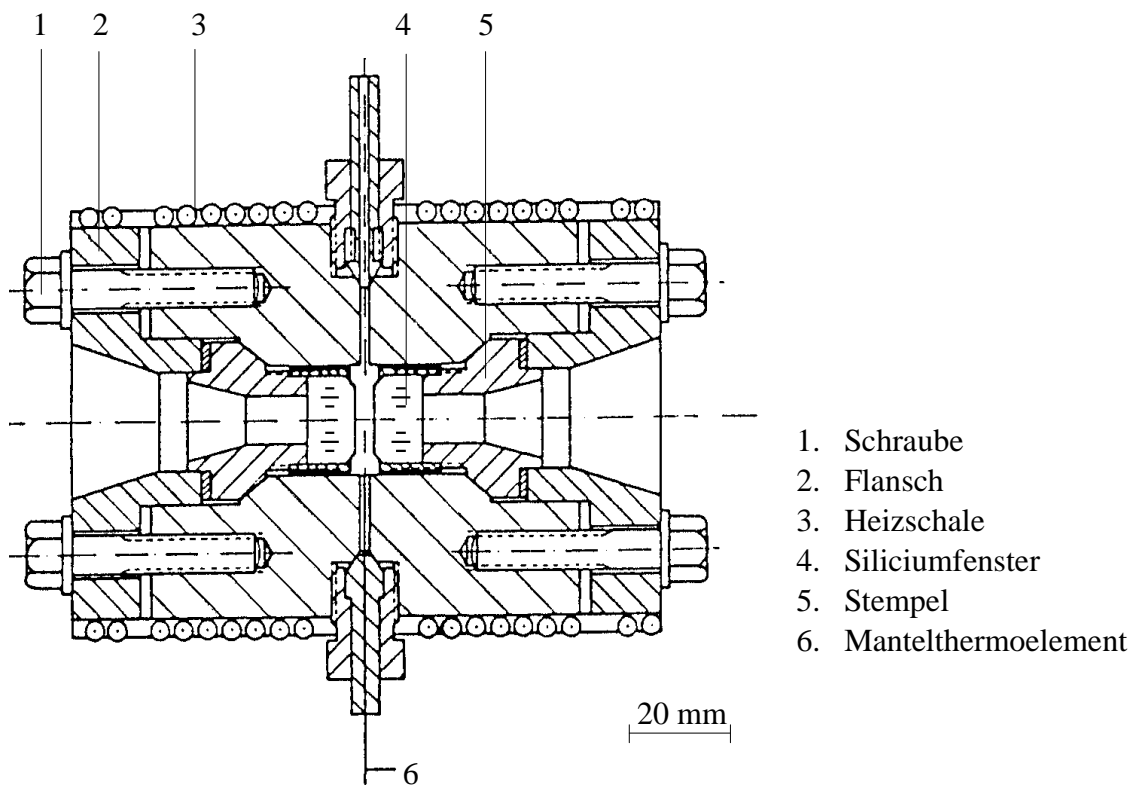


Abb. 3.1: Optische Hochdruckzelle

Der hohlzylindrische Zellkörper besteht aus dem hochwarmfestem nickelarmen Edelstahl Remanit (Werkstoff-Nr. 1.4122), hat eine Länge von 100 mm, einen Außendurchmesser von 80 mm und einen Innendurchmesser von 22 mm. Die Dichtung erfolgt durch konische Stempel (5) (Werkstoff-Nr. 1.4122), die durch Flansche (2) gegen die Zellkonen gepreßt werden. Durch Auswahl entsprechend langer Stempel wurde die optische Schichtlänge zwischen den drucktragenden Siliciumfenstern auf 1.00 ± 0.05 mm eingestellt.

Zwei seitliche Bohrungen zum Anschluß von Hochdruckkapillaren ermöglichen das Befüllen

und Entleeren der Zelle. Zur Temperaturmessung wird ein Thermoelement (6) (Nickel-Chrom gegen Nickel-Chromel-Alumel, CIA S250, CGE Alsthom) über eine von zwei weiteren Bohrungen direkt bis an die optische Meßschicht eingeführt. Nicht benötigte Kapillarbohrungen werden durch Blindstopfen verschlossen.

Die Heizung der Hochdruckzelle erfolgt elektrisch mit Mantelheizleitern (3) (Pyrolyn-M, $16 \Omega \text{ m}^{-1}$, Les Cables de Lyon), die in einer über die Zelle geschobenen Messingmatrix eingelassen sind. Die Temperatur wird während eines Experiments über einen PID-Regler (Eurotherm 820) auf $\pm 0.3 \text{ K}$ konstant gehalten.

Die optischen Hochdruckfenster (4) bestehen aus polykristallinen Reinstsilicium (Korth), das im Spektralbereich von $1450 - 7000 \text{ cm}^{-1}$ eine ausreichend gute Durchlässigkeit besitzt und damit eine Detektion der Carbonyl-Streckschwingung des untersuchten Peroxidmoleküls um 1785 cm^{-1} erlaubt. Zwischen Siliciumfenster und polierter Auflagefläche der Stempel befindet sich zum Ausgleich von Oberflächenunebenheiten eine $12 \mu\text{m}$ dünne Folie aus Teflon, auf der das Hochdruckfenster durch eine Überwurfkappe fixiert wird.

3.1.4 FT-IR/NIR-Spektrometer

Zur Aufnahme von Infrarot- und Nahinfrarotspektren stand ein Fouriertransform-Spektrometer (Bruker IFS 88) zur Verfügung. Der Probenraum ist zur besseren Aufnahme der Hochdruckzellen gegenüber der Standardausführung etwas verändert worden. Er besitzt eine wärmeableitende, kühlwasserdurchspülte Zellhalterung sowie eine vergrößerte Abdeckung und wird kontinuierlich mit wasser- und kohlendioxidarmer Luft gespült.

Die optische Konfiguration für die hier beschriebenen Messungen bestand aus einer Global-Strahlungsquelle und einem mit Silicium beschichteten Calciumfluorid-Strahlteiler und einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten MCT-Detektor. Dieser Detektor besitzt eine hohe Lichtempfindlichkeit und ermöglicht die schnelle Aufnahme von Spektren. Die Spektrenaufnahme und -verarbeitung erfolgte über einen IBM-kompatiblen Personalcomputer. Als Software wurde das Programm Opus 3.0 der Firma Bruker verwendet.

Mit dem MCT-Detektor wurden während eines Experiments Spektren im Wellenzahlbereich von $1500 - 6500 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Dazu wurden 5 bis 10 Interferogramme coaddiert und abgespeichert. Zur Apodisierung vor der Fourier-Transformation wurde eine Blackman-Harris 3-Term Funktion verwendet. Aus dem so erhaltenen Ein-Kanal-Spektrum wurde mit Hilfe eines vorher aufgenommenen Ein-Kanal-Referenzspektrum das Absorbanz-Spektrum berechnet und abgespeichert.

3.1.5 Satzreakorteknik –Apparativer Aufbau

Die Satzreakorteknik wurde für kinetische Untersuchungen des Peroxidzerfalls im Temperaturbereich von 170 bis 210 °C und im Druckbereich von 100 bis 2000 bar eingesetzt. Der Aufbau eines Druckzweiges für die Durchführung von Experimenten in der Remanitzelle ist in Abb. 3.2 gezeigt.

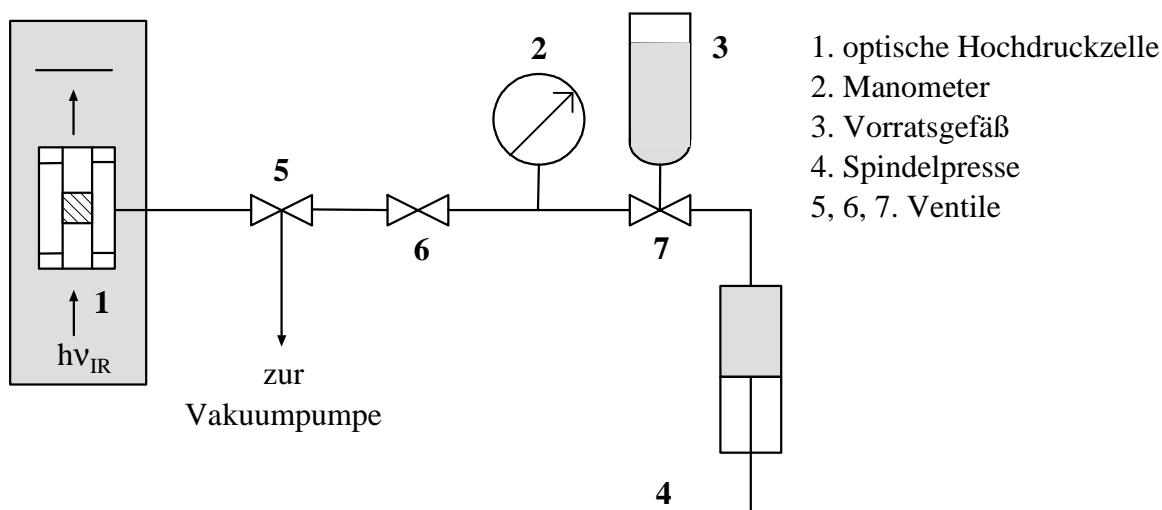


Abb.3.2: Schematischer Aufbau des Druckzweiges für die Satzreakorteknik.

Die Reaktionslösung befindet sich in dem Vorratsgefäß (3) und gelangt dann in die maximal 12 cm³ fassende Spindelpresse (4). Nach dem Schließen von Ventil (7) zum Vorratsgefäß und dem Öffnen zur linken Seite des Druckzweiges kann dieser und damit auch die Hochdruckzelle (1) auf den gewünschten Druck gebracht werden. Nach der Messung kann die Hochdruckzelle durch Öffnen von Ventil (5) bei geschlossenem Ventil (6) evakuiert werden. Die Messung des Drucks erfolgt mit einem Absolutdruckaufnehmer (Klasse 0.2, 0 bis 3 kbar, HBM-Meßtechnik). Die Genauigkeit der Druckmessung beträgt ± 6 bar.

3.1.6 Satzreakorteknik – Durchführung eines Experiments

Die gewünschte Menge Peroxidlösung wird in einen 100 ml fassenden Rundkolben eingewogen. Anschließend wird mit *n*-Heptan auf 100 ml aufgefüllt und die Reaktionslösung entgast.

Die Hochdruckzelle, die sich bereits im Strahlengang des Spektrometers befindet, sowie der komplette Druckzweig inklusive des Vorratsgefäßes werden durch mehrmaliges Spülen mit dem entsprechenden Solvens und Evakuieren über die Vakuumpumpe gereinigt. Anschließend wird Ventil (6) zum Druckzweig geschlossen, so daß die Hochdruckzelle während der nach-

folgenden Aufheizphase auf die Meßtemperatur weiterhin evakuiert wird. Der Druckzweig wird mit der Peroxidlösung gefüllt und auf 2.5 kbar komprimiert. Danach wird zuerst Ventil (5) zur Pumpe geschlossen und dann Ventil (6) geöffnet. Dadurch wird die Peroxidlösung in die Hochdruckzelle gepreßt und über die Spindelpresse (4) wird der Reaktionsdruck eingestellt. Ca. 10 s nach dem Einfüllen der Reaktionslösung werden Spektren in geeigneten Zeitabständen (abhängig von der Reaktionshalbwertszeit) bis zum vollständigem Umsatz des Peroxids aufgenommen und zur weiteren Verarbeitung abgespeichert.

3.1.7 Auswahl der Reaktionsbedingungen

Durch die Auswahl geeigneter Reaktionsbedingungen soll es gelingen, mit einer möglichst geringen Anzahl von Experimenten möglichst umfassende Informationen über den thermisch induzierten Peroxidzerfall zu gewinnen. Folgende Aspekte sind dabei zu berücksichtigen.

Lösungsmittel

Als Lösungsmittel für die Untersuchungen der Zerfallskinetik des Tx-301 wurde in allen Fällen *n*-Heptan verwendet. In früheren Studien [4, 5] konnte gezeigt werden, daß *n*-Heptan sowohl wegen der optischen Transparenz in den für die Beobachtung der Zerfallsreaktion wichtigen Wellenzahlbereichen, als auch wegen der guten Löslichkeit der Initiatoren in dem zu untersuchenden Druck- und Temperaturbereich ein sehr geeignetes Lösungsmittel für Studien der Zerfallskinetik organischer Peroxide darstellt. Ferner sind für *n*-Heptan *pVT*-Daten über einen weiten Zustandsbereich bekannt. Außerdem dient das unpolare *n*-Heptan als Modell für die Zersetzungsreaktion der Initiatoren in der Ethen-Polymerisation.

Konzentration der Initiatoren

Um die in der Literatur beschriebene Selbstbeschleunigung des Initiatorzerfalls durch radikal-induzierten Angriff auf noch intakte Initiator-moleküle [6, 7, 8] zu vermeiden, wurde für alle Experimente zur Untersuchung der Zerfallskinetik eine Initiator-konzentration von 0.01 mol L⁻¹ bei Standardbedingungen gewählt. EYLER *et al.* [9] zeigten für das zyklische Triperoxid, 3,3,6,6,9,9-Hexamethyl-1,4,7-triperoxy-nonan, daß unterhalb einer Startkonzentration von 0.2 mol L⁻¹ nicht mit einer Beeinflussung der kinetischen Untersuchungen durch induzierten Zerfall zu rechnen ist. Durch diese niedrige Initiator-konzentration wird zudem gewährleistet, daß bei der gewählten optischen Schichtlänge der IR-Durchstrahlzelle die zur Auswertung herangezogene Absorbanz der

Carbonyl-Streckschwingung nicht den linearen Bereich des MCT-Detektors überschreitet. Die technisch relevanten Initiatorkonzentrationen im Bereich von $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ liegen deutlich unter den für diese Studien gewählten Konzentrationen. Eine weitere Absenkung der Initiatorkonzentration ist nicht praktikabel und es kann davon ausgegangen werden, daß die bei 0.01 mol L^{-1} bestimmten kinetischen Koeffizienten gut auf niedrigere Konzentrationen übertragen werden können.

Ausschluß von Sauerstoff

Das Sauerstoffmolekül kann als Diradikal wesentlich in radikalische Reaktionsmechanismen beim Initiatorzerfall eingreifen. Aus verschiedenen, in der Literatur beschriebenen Experimenten ist bekannt, daß dabei sowohl die Kinetik als auch die Selektivität des Zerfalls von organischen Peroxidverbindungen beeinflußt werden kann [10]. So kann ein Sauerstoffradikal z. B. mit dem aus einem Peroxyester gebildeten Alkyldradikal kombinieren. Dieses Peroxyradikal kann sich anschließend durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus dem Lösungsmittel zum Hydroperoxid stabilisieren:

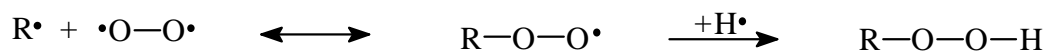


Abb. 3.4: Reaktion von Alkyldradikal und Sauerstoff zum Hydroperoxid.

Das entstehende Hydroperoxid ist im Regelfall wesentlich stabiler als das ursprünglich vorhandene Peroxid, zerfällt nach einem anderen Mechanismus und kann sowohl zu einem zusätzlichen induzierten Zerfall als auch zur Bildung anderer Produkte führen.

Es wurde daher versucht, möglichst unter Ausschluß von Luft und somit auch unter Ausschluß von Sauerstoff zu arbeiten.

Einfluß von Metallwandungen

Es ist bekannt, daß viele Metalle und ihre Salze, besonders Nebengruppenelemente und die aus ihnen gebildeten organometallischen Komplexe, die Zersetzung von Peroxiden beschleunigen [11].

Die zum Aufbau der Hochdruckapparaturen verwendeten Materialien bestehen aus metallischen Legierungen, die größere Mengen an Eisen, Kobalt und Nickel enthalten. Bei den Messungen kommt die Peroxidlösung in direkten Kontakt mit diesen Materialien, so daß eine

Beeinflussung der Ergebnisse durch Wandreaktionen zu erwarten ist. Durch den katalytischen Effekt des Reaktorwandmaterials ist eine Beschleunigung der Zerfallsreaktion vor allem bei niedrigen Temperaturen zu erwarten, da ein Katalysator die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion herabsetzt. Dieser Effekt sollte mit steigender Temperatur gegenüber der unkatalysierten Reaktion zunehmend an Gewicht verlieren. In früheren Arbeiten [4, 5] wurde gezeigt, daß es möglich ist, die Temperaturabhängigkeit der kinetischen Koeffizienten sowohl aus "metallfreien" Innenzellenexperimenten, als auch aus kontinuierlichen Messungen durch eine gemeinsame Arrhenius-Gerade zu beschreiben. Daraus kann gefolgert werden, daß bei den hohen Temperaturen, die bei den Experimenten der vorliegenden Arbeit herrschen, und den damit verbundenen kurzen Reaktionshalbwertszeiten eine katalytische Wandreaktion keinen nennenswerten Einfluß auf die eigentliche Zerfallsreaktion besitzt. Zudem sollte der Einfluß von Metallwandungen vernachlässigbar klein sein, da sich der Kontakt der Reaktionslösung zu Metallteilen auf die Stempel und einen sehr kleinen Teil des Zellkörpers (bei einer Schichtlänge von 1 mm) beschränkt.

Auswahl von Druck und Temperatur

Um eine möglichst umfassende Aussage über den radikalischen Zerfall von Initiatoren machen zu können und um Aktivierungsparameter mit einem möglichst kleinen Fehler bestimmen zu können, sollten die Experimente in einem weiten Zustandsbereich durchgeführt werden. Dabei müssen die durch die verwendete experimentelle Anordnung vorgegebenen Grenzen von Druck und Temperatur beachtet werden.

3.1.8 Fehlerbetrachtung

Experimentelle Ungenauigkeiten

- Die Reaktionstemperatur wird im Heizbad mit einem digital gesteuerten Pt-100-Temperaturfühler des Thermostaten auf ± 0.2 K genau bestimmt. Für den Temperaturunterschied im Heizbad und im Reaktor wird eine Unsicherheit von ± 0.3 K angenommen. Damit ergibt sich eine Gesamtunsicherheit in der Temperatur von ± 0.5 K.
- Die verwendeten Absolutdruckaufnehmer (Klasse 0.2) besitzen eine Ungenauigkeit von ± 0.2 % des Skalenendwertes von 3000 bar. Daraus resultiert ein Fehler von ± 6 bar.

- Die optische Schichtlänge der Meßlösung in der Analysenzelle ändert sich mit wechselndem Druck oder wechselnder Temperatur. Entsprechende Untersuchungen für 50 °C wurden von Klingbeil [5] durchgeführt. Für die Bestimmung der kinetischen Koeffizienten ist die Änderung der Schichtlänge nicht relevant, solange sichergestellt ist, daß die Schichtlänge während einer Meßbedingung konstant bleibt.
- Quantitative Messungen mit den verwendeten Fourier-Transform-Spektrometern und der bereits beschriebenen Konfiguration (siehe 3.1.4) sind für Absorbanzwerte zwischen 0.02 und 1.8 direkt möglich. Bei höheren Absorbanzeinheiten besteht zwischen der Intensität des auftreffenden Lichts und dem Signal, das der Detektor liefert, kein linearer Zusammenhang mehr. Für Werte zwischen 0.3 und 0.8 Absorbanzeinheiten ist der durch das nichtlineare Verhalten des Detektors verursachte Fehler kleiner als 1 %.
Weitere Fehler können sich aus der verwendeten Apodisierungsfunktion (Gewichtungsfunktion zur Berechnung der Spektren) und dem Modus der Phasenkorrektur bei der Fouriertransformation ergeben. Bei der Integration treten durch Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Basislinie Fehler von weniger als ± 3 % auf, wenn die maximalen Absorbanzen um 0.5 liegen.

Ungenauigkeit in der Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten

Die im obigen Kapitel beschriebenen Fehlerquellen führen zu einer zufälligen Streuung der einzelnen kinetischen Koeffizienten. Um eine Aussage über die Größe eines Fehlerintervalls, in dem sich mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit die Geschwindigkeitskoeffizienten um den Mittelwert statistisch verteilen, treffen zu können, müßte eine Vielzahl von Experimenten durchgeführt werden..

Aus den verschiedenen Fehlerbetrachtungen wurde ein absoluter Größtfehler von $\Delta k = \pm 20$ % für die Geschwindigkeitskoeffizienten abgeschätzt.

Ungenauigkeit in der Bestimmung der Aktivierungsparameter

Den Einfluß der Temperatur bzw. des Druckes auf die kinetischen Koeffizienten beschreibt die Aktivierungsenergie bzw. das Aktivierungsvolumen. Der Fehler dieser Aktivierungsparameter wird aus den statistisch berechneten Fehlern der jeweiligen Regressionsgeraden in den entsprechenden Auftragungen ermittelt. Für die Aktivierungsenergie und das Aktivierungsvolumen resultiert die Unsicherheit aus dem statistischen Fehler der Geradensteigung. Der abgeschätzte Fehler für die kinetischen Koeffizienten wird dabei

vernachlässigt, da die statistische Streuung der gemittelten logarithmierten Geschwindigkeitskoeffizienten die Unsicherheit der Geschwindigkeitskoeffizienten in guter Näherung repräsentiert [12].

Der präexponentielle Faktor ist mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet, da er durch Extrapolation über einen großen Temperaturbereich erhalten wird.

3.2 Materialien und Methoden zum Studium der Initiierungseffektivität in der Ethen-Homopolymerisation

3.2.1 Chemikalien

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind mit dem vom Hersteller angegebenen Reinheitsgrad in Tabelle 3.2 aufgelistet. Die Chemikalien wurden ohne weitere Aufarbeitung in den Experimenten eingesetzt. Die verwendeten Kettenüberträger wurde mittels eines Degassers (ERC 3215 α degasser, ERC, Altegolfsheim (Regensburg)) entgast. Die Lösung der Initiatoren in *n*-Heptan wurde durch Umgasen mit Stickstoff von Sauerstoff befreit.

| Chemikalie | Abkürzung | Reinheitsgrad / % | Hersteller |
|--|-----------|-------------------|------------|
| 2,2-Di(<i>tert</i> -butylperoxy)butan | Tx-D | 93.5 | AKZO NOBEL |
| Di- <i>tert</i> -amylperoxid | DTAP | 98.7 | AKZO NOBEL |
| Di- <i>tert</i> -butylperoxid | DTBP | 99.0 | AKZO NOBEL |
| 3,6,9-Triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxy-nonan | Tx-301 | 41.0 | AKZO NOBEL |
| Ethen | E | 99.8 | Linde |
| <i>n</i> -Heptan | | min. 99.5 | Fluka AG |
| Propionaldehyd | PAL | min. 98 | Fluka AG |
| <i>n</i> -Butyraldehyd | BAL | min. 99 | Merck |
| Methylethylketon | MEK | min. 99.5 | Fluka AG |

Tab. 3.2: Verwendete Chemikalien mit dem vom Hersteller angegebenen Reinheitsgrad.

3.2.2 Experimentelle Anordnung zur kontinuierlichen Hochdruck-Hochtemperatur-Polymerisation

Im Rahmen dieser Arbeit sollte in Anlehnung an eine bereits bestehende Mini-Technikumsanlage, die in Arbeiten von BUBACK ET AL. [13, 14] und BUSCH [15] ausführlich beschrieben worden ist, eine neue Anlage für Hochdruck- und Hochtemperatur-Polymerisationen von Ethen aufgebaut werden, um die Initiierungseffektivität verschiedener organischer Peroxide zu studieren. Zudem wurden in der gleichen Anlage Untersuchungen zur Bestimmung von Transferkonstanten durchgeführt. Der Aufbau der Apparatur erfolgte im Einklang mit den geltenden Sicherheitsbestimmungen. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten, in denen weitestgehend sauerstoffbefreites Ethen zur Verfügung stand, wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit Ethen vor Ort mittels eines Katalysators (BASF, R 3-11, Kupfer in hochdispenser Form, Bindung des Sauerstoffs in oxidischer Form) gereinigt und anschließend über Molsieb von eventuell vorhandenen Spuren Wassers befreit. Somit kann unabhängig von der Güte einzelner Ethen-Chargen eine gleichbleibend gute Qualität des verwendeten Ethens gewährleistet werden. In Abbildung 3.3 ist der schematische Aufbau der Apparatur gezeigt.

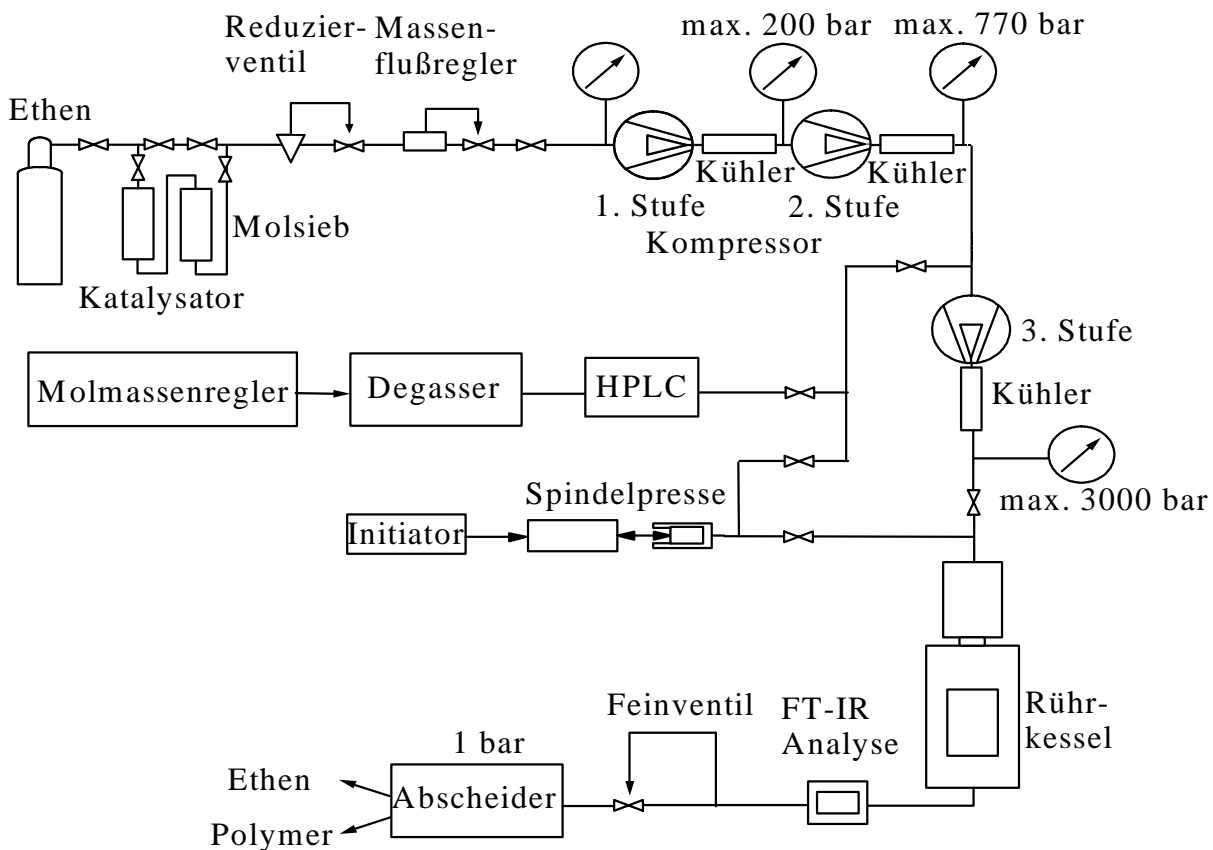


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Mini-Technikumsanlage.

Das Ethen wird, nachdem es in der Katalysatorstufe von Sauerstoff befreit und getrocknet worden ist, durch einen auf 27 °C geheizten Rohrdruckminderer vom Flaschendruck auf ca. 10 bar entspannt (für diese Bedingungen wurde der Massenflußregler vom Hersteller kalibriert). Ein Massenflußregler (5851 E, Brooks, Mannheim) bestimmt und regelt den Ethenmassenfluß entsprechend einer externen Sollwertvorgabe. Die Regelgenauigkeit beträgt 1 % bei einer Reproduzierbarkeit des Skalenendwertes von 0.2 %. Der Einsatzbereich des Massenflußreglers erstreckt sich bis 2 kg h⁻¹.

Im normalen Betrieb wird das Ethen von einem zweistufigen Vorverdichter (Hofer, Mühlheim/Ruhr) von 10 auf ca. 250 bar und einem einstufigen Nachverdichter (Hofer, Mühlheim/Ruhr) auf einen Druck von maximal 3000 bar komprimiert. Vor und hinter der Nachverdichterstufe können mit Hilfe verschiedener Dosiersysteme 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, liegt bei ca. 140 °C, 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 nun durch eine optische Hochdruckzelle, die in einem FT-IR-Spektrometer justiert ist (siehe Abschnitt 3.1.4). Die verwendete optische Hochdruckzelle besitzt dieselben Abmessungen wie die in Kapitel 3.1.3 beschriebene Remanitzelle, ist aber bis zu Drücken von 3500 bar und Temperaturen von 300 °C einsetzbar (Zellkörper: Werkstoff RGT 601, Werkstoff-Nr. 2.4668, Arbed Saarstahl, Stempel: Werkstoff RGT 12, Werkstoff-Nr. 2.4969, Arbed Saarstahl). In dieser Zelle kann der Umsatz und die Gemischzusammensetzung online IR/NIR-spektroskopisch analysiert werden. So kann 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 [14]. Die über das Feinventil entspannte Reaktionsmischung gelangt über eine kurze Hochdruckkapillare in eine Normaldruck-Abscheidevorrichtung [17]. In dieser Vorrichtung wird das Polymerisat von gasförmigen Produkten getrennt und quantitativ aufgefangen.

Zur Temperaturmessung im Reaktor, in der optischen Hochdruckzelle, an den Kapillaren und dem Feinventil werden Thermoelemente (Nickel-Chrom gegen Nickel-Chrom-Alumel, CIA S250, CGE Alsthom) eingesetzt. Die Temperaturmessung im Reaktor erfolgt an drei Stellen (am Reaktoreinlaß, 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 (Pyrolon-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 des Aufbaus findet sich bei BUSCH [15].

Hochdruck-Rührkessel

Der Hochdruck-Rührkessel (siehe Abbildung 3.4) ist das Kernstück der beschriebenen Hochdruckapparatur. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich der von LOVIS entwickelte und charakterisierte Käfig-Propeller-Rührer eingesetzt. Mit diesem Rührer ist der Rührkessel als annähernd idealer Rührkessel anzusehen [18]. Der Autoklav besitzt unter Berücksichtigung aller Einbauten ein Innenvolumen von 54.23 cm^3 . Er besteht aus einem zylindrischem Hohlkörper von 170 mm Länge und hat einen Außendurchmesser von 150 mm. Der Innendurchmesser beträgt 42 mm. Der Autoklavenkörper, sowie unterer und oberer Flansch, wurden aus einer hochwarmfesten Nickelbasislegierung (RGT 601, Werkstoff-Nr. 2.4668, Arbed-Saarstahl) gefertigt.

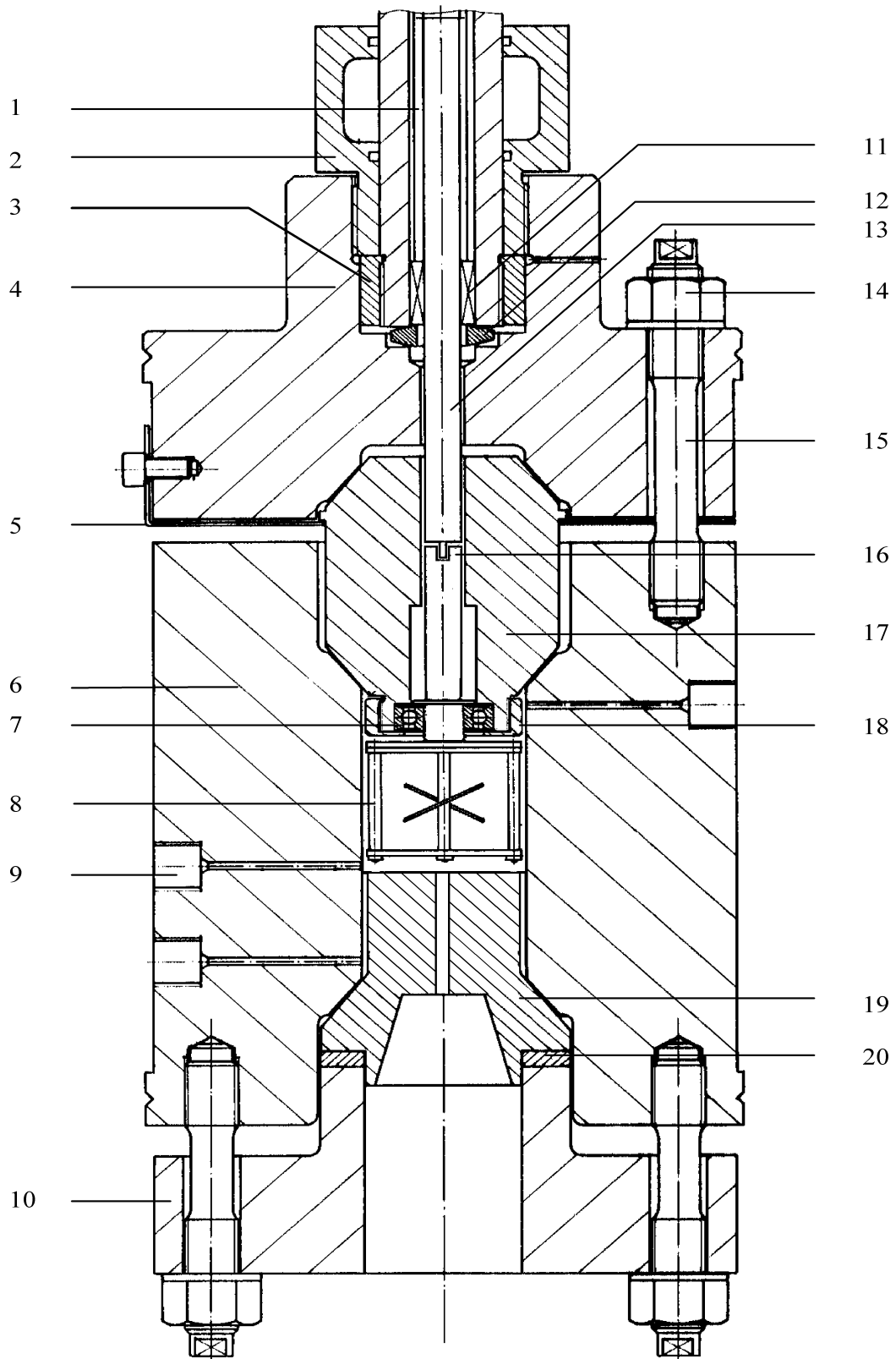


Abb. 3.4: Hochdruck-Rührkessel: 1 Magnetantrieb, 2 Andruckmutter, 3 Kontermutter, 4 oberer Flansch, 5 Halteblech für Dichtlinse, 6 Autoklavenkörper, 7 Rührlager, 8 Rührer, 9 Bohrung (z.B. für Thermoelement), 10 unterer Flansch, 11 Lager für Antriebswelle, 12 Dichtlinse, 13 Antriebswelle, 14 Mutter, 15 Dehnbolzen, 16 Kopplung für Antriebswelle an Rührer, 17 Dichtlinse, 18 Überwurfkappe, 19 Stempel, 20 Gleitring

Das Verhältnis von Innen- zu Außendurchmesser in Verbindung mit dem gewählten Material gestattet unter Berücksichtigung eines Sicherheitsbeiwertes von 2.5 eine maximale Druckbelastung von 3000 bar bei 300 °C. Gedichtet wird die Unterseite des Reaktors durch einen Stempel (RTG 12, Werkstoff-Nr. 2.4969, Arbed-Saarstahl) mit einer Metall-Metall-Konendichtung. Der Stempel wird durch den unteren Flansch mit zwölf Dehnbolzen bei einem Drehmoment von jeweils 90 Nm auf den Autoklaven-Hauptkörper gepreßt

Die Verwendung von Dehnbolzen verhindert bei hohen Drucksprüngen, die zu plastischen Verformungen des Metalls führen können, eine Beschädigung der Gewindeschäfte im Reaktorblock. An der oberen Seite wird der Reaktor durch eine Dichtlinse (17) (RTG 12) ebenfalls über Konendichtungen abgeschlossen. Die Linse ist axial durchbohrt, um den Rührer über eine Achse mit der Rührwelle zu verbinden. Der Innendurchmesser zur Rührantriebsseite beträgt 11 mm, zur Reaktorseite 22 mm. In diesem Teil befinden sich ein gekapseltes Edelstahlkugellager und eine Befestigungsvorrichtung für den Rührer. Das Lager wird mit einer Überwurfkappe in der Dichtlinse festgehalten. Der Antrieb des Rührers erfolgt über eine Hochdruck-Magnetkupplung (Autoclave Engineers). Um den Wärme fluß vom geheizten Reaktor zur Magnetkupplung zu verhindern, ist der Verbindungsflansch wassergekühlt. Der Antrieb der äußeren Permanentmagnete erfolgt über eine Riemenscheibe und einen Synchro-Servo-Motor (Seidel) mit entsprechender Regelelektronik. Es lassen sich Drehzahlen bis 1000 U min^{-1} stufenlos einstellen und über eine Hall-Sonde kontrollieren.

Detailliertere Informationen über die Konstruktion des Autoklaven, des Rührers und des Rührantriebes finden sich bei BUSCH [15], BUBACK *et al.* [14] und LOVIS [18].

Dosierung der Molmassenregler

Die Dosierung der Molmassenregler Propionaldehyd, Butyraldehyd und Methylethylketon erfolgte mit einer elektrischen HPLC-Pumpe (Maxi-Star K-1001, Knauer) direkt vor der Nachverdichterstufe, nachdem der Molmassenregler mit einem Degasser (ERC 3215 α degasser, ERC, Altegolfsheim (Regensburg)) entgast worden ist. Die genaue Förderleistung der HPLC-Pumpe wurde während des gesamten Experiments gravimetrisch mittels einer Analysenwaage (Sartorius) kontrolliert.

Dosierung der Initiatorlösung

Die Dosierung der Initiatorlösung erfolgte bei einem konstanten 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 Regelung des Systemdrucks als die Zudosierung des Initiators zwischen der zweiten und dritten Verdichterstufe [17], da schon geringe Druckschwankungen zu Schwankungen der Initiatordosierung und somit zu nicht-stationären Betriebszuständen führen können. Andererseits läßt sich bei dieser Anordnung das System bei einer Störung erheblich schneller in einen „initiatorfreien“ und damit sicherer handzuhabenden Zustand bringen. Dadurch konnte mehrfach der Abbruch der gesamten Meßreihe verhindert werden. Außerdem kann so gewährleistet werden, daß keine durch die im Nachverdichter freigesetzte Wärme induzierte thermische Zersetzung des Initiators eintritt. Dies ist zum einen für die kinetische Auswertung der Experimente von fundamentaler Bedeutung, dient aber zum anderen auch dem Schutz der kostenintensiven Verdichteranlage.

3.2.3 Auswahl der Reaktionsbedingungen

Die im Experiment zugänglichen Reaktionsbedingungen sind durch folgende Punkte gegeben:

- Apparative Druck- und Temperaturgrenzen: der Hochdruckautoklav ist für Temperaturen von maximal 300 °C und Drücke bis 3000 bar ausgelegt. Der Maximaldruck der Nachverdichterstufe wurde auf 2500 bar begrenzt und legt somit den maximal zugänglichen Druck fest.
- Das Phasenverhalten im System Ethen/Polyethylen: Der Trübungspunkt, das ist der Punkt, an dem eine Phasentrennung von Polymerisat und Monomer auftritt, hängt vom Druck, der Temperatur sowie der Molmasse des Polymeren ab. Von NEES [19] 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} bei ca. 1900 bar homogen ist. Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden daher alle bei 2000 bar durchgeführt. Zusätzlich wurde in allen Experimenten ein Molmassenregler zugesetzt, um die Entstehung hoher Molmassen zu verhindern. Die in einem typischen Experiment bei einem Stoffmengenanteil des Propionaldehyds im Einlaßstrom von $f_{PA} = 3 \cdot 10^{-3}$ erhaltenen Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n lagen 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 Reaktor 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 [20], nimmt mit zunehmender Temperatur die Wahrscheinlichkeit einer thermischen Zersetzung des Ethens deutlich zu, die eine Kontrolle des Reaktors unmöglich macht.

- Die Zerfallsgeschwindigkeit der jeweils untersuchten Initiatoren: Die Reaktionstemperaturen werden so gewählt, daß der Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizient des Initiators, k_{obs} , im Bereich von ca. 10^{-4} bis 1 s^{-1} liegt.
- Initiatorkonzentration: In ersten Experimenten zeigte sich, daß die Stabilität stationärer Betriebsbedingungen mit zunehmendem Umsatz deutlich abnimmt. Für Monomer-Umsätzen oberhalb 10 % sind Experimente nur noch unter großen Schwierigkeiten durchzuführen. Die Initiatorkonzentration wurde daher so gewählt, daß der erzielbare Monomer-Umsatz bei der optimalen Einsatztemperatur eines Initiators nicht über 11 % liegt. Andererseits sollte der durch den Initiator erzielte Umsatz deutlich über dem thermischen Umsatz liegen. Die Initiatorkonzentrationen für die Untersuchungen der Dialkylperoxide lag somit im Bereich zwischen $6.5 \cdot 10^{-7}$ und $2.1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Je niedriger die optimale Einsatztemperatur eines Initiators liegt, desto höher wurde die Initiatorkonzentration gewählt.
- Massenstrom Ethen: Der Massenstrom des Ethen wurde mit 706 g h^{-1} so gewählt, daß die resultierenden Verweilzeiten mit ca. 140 s im technisch relevanten Bereich liegen. Bei höheren Massenströmen zeigte sich, daß die manuelle Druckregulierung über das Feinventil deutlich schwieriger war und es daher vermehrt zu starken Druckschwankungen kam, die zu instationären Betriebsbedingungen führen.
- Die Vorschubgeschwindigkeit der motorangetriebenen, getakteten Spindelpresse zur Initiatorodosierung wurde so gewählt, daß sich eine gesamte Meßreihe mit nur einer Füllung der Spindelpresse durchführen läßt.
- Die Geschwindigkeit des Rührantriebs wurde mit ca. 1000 U min^{-1} so hoch wie technisch möglich gewählt, um eine möglichst ideale Vermischung der Reaktionsmischung im Rührkessel zu gewährleisten.

3.2.4 Durchführung eines typischen Experiments

Vorbereitung einer Messung

Vor jedem Experiment werden der Reaktor und alle nachfolgenden Komponenten der Anlage zerlegt und bei Temperaturen bis 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 unter Ethen stengelassen. 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 Zelle, die während des Experiments im Probenraum des FT-IR-Spektrometers justiert ist, zu einer extremen Gefahrensituation führt. Als Lichtquelle wird ein weißglühender Globarstift 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 technischen N₂ gespült, um bei einer Undichtigkeit das Entstehen eines zündfähigen Gemisches zu verhindern.

Aus dem gleichen Grund wird vor Beginn und zum Ende eines Experiments das Abluftrohrsystem mit technischen N₂ gespült.

Durchführung einer Messung zur Bestimmung von Initiierungseffektivitäten

Direkt vor dem Experiment wird der Druck in der Anlage auf 50 bar entspannt und die Thermostatisierung der Dosiersysteme angeschaltet. Alle heizbaren Komponenten der Anlage werden auf Solltemperatur gebracht. Die Temperatur des Reaktors und der nachgeschalteten Komponenten wird mit 140 °C so gewählt, daß noch keine Reaktion stattfindet. Wenn die optische Hochdruckzelle ihre Solltemperatur erreicht hat, wird der Druck auf 1 bar entspannt und ein Referenzspektrum der Zelle aufgenommen. Nun wird das Ethen bei geöffnetem Ventil des Massenflußreglers bis auf 2000 bar verdichtet. Bei ca. 1000 bar wird das Regelverhalten des Feinventils geprüft und bei ca. 1400 bar werden der Rührer, sowie die Propionaldehyd-Dosierung (in der Regel 4.5 bis 5 g h⁻¹, das entspricht einer Förderleistung von ca. 6 mL h⁻¹) eingeschaltet. Anschließend wird der Fluß mit Hilfe des Massenflußreglers eingestellt. Der gewählte Ethen-Durchsatz beträgt für die Mehrzahl der Experimente 706 g h⁻¹. Der Reaktionsdruck wird manuell mit Hilfe des Feinventils reguliert. Während des Betriebs registriert das FT-IR-Spektrometer automatisch im vorgegebenen Abstand von 2 min

Spektren, wobei für jedes Spektrum 100 Interferogramme coaddiert werden. Für die Aufnahme der Spektren werden folgende optische Komponenten verwendet: Global Lichtquelle, Silicium-beschichteter Calciumfluorid-Strahlteiler und ein mit flüssigen Stickstoff gekühlter MCT-Detektor. Über die FT-IR-Spektren wird der Umsatz, sowie die Stationarität des Systems kontrolliert. Wenn stationäre Konzentrationsverhältnisse erreicht sind, wird der Reaktor auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Nachdem sich wieder ein stabiler Betriebszustand eingestellt hat, wird ca. acht bis zehn Verweilzeiten gewartet, bevor innerhalb eines definierten Zeitraumes eine Polymerprobe in der Abscheideeinheit genommen wird. Die Masse der Probe wird mittels einer Analysenwaage (Sartorius, Göttingen) bestimmt und daraus der Monomerumsatz berechnet. Es werden mindestens zwei Proben bei konstantem Umsatz genommen. Nachdem auf diese Weise der thermische Grundumsatz bestimmt worden ist, wird die Initiator dosierung eingeschaltet. Nach Erreichen stationärer Polymerisationsbedingungen werden wie beschrieben mindestens zwei Proben genommen. Danach wird die Initiator dosierung ausgeschaltet und der Reaktor auf die nächste Temperatur aufgeheizt. Sobald das System wieder stationär ist werden wieder thermischer Grundumsatz und Umsatz durch Initiator bestimmt. Die Temperatur wird in 10 °C Schritten solange erhöht, bis der Umsatz wieder abnimmt.

Die Initiatorkonzentration lag zwischen $6.5 \cdot 10^{-7}$ und $2.1 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹ im Reaktoreinlaßstrom. Dies führt zu einem maximal erzielbaren Umsatz im Bereich 6 bis 11 %

Durchführung einer Messung zur Bestimmung von Transferkonstanten

Das An- und Abfahren der Anlage erfolgt genauso wie bei den Experimenten zur Initiierungseffektivität. Auf die Anwesenheit eines Initiators wird jedoch verzichtet., da möglichst geringe Monomerumsätze erforderlich sind. Der zu untersuchende Molmassenregler wird entgast und mittels der HPLC-Pumpe zugesetzt. Die Dosierung des Molmassenreglers wird mit Hilfe einer Waage überprüft. Der Reaktor wird auf die gewünschte Reaktionstemperatur geheizt. Nachdem stationäre Polymerisationsbedingungen erreicht sind, werden zwei Polymerproben genommen. Anschließend wird die Konzentration des Molmassenreglers verändert und das Vorgehen wiederholt.

Beendigung des Experiments

Das Experiment wird wie folgt beendet: (1) Die Initiator dosierung wird ausgestellt. (2) Wenn wieder stationäre Betriebsbedingungen herrschen, wird die Propionaldehyddosierung

abgestellt und der Massenflußregler auf maximale Förderleistung gestellt. (3) Sobald eine Abnahme der Propionaldehydkonzentration in den FT-IR-Spektren erkennbar ist, werden die Verdichter auf Bypass-Förderung umgestellt und die gesamte Anlage wird über das Feinventil auf Normaldruck entspannt. Daraufhin werden die Verdichter und alle Heizungen abgeschaltet und die Dosiereinheiten mit *n*-Heptan gespült.

3.2.5 Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung

Alle im Rahmen dieser Arbeit benötigten Molekulargewichtsverteilungen (MWD) von Polyethylen-Polymeren wurden mittels Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie (GPC) in 1,2,4-Trichlorbenzol bei der BASF-AG bestimmt. Zur Kalibrierung wurden LDPE-Standards verwendet.

Bei der Interpretation von experimentellen Molekulargewichtsverteilungen muß berücksichtigt werden, daß diese während eines GPC-Experiments verbreitert werden. Hierzu wurden monodisperse Substanzen vermessen und die Verbreiterung durch das Anpassen einer Gauß-Funktion bestimmt. Das Ausmaß einer Verbreiterung kann durch den σ -Werte dieser Funktion beschrieben werden [21]. Der σ -Wert für Hochtemperatur-GPC-Experimente ist deutlich höher als für Standard-GPC Experimente und beträgt etwa 0.20. Beim Vergleich von modellierten und experimentellen Daten wurde diese Verbreiterung jeweils berücksichtigt.

3.2.6 Fehlerbetrachtung

Experimentelle Ungenauigkeiten

- Die Temperatur im Reaktor wurde über das Thermoelement im Reaktormantel geregelt. Für die Auswertung wurden die Temperaturen der an unterschiedlichen Positionen in die Reaktionsmischung eintauchenden Thermoelemente verwendet. Die Anzeigegenauigkeit dieser Meßstellen beträgt ± 1 °C.
- Der Druck im Reaktionssystem konnte aufgrund der verwendeten Meßgeräte auf ± 6 bar genau bestimmt werden. Die manuelle Druckregelung mittels des Feinventils ließ sich mit einer Genauigkeit von ± 15 bar durchführen.
- Die Förderleistung der HPLC-Pumpe (Knauer) zur Propionaldehyd-Dosierung wurde während des gesamten Meßtages mittels einer Waage kontrolliert und konnte somit auf ± 0.05 g h⁻¹ bestimmt werden.

- Die Umsatzbestimmung erfolgt mittels einer Analysenwaage (Sartorius) und Stoppuhr. Die Unsicherheit der Massenbestimmung des Polymerisats beträgt 0.02 g, die Unsicherheit der Zeitmessung beträgt 2 s. Dies führt bei einer Probennahme über 5 min und einer 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 Initiatorverbrauchskurven für die Peroxyester wurde die Manteltemperatur in der Regel in $10 \text{ }^\circ\text{C}$ Schritten erhöht. Dies entspricht auch in etwa der Änderung der Reaktorinnentemperatur. Somit läßt sich die Bestimmung der optimalen Temperatur mit einer Genauigkeit von $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ durchführen.

3.3 Literaturverzeichnis Kapitel 3

- [1] M. Buback, H. Lendle, *Z. Naturforsch. Part A* **34a** (1979) 1482.
- [2] M. Buback, S. Klingbeil, *Chem. Ing. Tech.* **67** (1995) 493.
- [3] M. Buback, C. Hinton, in *High-pressure Technique in Chemistry and Physics: A Practical Approach*, eds. W. B. Holzapfel, N. S. Isaacs, Oxford University Press, Oxford, New York, Tokio (1997) 151.
- [4] C. Hinton, *Dissertation*, Göttingen (1995).
- [5] S. Klingbeil, *Dissertation*, Göttingen (1995).
- [6] A. T. Blomquist, A. F. Ferris, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 3408.
- [7] S. G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **67** (1945) 17.
- [8] K. Nozaki, P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **68** (1946) 1686.
- [9] G. N. Eyler, C. M. Mateo, E. E. Alvarez, A. I. Canizo, *J. Org. Chem.* **65** (2000) 2319.
- [10] P. D. Bartlett, R. Altschul, *J. Am. Chem. Soc.* **67** (1945) 812.
- [11] M. S. Kharasch, A. Fono, *J. Org. Chem.* **24** (1959) 606.
- [12] A. v. Herk, *persönliche Mitteilung*, Göttingen (1996)
- [13] M. Buback, M. Busch, K. Lovis, F.-O. Mähling, *Macromol. Chem. Phys.* **197** (1996) 303.
- [14] M. Buback, M. Busch, K. Lovis, F.-O. Mähling, *Chem. Ing. Tech.* **67** (1995) 1652.
- [15] M. Busch, *Dissertation*, Göttingen (1993).
- [16] F.-O. Mähling, *Dissertation*, Göttingen (1994).
- [17] L. Wittkowski, *Dissertation*, Göttingen (1998).
- [18] K. Lovis, *Dissertation*, Göttingen (1995).
- [19] F. Nees, *Dissertation*, Karlsruhe (1978).
- [20] M. Buback, *Z. Naturforsch.* **39a** (1984) 399.
- [21] M. Buback, M. Busch, R. A. Lämmel, *Macromol. Theory Simul.* **5** (1996) 845.

Kapitel 4

Bestimmung von Regler-Transferkonstanten in der radikalischen Hochdruckpolymerisation von Ethen

4.1 Einleitung

In der radikalischen Hochdruckpolymerisation werden Kettenlängenverteilungen und somit auch die Materialeigenschaften von Polymeren maßgeblich durch Transferprozesse bestimmt. Der Einsatz von Kettenübertragungsreagenzien (engl.: chain transfer agent = CTA) hat sich bewährt, um die Molmasse der Produkte und die Art der Endgruppen zu kontrollieren [1]. Insbesondere in der Ethen-Homopolymerisation werden diese Substanzen in großem Umfang eingesetzt, um die unerwünschte Bildung extrem hoher Molekulargewichte zu verhindern, die sowohl den Produktionsprozeß als auch die Materialeigenschaften der Polymere negativ beeinflussen können.

In den letzten Jahren haben sich die Bestrebungen deutlich verstärkt, neben dem Umsatz auch die Verzweigungsstruktur und die Molekulargewichtsverteilung in Homo- und Copolymerisationen vorherzusagen [2]. Einerseits erlauben verbesserte Simulationsprogramme und erhöhte Rechenleistungen der verwendeten Computer diese Modellierungen, andererseits macht ein erhöhter Kostendruck in der Polyethylen-Produktion diese ressourcenschonenden Testprozeduren notwendig. Grundlage der Simulationen ist die Kenntnis eines formalen kinetischen Reaktionsschemas und aller relevanten Geschwindigkeitskoeffizienten bei den berechneten Reaktionsbedingungen.

In der Ethen-Homopolymerisation haben sich neben Alkanen, α -Olefinen auch Ketone und Aldehyde als Kettenregler bewährt [3]. Für ein breites Spektrum von Substanzen wurden Transferkonstanten, die die Regelleistung beschreiben, von MORTIMER *et al.* [4] bestimmt. Die Experimente wurden in einem Satzreaktor bei Umsätzen bis 10% durchgeführt. Als weiterer Molekulargewichtsregler wurde jeweils Propan verwendet, um (a) eine homogene Reaktionsführung zu gewährleisten und (b) die Messung des Zahlenmittels der Molekulargewichtsverteilung mit Hilfe des Schmelzflußindex zu ermöglichen [5]. Zur Auswertung wurde die von Mayo [8] entwickelte Methode zur Bestimmung von Transferkonstanten herangezogen. Für einige Molekulargewichtsregler wurden anhand von Messungen bei zwei Temperaturen und Drücken die Aktivierungsparameter (Aktivierungsenergie, Aktivierungsvolumen) der Transferkonstanten bestimmt.

Die in der Literatur vorhandenen kinetischen Daten für Propionaldehyd, Butyraldehyd und Methyläthylketon [6], [7] konnten den Einfluß von Transferreaktionen zum Regler auf die Molekulargewichtsverteilungen der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Polymere nicht mit zufriedenstellender Genauigkeit beschreiben. Deshalb wurde der Einsatz dieser Substanzen als Molekulargewichtsregler in der LDPE-Synthese genauer untersucht. Die Transferkonstanten wurden in einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel (s. Kapitel 3.2) bei geringen Gesamtmonomerumsätzen bestimmt, um Transferprozesse zum Polymer zu minimieren. Die Experimente wurden bei 2000 bar durchgeführt, so daß eine homogene Reaktionsführung gewährleistet werden kann. Die Molekulargewichtsverteilung der Polymere wurden durch Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessen. Aus den Molekulargewichtsverteilungen wurden sowohl unter Verwendung der Mayo-Methode [8] als auch unter Benutzung der von GILBERT *et al.* [9] vorgeschlagenen chain-length-distribution (CLD) Methode Transferkonstanten errechnet.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Vorgehensweise sollte aus folgenden Gründen vorteilhaft gegenüber der von Mortimer benutzten Prozedur sein:

- (1) Es wurde jeweils nur ein Molekulargewichtsregler benutzt. Probleme bei der Trennung der durch verschiedene Kettenüberträger benutzten Effekte können somit nicht auftreten.
- (2) Die Verwendung eines kontinuierlich betriebenen Rührkessels garantiert stationäre Konzentrationen, Umsätze und Molekulargewichtsverteilungen.
- (3) Die Experimente wurden bei geringen Umsätzen durchgeführt. Somit können Transferprozesse zum Polymer minimiert werden.

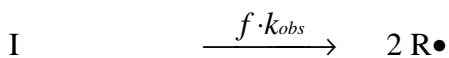
(4) Die zur Auswertung benötigten Zahlenmittelwerte wurden aus der gemessenen Molekulargewichtsverteilung gewonnen und nicht indirekt aus dem Schmelzflußindex abgeschätzt.

Eine andere Vorgehensweise wurde von BUSCH [3] verwendet, um die Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten der Übertragung von Propionaldehyd als Kettenübertragungsreagenz in der Ethen-Homopolymerisation zu bestimmen. Die zugehörigen Transferkonstanten wurden aus einer Endgruppenanalyse der Polymere ermittelt. Dabei wurde die Carbonylgruppe des Propionaldehyds als Sensor für die Regelleistung des Kettenüberträgers verwendet. Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Transferkonstanten sollen mit den Daten von BUSCH verglichen werden.

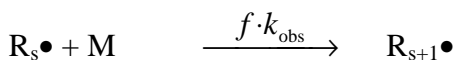
4.2 Methoden zur Bestimmung von Transferkonstanten

Die Bestimmung von Transferkonstanten für radikalische Polymerisationen beruht in der Regel auf folgendem vereinfachten Reaktionsschema:

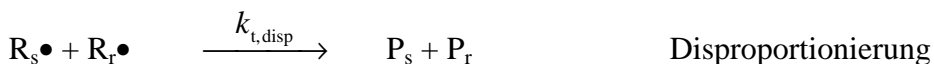
Startreaktion:



Kettenwachstum:



Kettenabbruch:



Übertragung:



mit den Geschwindigkeitskoeffizienten des Initiatorzerfalls (k_{obs}), des Kettenwachstums (k_p) und des Kettenabbruchs mittels Kombination ($k_{t,komb}$) und Disproportionierung ($k_{t,disp}$), der

Übertragung zum Monomer ($k_{tr,M}$) und zum Molekulargewichtsregler ($k_{tr,CTA}$), der Initiatoreffektivität (f), den niedermolekularen Spezies: Initiator (I), Monomer (M), Molekulargewichtsregler (CTA). Die polymeren Spezies, Polymerradikale (R) und Polymere (P), haben die im Index angegebene Kettenlänge.

Alle weiteren Übertragungsreaktionen, wie z.B. Transfer zum Polymer, werden in der Regel bei der Bestimmung von Transferkonstanten vernachlässigt. Die Wahrscheinlichkeit der Übertragung einer Radikalfunktion auf ein Polymermolekül steigt mit dem Umsatz. Bei geringen Umsätzen kann somit bislang das beschriebene Reaktionsschema in guter Näherung verwendet werden.

Transferkonstanten, C_{tr} , sind für ein bestimmtes Monomersystem definiert als das Verhältnis von Transfer- zu Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten: $C_{tr} = k_{tr}/k_p$

4.2.1 Mayo-Methode

Die herkömmliche Vorgehensweise zur Bestimmung von Transferkonstanten ist die sogenannte Mayo-Methode [8]. Dabei wird angenommen, daß der mittlere Polymerisationsgrad, DP_n , bestimmt ist durch das Verhältnis der Wachstums- zur Abbruchgeschwindigkeit. Wenn alle im oben beschriebenen Reaktionsschema angegebenen Terminierungsmöglichkeiten berücksichtigt werden, gilt demnach:

$$DP_n = - \frac{\frac{d[M]}{dt}}{\frac{d[P]}{dt}} = \frac{R_p}{R_t + R_{tr,M} + R_{tr,CTA}} \quad (4.1)$$

Setzt man für die Geschwindigkeiten des Wachstums (R_p), des Kettenabbruchs (R_t), des Transfers zum Monomer ($R_{tr,M}$) und des Transfers zum Kettenregler ($R_{tr,CTA}$) jeweils die aus dem Reaktionsschema abgeleiteten Geschwindigkeitsgesetze ein, so erhält man die Mayo-Gleichung:

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{1}{DP_n^0} + C_{tr,CTA} \frac{[CTA]}{[M]} \quad (4.2)$$

$$\frac{1}{DP_n^0} = C_{tr,M} + \frac{(2 \cdot k_t \cdot [R\bullet])}{k_p \cdot [M]} \quad (4.3)$$

In diesem Ausdruck stellt DP_n den Polymerisationsgrad und DP_n^0 den Polymerisationsgrad ohne zugesetztes CTA dar. $[M]$, $[R\bullet]$, $[CTA]$ bezeichnen die Monomer-, Radikal- und CTA-Konzentration.

Um Transferkonstanten zu ermitteln, wird für verschiedene Konzentrationsverhältnisse $[CTA]/[M]$ aus entstehenden Polymeren der mittlere Polymerisationsgrad bestimmt. Nach Gleichung 4.2 sollte eine Auftragung von $1/DP_n$ gegen $[CTA]/[M]$ eine Gerade mit der Steigung $C_{tr,CTA}$ ergeben. Der Wert für $1/DP_n^0$ wird dabei als konstant angesehen und aus dem y-Achsenabschnitt ermittelt.

Von STICKLER *et al.* [10] wurde eine alternative Auswertung vorgeschlagen. Hierbei wird der massengewichtete mittlere Polymerisationsgrad, DP_w , benutzt, um, unter Annahme einer Polydispersität von zwei, den Wert für DP_n zu bestimmen ($DP_n = DP_w/2$). Hierfür spricht, daß DP_w in der Regel weniger durch Fehler in der Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung (z.B. Wahl der Basislinie in der GPC) beeinflusst wird [11, 12].

4.2.2 CLD-Methode

Eine andere Auswertungsstrategie zur Bestimmung von $C_{tr,CTA}$ [13] and $C_{tr,M}$ [14] in Homo- und Copolymerisationen [11, 15] ist die sogenannte chain length distribution (CLD) Methode von GILBERT *et al.* Ausgangspunkt ist die Molekulargewichtsverteilung, die aus GPC-Experimenten als Gewichtsanteil der Molmasse $w(\log M)$ gegen die logarithmierte Molmasse, $\log M$, erhalten wird. Für die Auswertung nach der CLD-Methode wird die Zahlenverteilung der Molmasse $f(M)$ gegen die Molmasse aufgetragen. Die Umrechnung der Daten wird bei Hutchinson *et al.* [16] detailliert beschrieben. Die beiden Datensätze sind nach folgender Beziehung miteinander verknüpft:

$$f(M) \propto \frac{w(\log M)}{M^2} \quad (4.4)$$

Die CLD-Methode beruht auf dem Geschwindigkeitsgesetz für die zeitliche Änderung der Makroradikalkonzentration. Für diese Konzentration wird das Bodensteinsche Stationaritätsprinzip angenommen:

$$\frac{d[R_n\bullet]}{dt} = k_p[M][R_{n-1}\bullet] - \left(k_p[M] + k_{tr,M}[M] + k_{tr,CTA}[CTA] + k_t[R\bullet] \right) \cdot [R_n\bullet] \approx 0 \quad (4.5)$$

Wenn die Verteilung der „toten“ Polymermoleküle dieselbe ist wie die der Polymerradikale (keine Terminierung durch Kombination), läßt sich daraus für große Polymerisationsgrade ($M \rightarrow \infty$) durch mathematische Umformungen folgende Beziehung ableiten [16, 17]:

$$\lim_{M \rightarrow \infty} f(M) \propto \exp \left(\left(- \frac{(k_{tr,M} \cdot [M] + k_t \cdot [R \bullet])}{k_p \cdot [M]} - C_{tr,CTA} \frac{[CTA]}{[M]} \right) \frac{M}{m_0} \right) \quad (4.5)$$

m_0 bezeichnet das Molekulargewicht des Monomers. Aus der Ableitung nach der Molmasse erhält man Gleichung 4.6, in der die Steigung des hochmolekularen Bereichs Λ_H in einer Auftragung von $\ln f(M)$ gegen M gegeben ist durch:

$$\Lambda_H = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{d[\ln(f(M))]}{dM} = \left(- \frac{(k_{tr,M} \cdot [M] + k_t \cdot [R \bullet])}{k_p \cdot [M]} - C_{tr,CTA} \frac{[CTA]}{[M]} \right) \frac{1}{m_0} \quad (4.6)$$

Zur Berechnung der Transferkonstanten $C_{tr,CTA}$ muß zunächst für verschiedene CTA-Konzentrationen die Steigung Λ_H im hochmolekularen Teil der Zahlenverteilung der Polymere bestimmt werden. Anschließend kann man anhand einer Auftragung von $-d[\ln(f(M))]/dM \cdot m_0$ gegen $[M]_0/[CTA]_0$, der sogenannten CLD-Auftragung, aus der Steigung direkt die Transferkonstante $C_{tr,CTA}$ ablesen.

Die Herleitung dieses Verfahrens ergibt, daß die Steigung $d[\ln(f(M))]/dM$ bei möglichst hohen Molekulargewichten bestimmt werden sollte. MOAD *et al.* [18] zeigten, daß aus linearer Regression in der Nähe des Peakmaximums der Molekulargewichtsverteilung zu den aus dem hochmolekularen Bereich ermittelten Daten identische Resultate erzielt werden sollten. Verschiedene Autoren empfehlen zur Auswertung ebenfalls die Region des Peakmaximums, da dort ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis vorliegt [11, 12].

4.3 Ergebnisse

Die Variation der Reglerkonzentration schlägt sich deutlich in den Molekulargewichtsverteilungen der Polymere nieder. Dies ist am Beispiel des Butyraldehyds in Abbildung 4.1 dargestellt.

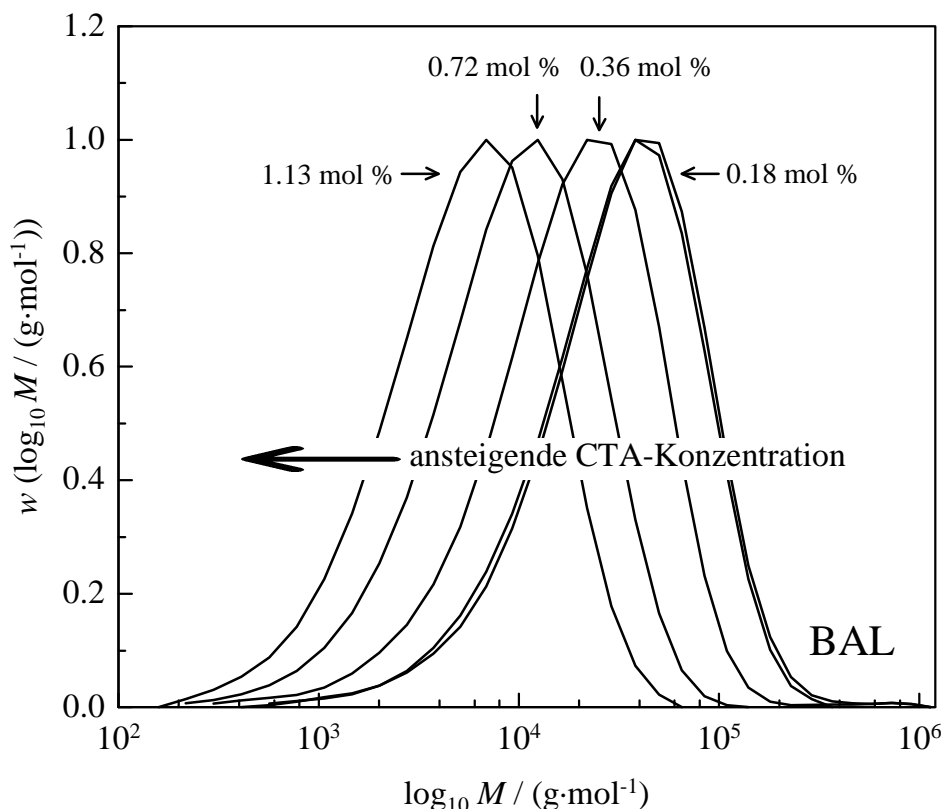


Abb. 4.1: Einfluß der Butyraldehydkonzentration (BAL) auf die Molekulargewichtsverteilung von Polyethylen ($p = 2000 \text{ bar}$; $\tau_{\text{VWZ}} = 140 \text{ s}$; $T_{\text{Mantel}} = 200^\circ\text{C}$)

Die Monomerumsätze waren mit Werten von 1.3 % bis 1.7 % sehr gering. Die Kurven werden erwartungsgemäß mit zunehmender CTA-Konzentration zu niedrigeren Molekulargewichten verschoben. Um die Reproduzierbarkeit zu demonstrieren, wurden zwei Proben aus unabhängigen Experimenten mit einer Butyraldehyd-Dosierung von 0.18 mol % untersucht. Man erkennt die sehr gute Übereinstimmung der Molekulargewichtsverteilungen für die hierbei erhaltenen Polymere. Alle Kurven weisen nahezu dieselbe Breite auf, was auf eine ähnliche Polydispersität hindeutet. Die Molekulargewichtsmittelwerte aller bei 200°C und 2000 bar untersuchten Polymere, die mit Butyraldehyd (BAL), Propionaldehyd (PAL) und Methyläthylketon (MEK) als Kettenübertragungsreagenz hergestellt wurden, sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Die Molekulargewichtsverteilungen besitzen zum Teil hochmolekulare Ausläufer, die zwar nur einen sehr geringen Anteil der Polymerketten ausmachen, durch die aber M_w signifikant beeinflusst wird. Diese hochmolekularen Anteile deuten auf Abweichungen vom idealen Reaktor-Verhalten hin. Es könnte sich um Wandbeläge handeln, also Polymere mit einer verlängerten Verweilzeit im Reaktor. Diese Anteile beeinflussen das zahlengewichtete Molmassenmittel (M_n) nur geringfügig, dagegen wird das massengewichtete

Mittel (M_w) erheblich zu höheren Werten verschoben. Bei der Berechnung von M_n und M_w wurden diese Anteile nicht berücksichtigt.

| CTA | CTA / mol% | DP_n | DP_w | PD |
|-----|------------|--------|--------|------|
| BAL | 0.18 | 648 | 1638 | 2.53 |
| BAL | 0.18 | 674 | 1739 | 2.58 |
| BAL | 0.36 | 368 | 975 | 2.65 |
| BAL | 0.72 | 192 | 495 | 2.57 |
| BAL | 1.13 | 118 | 292 | 2.48 |
| PAL | 0.17 | 711 | 2289 | 3.22 |
| PAL | 0.32 | 338 | 1071 | 3.17 |
| PAL | 0.62 | 169 | 504 | 2.98 |
| PAL | 1.24 | 86 | 223 | 2.59 |
| MEK | 0.36 | 2038 | 4601 | 2.26 |
| MEK | 0.73 | 1200 | 2708 | 2.26 |
| MEK | 1.44 | 514 | 1385 | 2.69 |
| MEK | 2.11 | 351 | 929 | 2.65 |
| MEK | 2.11 | 336 | 950 | 2.83 |

Tab. 4.1: Zusammenfassung der Polymerisationsgrade DP_n , DP_w sowie der Polydispersität (PD) bei der Ethen-Homopolymerisation mit verschiedenen Reglern (CTA) sowie bei Variation der Reglerkonzentration ($p = 2000$ bar; $\tau_{VWZ} = 140$ s; $T_{Mantel} = 200^\circ\text{C}$)

4.3.1 Auswertung nach der Mayo-Methode

In den Abbildungen 4.2 bis 4.4 sind die Mayo-Auftragungen nach Gleichung 4.2 für Butyraldehyd, Propionaldehyd und Methylethylketon dargestellt. Der Polymerisationsgrad DP_n wird direkt aus M_n bestimmt, sowie unter Annahme einer Polydispersität von zwei aus DP_w berechnet.

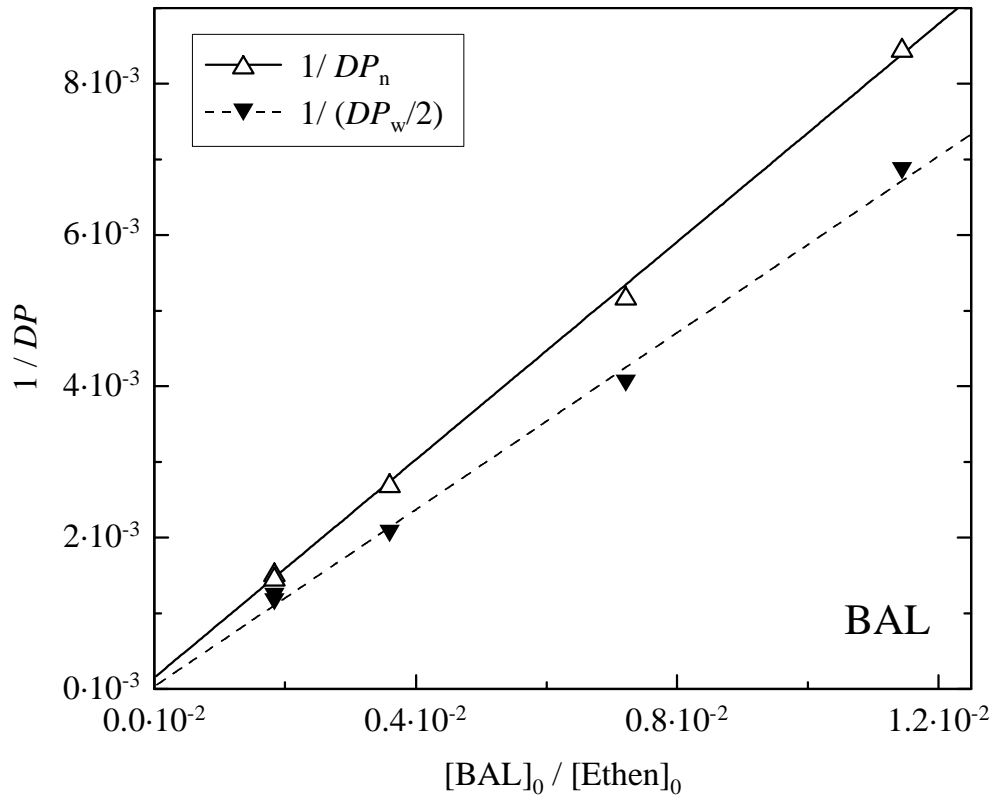


Abb. 4.2: Mayo-Auftragung für Ethen-Homopolymerisationen mit Butyraldehyd als Kettenüberträger ($p = 2000 \text{ bar}$; $\tau_{\text{vWZ}} = 140 \text{ s}$; $T_{\text{Mantel}} = 200^\circ\text{C}$)

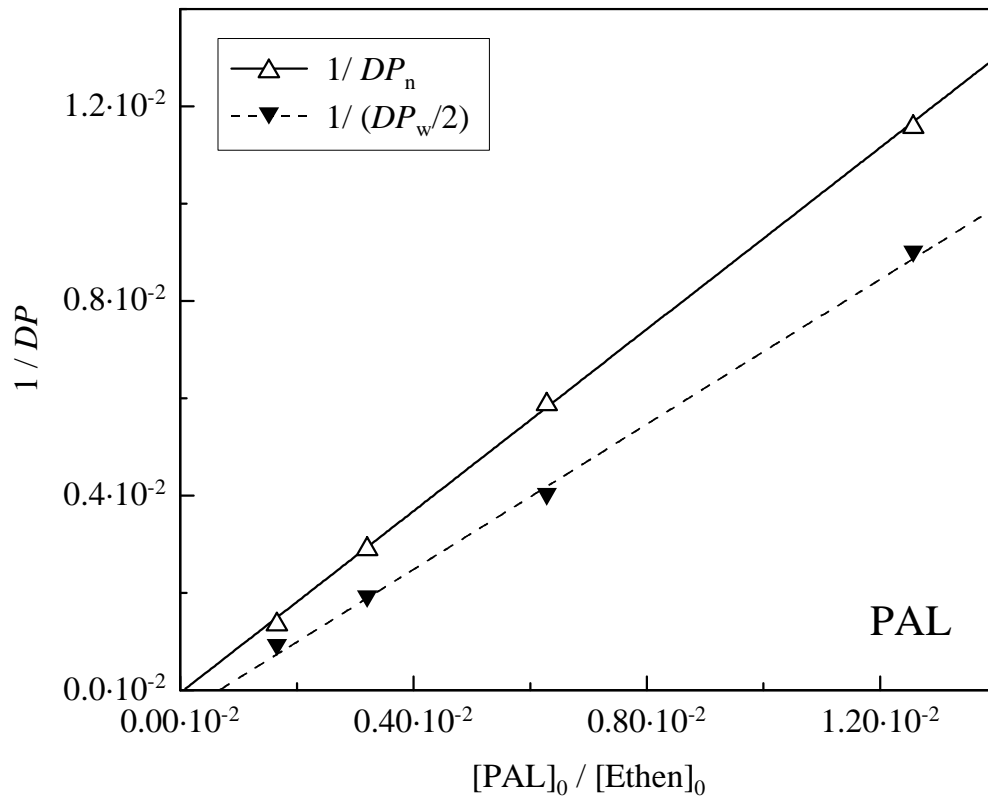


Abb. 4.3: Mayo-Auftragung für Ethen-Homopolymerisationen mit Propionaldehyd als Kettenüberträger ($p = 2000 \text{ bar}$; $\tau_{\text{vWZ}} = 140 \text{ s}$; $T_{\text{Mantel}} = 200^\circ\text{C}$)

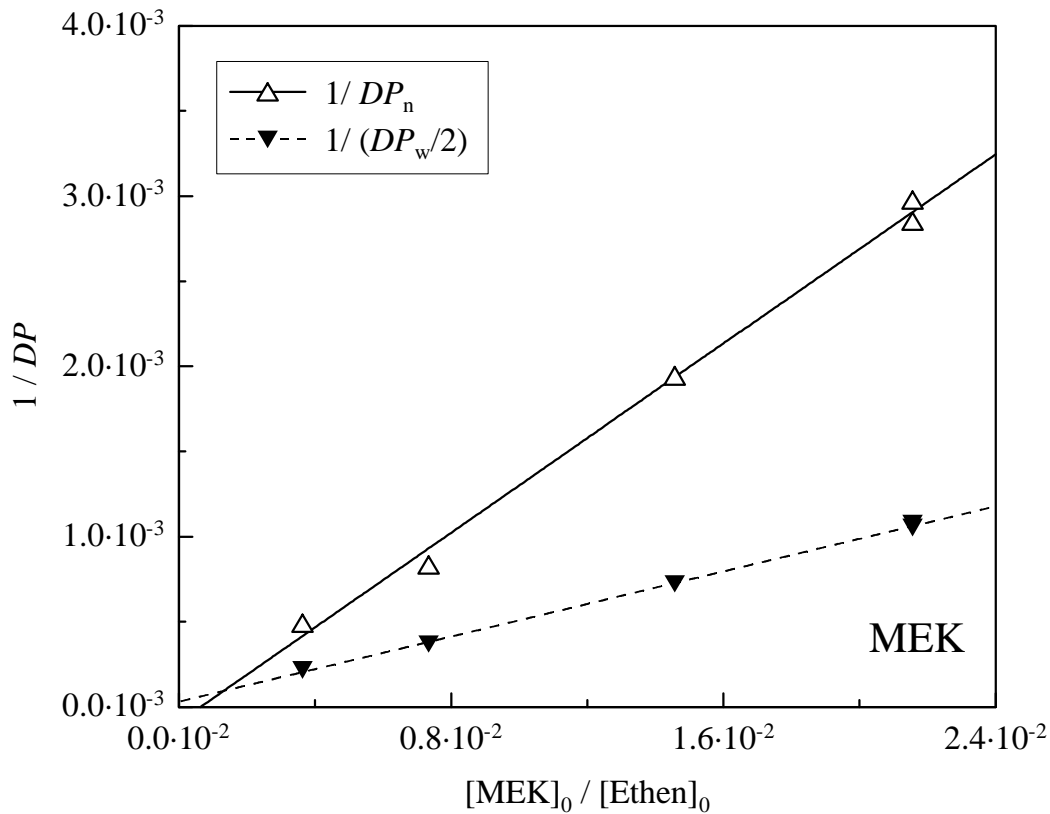


Abb. 4.4: Mayo-Auftragung für Ethen-Homopolymerisationen mit Methylethylketon als Kettenüberträger ($p = 2000 \text{ bar}$; $\tau_{\text{vWZ}} = 140 \text{ s}$; $T_{\text{Mantel}} = 200^\circ\text{C}$)

Aus den unterschiedlichen Steigungen kann man bereits erkennen, daß beide Auswertemethoden zu teils erheblich verschiedenen Transferkonstanten führen. Die Ergebnisse werden in Tabelle 4.2 aufgeführt. Dabei ist auch jeweils die Güte des linearen Ausgleichs durch die Korrelationskoeffizienten angegeben.

| CTA | DP | $C_{\text{tr,CTA}}$ | Korrelationskoeffizient |
|-----|----------|---------------------|-------------------------|
| BAL | DP_n | 0.720 | 0.9995 |
| BAL | $DP_w/2$ | 0.584 | 0.9982 |
| PAL | DP_n | 0.935 | 0.9998 |
| PAL | $DP_w/2$ | 0.746 | 0.9990 |
| MEK | DP_n | 0.139 | 0.9978 |
| MEK | $DP_w/2$ | 0.048 | 0.9995 |

Tab. 4.2: Zusammenfassung der nach der Mayo-Methode berechneten Transferkonstanten von verschiedenen Molekulargewichtsreglern ($p = 2000 \text{ bar}$; $\tau_{\text{vWZ}} = 140 \text{ s}$; $T_{\text{Mantel}} = 200^\circ\text{C}$)

In allen Fällen lassen sich die Daten in guter Näherung linear ausgleichen. Die unter Anwendung von DP_n berechneten Transferkonstanten übersteigen die aus $DP_w/2$ bestimmten Werte um mindestens 20 %.

4.3.2 Auswertung nach der CLD-Methode

Aus den Molekulargewichtsverteilungen wird die zahlengewichtete Verteilung $f(M)$ berechnet und halblogarithmisch gegen die Polymermolmassen M aufgetragen (s. Kapitel 4.2.2). In den Abbildungen 4.4 bis 4.6 wird diese Vorgehensweise demonstriert. Für die niedrigste Molekulargewichtsregler-Konzentration sind jeweils M_n , M_w , M_z und $2M_w$ eingezeichnet.

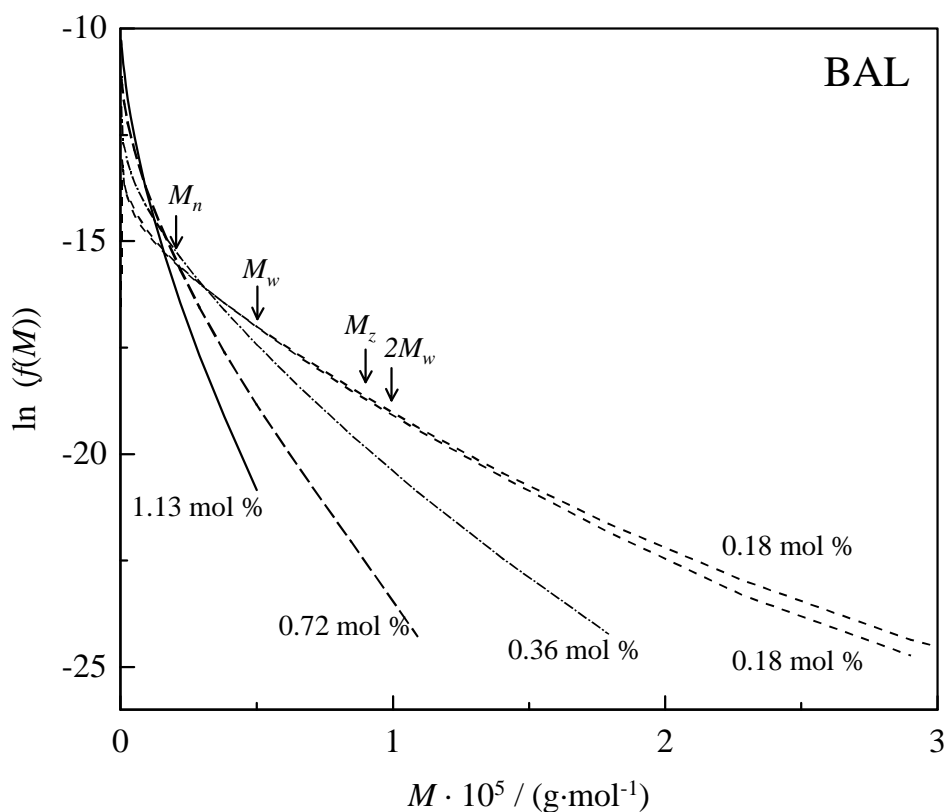


Abb. 4.5: Einfluß der Butyraldehydkonzentration auf die Zahlenverteilung des Molekulargewichts von Polyethylen ($p = 2000 \text{ bar}$; $\tau_{VWZ} = 140 \text{ s}$; $T_{\text{Mantel}} = 200^\circ\text{C}$)

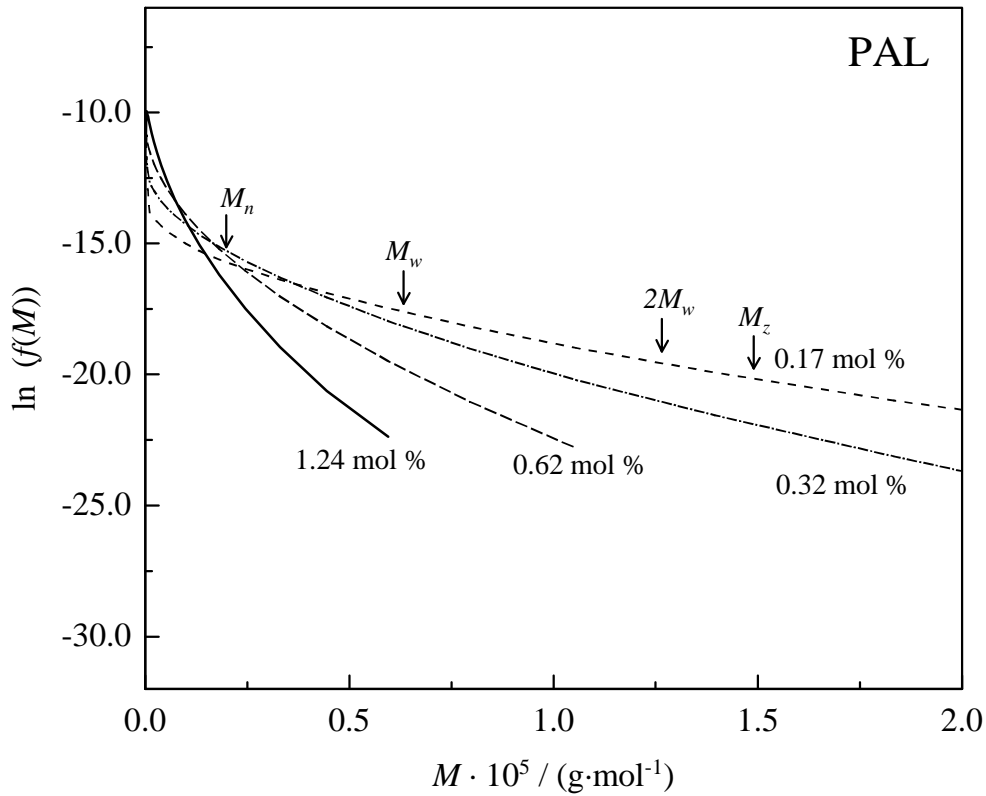


Abb. 4.6: Einfluß der Propionaldehydkonzentration auf die Zahlenverteilung von des Molekulargewichts Polyethylen ($p = 2000 \text{ bar}$; $\tau_{\text{vWZ}} = 140 \text{ s}$; $T_{\text{Mantel}} = 200^\circ\text{C}$)

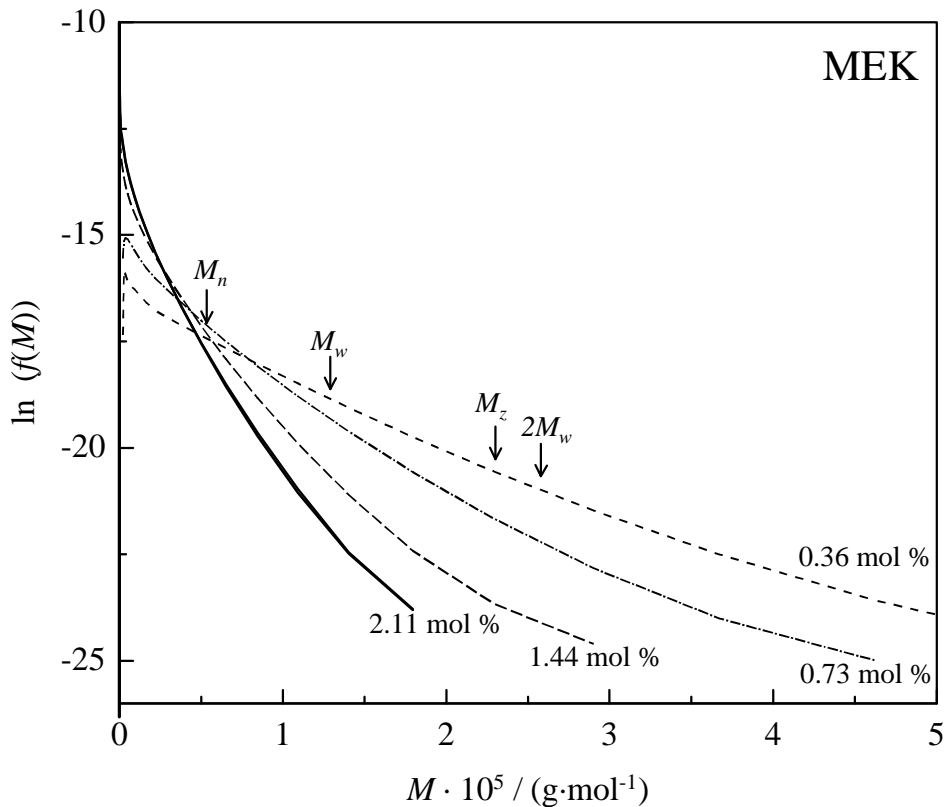


Abb. 4.7: Einfluß der Methylethylketonkonzentration auf die Zahlenverteilung des Molekulargewichts von Polyethylen ($p = 2000 \text{ bar}$; $\tau_{\text{vWZ}} = 140 \text{ s}$; $T_{\text{Mantel}} = 200^\circ\text{C}$)

Da über den gesamten Molmassen-Bereich jeweils eine leichte Krümmung der Graphen beobachtet werden kann, hängt die Steigung direkt vom „Fitbereich“ ab. Deshalb wird folgende Vorgehensweise verwendet. Drei Regionen wurden jeweils gewählt, um die Steigung zu bestimmen:

- (a) der Bereich zwischen M_n und M_w
- (b) der Abschnitt des Peakmaximums (M_n bis M_z)
- (c) ein höhermolekularer Bereich zwischen M_w und $2 M_w$

Die genannten Regionen wurden aus folgenden Gründen verwendet: (1) es konnten bei einem linearen Ausgleich jeweils gute Regressionskoeffizienten erzielt werden, (2) in einigen Publikationen konnten die Regionen (b) und (c) bereits erfolgreich zur Bestimmung von Transferkonstanten genutzt werden [18], (3) aufgrund der hochmolekularen Ausläufer sind noch höhermolekulare Bereiche bei den untersuchten Polymeren zur Auswertung nicht geeignet.

Aus den Steigungen in den ausgewählten Bereichen ergeben sich die in Abbildung 4.8 bis 4.10 dargestellten CLD-Diagramme zur Bestimmung von Transferkonstanten. Die Ergebnisse für $C_{tr,CTA}$ sind in der Tabelle 4.3 zusammengefaßt.

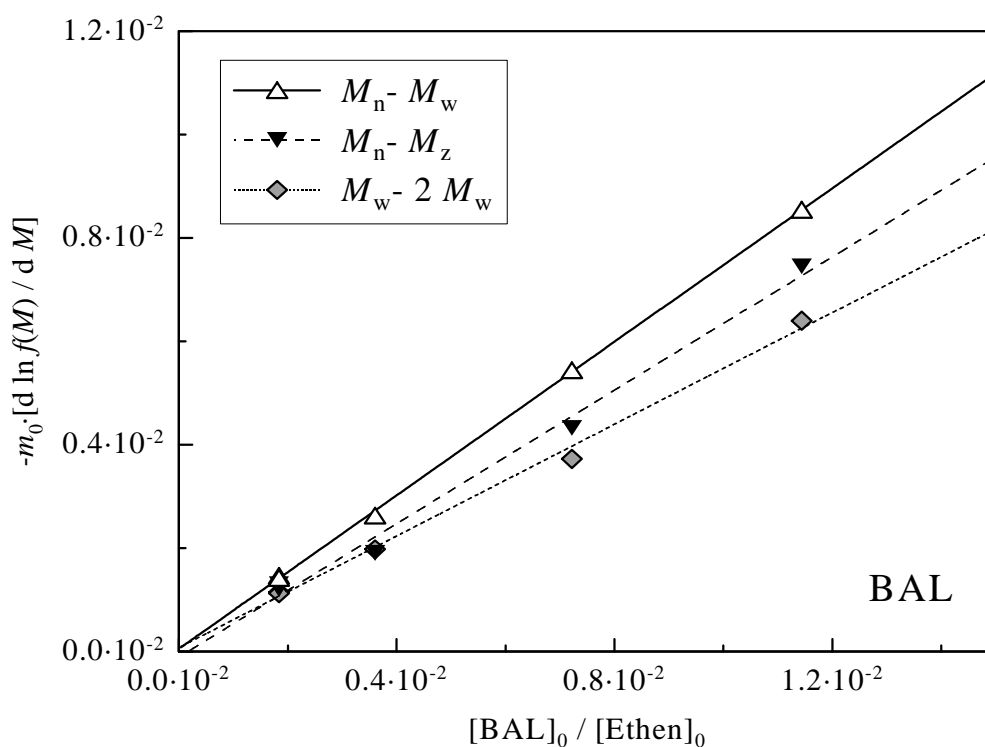


Abb. 4.8: CLD-Auftragung für die Ethen-Homopolymerisation mit Butyraldehyd als Kettenüberträger ($p = 2000 \text{ bar}$; $\tau_{vWZ} = 140 \text{ s}$; $T_{Mantel} = 200^\circ\text{C}$)

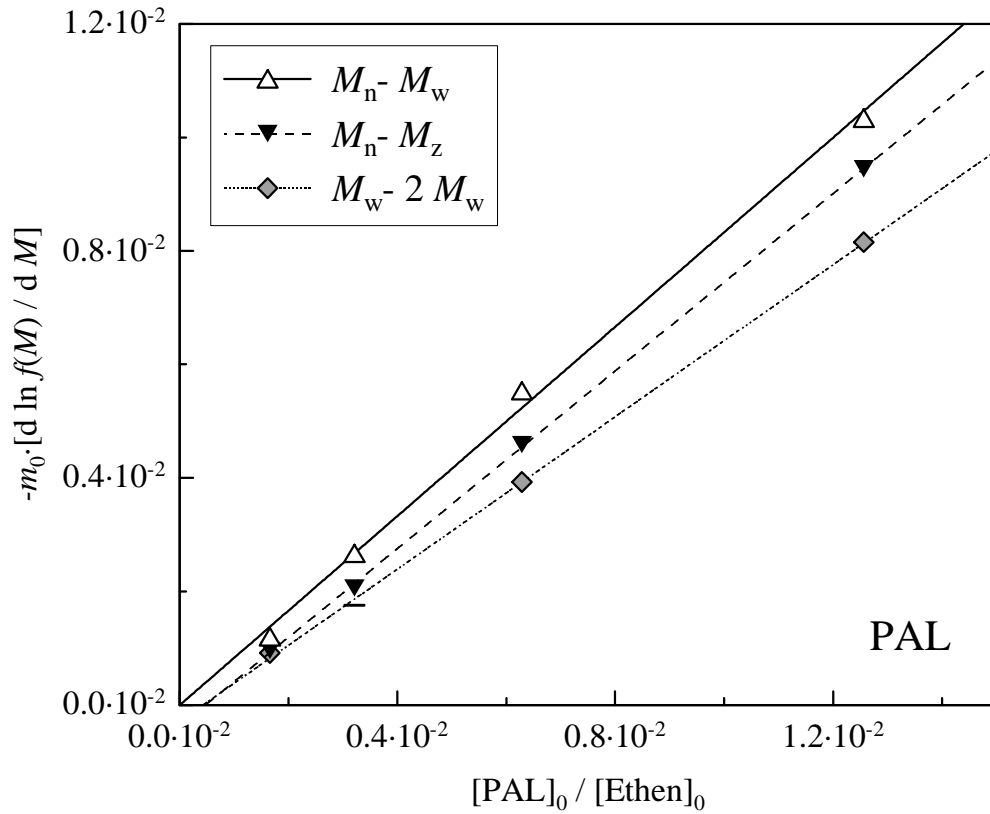


Abb. 4.9: CLD-Auftragung für die Ethen-Homopolymerisation mit Propionaldehyd als Kettenüberträger ($p = 2000 \text{ bar}$; $\tau_{vWZ} = 140 \text{ s}$; $T_{Mantel} = 200^\circ\text{C}$)

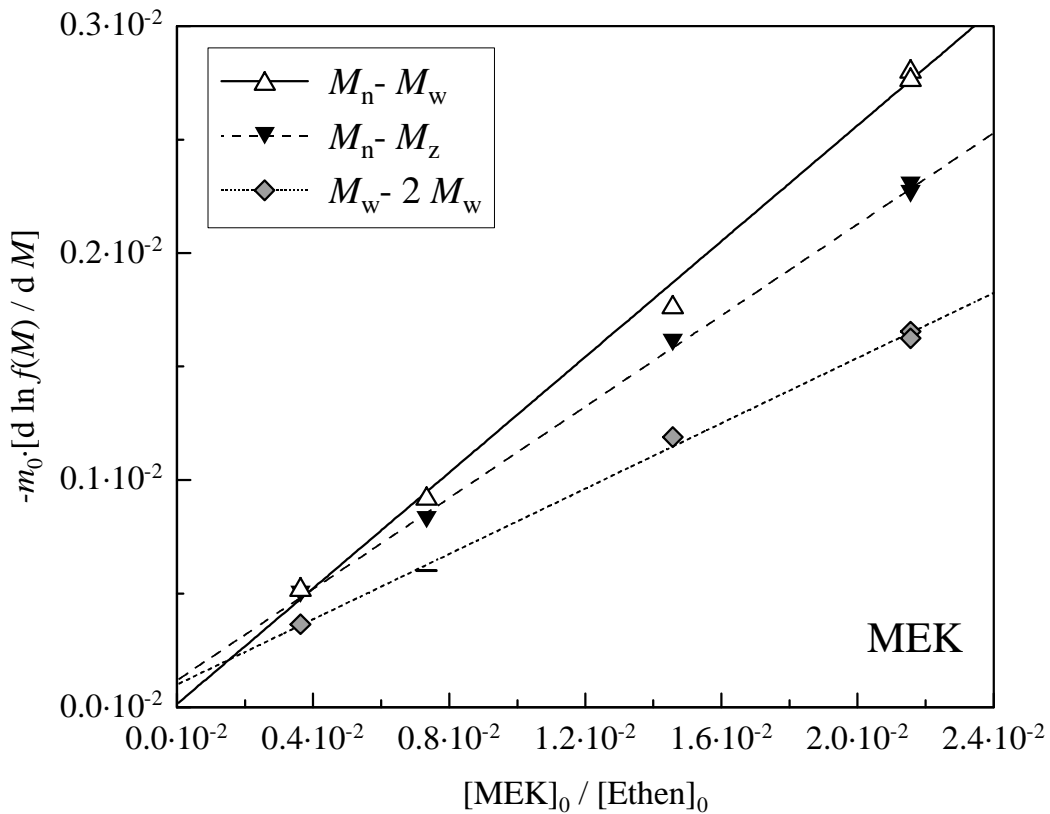


Abb. 4.10: CLD-Auftragung für die Ethen-Homopolymerisation mit Methyl ethyl keton als Kettenüberträger ($p = 2000 \text{ bar}$; $\tau_{vWZ} = 140 \text{ s}$; $T_{Mantel} = 200^\circ\text{C}$)

| CTA | Fitbereich | $C_{tr,CTA}$ | Korrelationskoeffizient |
|-----|---------------|--------------|-------------------------|
| BAL | $M_n - M_w$ | 0.743 | 0.9998 |
| BAL | $M_n - M_z$ | 0.645 | 0.9957 |
| BAL | $M_w - 2 M_w$ | 0.540 | 0.9976 |
| PAL | $M_n - M_w$ | 0.833 | 0.9986 |
| PAL | $M_n - M_z$ | 0.783 | 0.9999 |
| PAL | $M_w - 2 M_w$ | 0.671 | 0.9996 |
| MEK | $M_n - M_z$ | 0.127 | 0.9982 |
| MEK | $M_n - M_z$ | 0.101 | 0.9996 |
| MEK | $M_w - 2 M_w$ | 0.072 | 0.9989 |

Tab. 4.3: Zusammenfassung der nach der CLD-Methode berechneten Transferkonstanten für die untersuchten Molekulargewichtsregler ($p = 2000 \text{ bar}$; $\tau_{VWZ} = 140 \text{ s}$; $T_{Mantel} = 200^\circ\text{C}$)

Folgende Aussage läßt sich anhand der Auftragungen machen:

- Je weiter der „Fitbereich“ zu höheren Molmassen verschoben ist, desto kleiner sind die bestimmten Transferkonstanten: $C_{tr,CTA}(M_n - M_w) > C_{tr,CTA}(M_n - M_z) > C_{tr,CTA}(M_w - 2 M_w)$

4.4 Diskussion

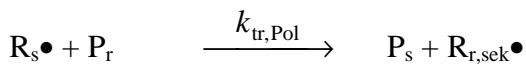
Die gezeigten Auswertestrategien führen zu systematisch voneinander abweichenden Transferkonstanten. In diesem Kapitel soll diskutiert werden, welche der gezeigten Methoden zur Bestimmung von Regler-Transferkonstanten bei der Homopolymerisation von Ethen zu bevorzugen sind.

Dazu wurden Modellierungen der experimentellen Molekulargewichtsverteilungen vorgenommen. Als Grundlage wurde ein Modell der Ethen-Homopolymerisation mit den zugehörigen druck- und temperaturabhängigen Geschwindigkeitskoeffizienten von BUSCH [3] verwendet. Neben den in Kapitel 4.2 gezeigten Reaktionen werden dabei auch der intermolekulare Transfer zum Polymer, das „Backbiting“ (intramolekularer Transfer zum Polymer) sowie die β -Scission von sekundären Radikalen berücksichtigt. Bei der Übertragung der Radikalfunktion auf Polymermoleküle entstehen sekundäre Radikale, die einerseits die Möglichkeit besitzen, unter Ausbildung von Langketten-Verzweigungen (long-chain

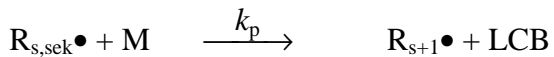
branches) weiterzuwachsen bzw. in ein „totes“ Polymer und ein Radikal zu zerfallen (β -scission). Zudem kann die Radikalfunktion auch intramolekular übertragen werden (backbiting). Dies geschieht bei der Ethen-Homopolymerisation in der Regel unter Ausbildung eines sechsgliedrigen Übergangszustands, bei dem sogenannte Kurzketten-Verzweigungen (short-chain branches) entstehen.

Das in Kapitel 4.2 gezeigte Reaktionsschema wird um die folgenden Reaktionsschritte erweitert:

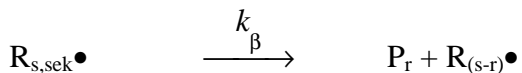
Transfer zum Polymer:



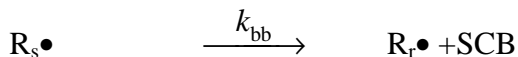
Kettenwachstum von sekundären Radikalen:



β -scission:



backbiting:



mit den Geschwindigkeitskoeffizienten der Übertragung zum Polymer ($k_{tr,Pol}$), des Backbiting (k_{bb}), der β -Scission (k_β), sowie den Indizes für long-chain branching (LCB) und short-chain branching (SCB).

Setzt man in dieses Modell die Reaktionsparameter (Druck, Temperatur, Massenfluß, CTA Konzentration, Umsatz, Reaktorvolumen) aus dem Experiment mit der höchsten BAL-Konzentration ein, so gelingt eine recht gute Modellierung der experimentellen Molekulargewichtsverteilung (MWD). Der Vergleich zwischen Simulation und Experiment ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Ein vereinfachtes Modell ohne Transfer zum Polymer, β -Scission und Backbiting, wie es der Mayo- und der CLD-Methode zugrundeliegt, liefert vor allem im hochmolekularen Bereich eine etwas zu schmale Molmassenverteilung. Als Transferkonstante wurde der mit der konventionellen Mayo-Methode ($1/DP_n$) erhaltene Wert ($C_{tr,BAL} = 0.72$) verwendet.

Aus Daten von MORTIMER wird ebenfalls eine Transferkonstante bei den entsprechenden Bedingungen interpoliert ($C_{tr,BAL} = 0.24$) und zur Simulation verwendet. Die Abweichung von der experimentell ermittelten MWD sind so signifikant, daß diese Werte in der weiteren Diskussion vernachlässigt werden können.

Alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmten experimentellen Molekulargewichtsverteilungen wurden mittels Hochtemperatur-GPC untersucht. Diese Analyse-methode führt zu einer Verbreiterung der MWD [19]. Deswegen wurde für alle modellierten Molmassenverteilungen, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, diese Verbreiterung rechnerisch berücksichtigt, um Experiment und Simulation unmittelbar vergleichen zu können.

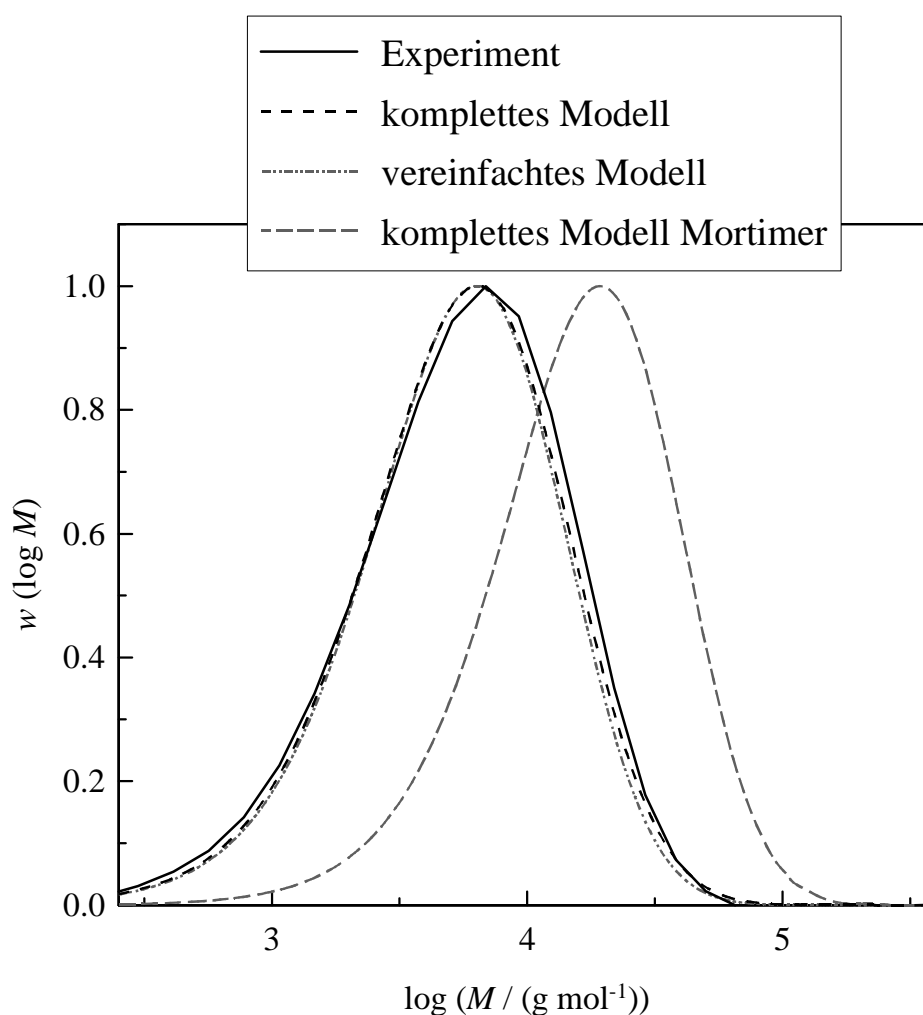


Abb. 4.11: Vergleich von experimenteller und modellierten Molekulargewichtsverteilungen für die Ethen-Homopolymerisation mit 1.13 mol % BAL als Kettenüberträger ($p = 2000 \text{ bar}$; $\tau_{VWZ} = 140 \text{ s}$; $T_{\text{Mantel}} = 200^\circ\text{C}$)

Die errechneten Molekulargewichtsmittelwerte werden in Tabelle 4.4 zusammengefaßt.

| | Experiment | Modellierung vollständiges Modell | Modellierung vereinfachtes Modell |
|-------------------------|------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| $M_n/\text{g mol}^{-1}$ | 3311 | 3678 | 3668 |
| $M_w/\text{g mol}^{-1}$ | 8195 | 8034 | 7716 |

Tab. 4.4: Vergleich von experimentellen und modellierten Molekulargewichtsmittelwerten in der Ethen-Homopolymerisation mit 1.13 mol % BAL als Kettenüberträger ($p = 2000 \text{ bar}$; $\tau_{\text{VWZ}} = 140 \text{ s}$; $T_{\text{Mantel}} = 200^\circ\text{C}$)

Es zeigt sich, daß kaum Unterschiede zwischen den modellierten und experimentellen Mittelwerten auftreten. Demnach sollte für die Ethen-Homopolymerisation die Berechnung von Transferkonstanten nach der Mayo-Methode unter Verwendung von $1/DP_n$ und $1/(DP_w/2)$ mit identischen Ergebnissen möglich sein. In der Praxis verhindern hochmolekulare Anteile, die auf Reaktor-Nichtidealitäten zurückzuführen sind, die sichere Berechnung von M_w und DP_w . Daher wird für das weitere Vorgehen die Verwendung von DP_n empfohlen.

Um eine Bewertung der CLD-Methoden vorzunehmen, sollen die Daten in Abbildung 4.12 auch in Form der zahlengewichteten Verteilung $f(M)$ verglichen werden.

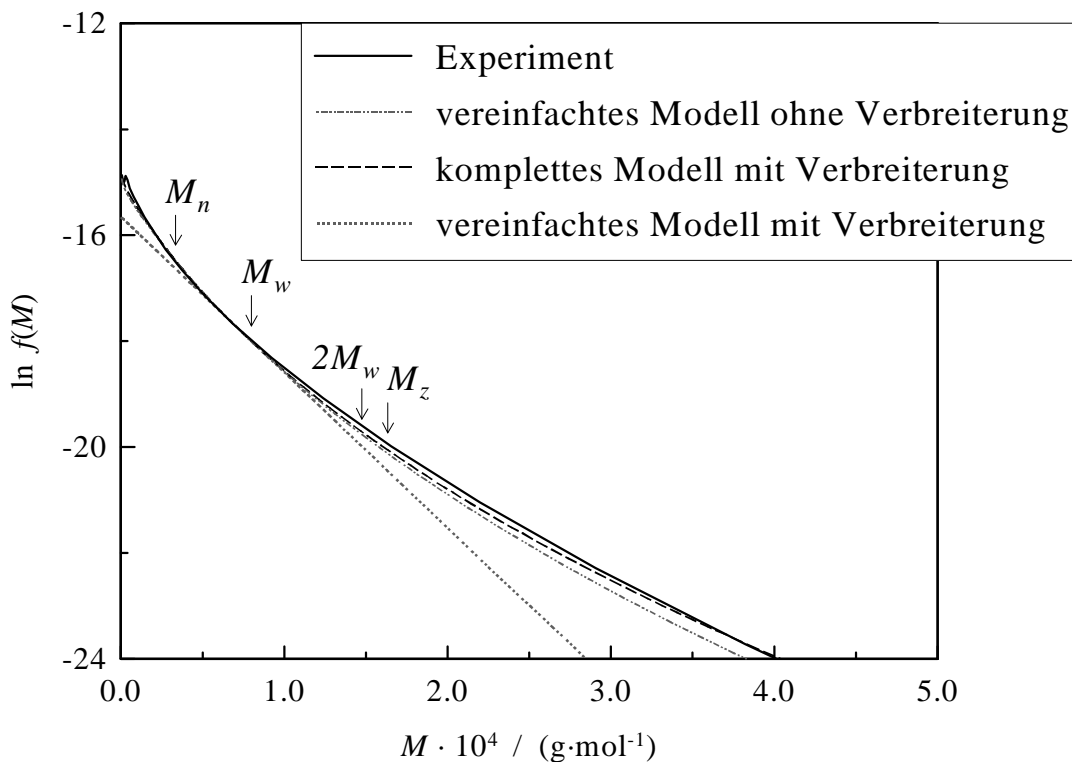


Abb. 4.12: Vergleich von experimenteller und modellierter Zahlenverteilungen in der Ethen-Homopolymerisation mit 1.13 mol % BAL als Kettenüberträger ($p = 2000 \text{ bar}$; $\tau_{\text{VWZ}} = 140 \text{ s}$; $T_{\text{Mantel}} = 200^\circ\text{C}$)

Das vollständige Modell ist in der Lage, die experimentelle Kurve einschließlich der Krümmung über den gesamten Molekulargewichtsbereich zu beschreiben. Für die vereinfachte und die Verbreiterung berücksichtigende Modellierung nimmt die Übereinstimmung mit der experimentellen MWD zu höheren Molmassen ab. Für das vereinfachte Reaktionsschema ohne Verbreiterung erhält man eine Gerade, die für $M > M_w$ deutlich von den anderen Graphen abweicht. Im Idealfall hat der Bereich, in dem die Steigung der Gerade bestimmt wird, keinen Einfluß auf den Wert der Transferkonstanten. Aus einer Auswertung dieser Modellierung erhält man unabhängig vom Fitbereich die ins Modell eingegebene Transferkonstante. Aus den mit anderen kinetischen Modellen abgeschätzten Molmassenverteilungen sollten die gleichen Werte für $C_{tr,CTA}$ erhalten werden, sofern man in dem Bereich die lineare Regression durchführt, in dem die Graphen übereinander liegen, wie dies im Bereich von M_w der Fall ist (s. Abbildung 4.12). Dies bedeutet, daß eine Bestimmung der Transferkonstante des Kettenreglers möglichst weit im niedermolekularen Bereich durchgeführt werden sollte. Dabei gilt es einen Kompromiß mit der in der Herleitung zur CLD-Methode beschriebenen Forderung nach möglichst hohen Molekulargewichten zu finden. Da zwischen M_n und M_w alle in Abbildung 4.12 dargestellten Zahlenverteilungen zusammenfallen, zeigt sich, daß dieser Bereich am besten zur Bestimmung von Transferkonstanten geeignet ist. Daraus läßt sich die Schlußfolgerung ziehen, daß bereits bei den in dieser Arbeit verwendeten niedrigen Monomerumsätzen ein signifikanter Einfluß des Transfers zum Polymer auf die Molekulargewichtsverteilung besteht.

MOAD *et al.* [18] zeigten, daß auch im Bereich des Peakmaximums der Molekulargewichtsverteilung eine sichere Bestimmung von Transferkonstanten erfolgen kann. Die CLD-Methode unter Verwendung des Fitbereichs M_n bis M_w soll im folgenden alternativ zur Mayo-Methode verwendet werden. Die beiden höhermolekularen Fitbereiche (M_n bis M_z und M_w bis $2 M_w$) lassen ohne Berücksichtigung der Übertragung zum Polymer keine exakte Bestimmung von Transferkoeffizienten des CTA zu. HEUTS *et al.* [11] legten zudem dar, daß im Bereich des Peak-Maximums im Vergleich zum hochmolekularen Bereich ein deutlich besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erwarten ist.

In Tabelle 4.5 werden die am geeignetsten angesehenen Datensätze der untersuchten Molmassenregler zusammengefaßt. Es wurde jeweils die Mayo-Methode unter Verwendung des Zahlenmittels und die CLD-Methode mit einem Fitbereich in der Region zwischen M_n und

M_w verwendet. Die berechneten Transferkoeffizienten beider Auswertungsstrategien stimmen sehr gut miteinander überein.

| CTA | Methode | $C_{tr,CTA}$ |
|-----|---------------|--------------|
| BAL | Mayo DP_n | 0.720 |
| BAL | CLD M_n-M_w | 0.743 |
| PAL | Mayo DP_n | 0.935 |
| PAL | CLD M_n-M_w | 0.833 |
| MEK | Mayo DP_n | 0.139 |
| MEK | CLD M_n-M_w | 0.127 |

Tab. 4.5: Zusammenfassung der Transferkonstanten nach der Mayo-Methode ($1/DP_n$) und der CLD-Methode (M_n bis M_w) für die untersuchten Molekulargewichtsregler ($p = 2000$ bar; $\tau_{vWZ} = 140$ s; $T_{Mantel} = 200^\circ C$)

Für Butyraldehyd und Propionaldehyd unterscheiden sich die Transferkonstanten bei $200^\circ C$ um weniger als 20 %. Dies läßt vermuten, daß die Größe der Alkylgruppe nur einen geringen Einfluß auf die Transferkonstante hat. Für MEK wird eine Transferkonstante gefunden, die um etwa den Faktor fünf kleiner als die der Aldehyde ist. Die geringere Transferkonstante des Ketons deutet daraufhin, daß das H-Atom der Aldehydfunktion einen starken Einfluß auf die Reglerwirksamkeit besitzt. Der Mechanismus der Kettenübertragung läuft über den Transfer eines Atoms vom Molekulargewichtsregler zum wachsenden Radikal [1]. Bei Aldehyden wird angenommen, daß das Wasserstoffatom der CHO-Gruppe abstrahiert wird. Die Dissoziationsenergie dieser Bindung wurde für Propionaldehyd (C_2H_5CO-H) in thermochemischen Studien zu 365.7 ± 1.0 kJ/mol [20] bestimmt. Zudem wurde festgestellt, daß die Art des α -Substituenten (H, CH_3 , C_6H_5 , $CH_2=CH$) diese Dissoziationsenergie bei Aldehyden nicht beeinflußt [21]. Bei Methyläthylketon erfolgt die Wasserstoffabstraktion dagegen in α - oder β -Position der Carbonylgruppe. Die Stärke der C-H Bindung ist hier jedoch deutlich größer. Aus thermochemischen Studien ergibt sich eine Reaktionsenthalpie von 386.2 ± 5.9 kJ/mol für die Abspaltung eines sekundären Wasserstoffatoms ($CH_3CO(CH-H)CH_3$) in MEK [22]. Die Abwesenheit des aldehydischen Wasserstoffatoms mit einer geringeren Dissoziationsenergie kann somit als Ursache für die schwächere Reglerleistung angenommen werden.

4.5 Temperaturabhängigkeit der Transferkonstanten von Propionaldehyd und Methylethylketon

Von den untersuchten Kettenübertragungsreagenzien besitzen Propionaldehyd und Butyraldehyd die größte Reglerleistung. Zudem wird PAL auch in der technischen Hochdruck-Synthese von LDPE (low-density-polyethylene) verwendet. Deshalb soll in der vorliegenden Arbeit Propionaldehyd im technisch relevanten Temperaturbereich der radikalischen Ethen-Homopolymerisation eingesetzt werden, um anwendungsnahe Experimente zur Initiatoreffektivität durchzuführen. Für die Planung und Gestaltung dieser Experimente ist die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Transferkonstante hilfreich.

Es wurden bei 2000 bar Werte für $C_{tr,CTA}$ von Propionaldehyd im Bereich von 140°C bis 240°C bestimmt. Um Rückschlüsse auf den Mechanismus der Kettenübertragung zu ziehen, wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen auch Methylethylketon untersucht.

Die Transferkonstanten werden unter Verwendung der Mayo-Methode (DP_n) bestimmt. Diese Vorgehensweise hat sich, wie in Kapitel 4.4 beschrieben, für die zu untersuchenden Polymere bewährt. Für Transferkonstanten, die das Verhältnis je zweier Geschwindigkeitskoeffizienten sind, kann die Temperaturabhängigkeit mit der Arrhenius-Gleichung (Gleichung 4.7) dargestellt werden, wobei A der präexponentielle Faktor, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur sind. Die Aktivierungsenergie, E_a , setzt sich aus der Differenz der Aktivierungsenergien des Übertragungs- und des Wachstumsschrittes zusammen.

$$\ln(C_{tr}) = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (4.7)$$

In Abbildung 4.13 wird die Temperaturabhängigkeit der Transferkonstante des Propionaldehyds aus der vorliegenden Arbeit mit den von MORTIMER [6] und BUSCH [3] angegebenen Daten in einer Arrhenius-Auftragung bei 2000 bar verglichen. Die bei 1378 bar gemessenen Transferkonstanten von Mortimer wurden mit dem von diesem Autor bestimmten Aktivierungsvolumen von $11.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ auf 2000 bar umgerechnet.

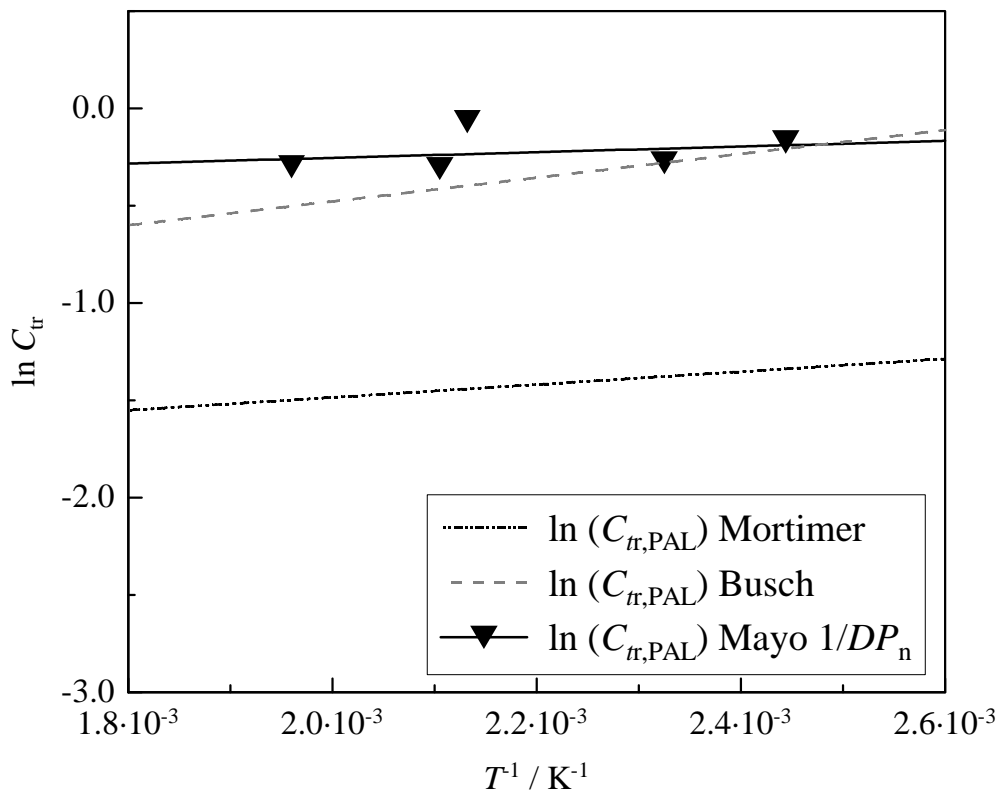


Abb. 4.13: Vergleich der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Temperaturabhängigkeit der Transferkonstante von Propionaldehyd bei 2000 bar mit Daten von Mortimer [6] und Busch [3]

Die Werte von MORTIMER [6] sind signifikant kleiner als die Transferkonstanten der anderen beiden Arbeiten. Dieser Unterschied wird im wesentlichen durch unterschiedlich große präexponentielle Faktoren verursacht. Für alle Datensätze werden niedrige Aktivierungsenergien gefunden: Die Aktivierungsenergie von PAL ($C_{tr,PAL}$) der vorliegenden Arbeit beträgt -1.2 kJ mol^{-1} . Von MORTIMER (-3.5 kJ mol^{-1}) und BUSCH (-5.1 kJ mol^{-1}) wurden etwas stärkere Temperaturabhängigkeiten angegeben. Die niedrige Aktivierungsenergie von $C_{tr,PAL}$ zeigt, daß die beiden Teilschritte Wachstum sowie Übertragung auf Propionaldehyd näherungsweise dieselbe Temperaturabhängigkeit besitzen.

Wie bereits beschrieben, wurden die Transferkonstanten von BUSCH mittels Endgruppenanalyse der Carbonylgruppen im Polymermolekül ermittelt. Insbesondere bei Temperaturen von $T > 200^\circ\text{C}$ liegen die Daten von Busch unterhalb der Werte dieser Arbeit. Eine mögliche Erklärung liefern Untersuchungen von WATKINS *et al.* [23] und KERR *et al.* [24] zur Stabilität des Propionylradikals, das bei der Übertragung der Radikalfunktion gebildet wird. Dieses kann unter Abspaltung eines Kohlenmonoxidmoleküls zu Ethylradikalen zerfallen, welche in der Endgruppenanalyse nicht detektierbar sind. Daher

würde man mit der Endgruppenanalyse eine scheinbare Abnahme der Anzahl der Carbonylgruppen im Polymer und damit auch der Transferkonstanten messen.

Auch gegenüber der von Mortimer benutzten Methode weist die in dieser Arbeit demonstrierte Vorgehensweise einige Vorteile auf:

- (1) Die experimentellen Bedingungen, wie stationäre Reaktionsbedingungen, Bestimmung der kompletten Molekulargewichtsverteilung, niedrige Umsätze, separate Untersuchung jedes Molekulargewichtsreglers, sollten zu genaueren Ergebnissen führen.
- (2) Den Ergebnissen liegt eine größere Anzahl von Meßdaten zugrunde.
- (3) Die experimentellen und modellierten Molekulargewichtsverteilung stimmen sehr gut überein.

Zudem wurde die Temperaturabhängigkeit der Transferkonstante des Methylethylketons im Temperaturbereich von 140°C bis 240°C bei 2000 bar untersucht. Ein Vergleich mit den Daten des Propionaldehyds erfolgt in Abbildung 4.15.

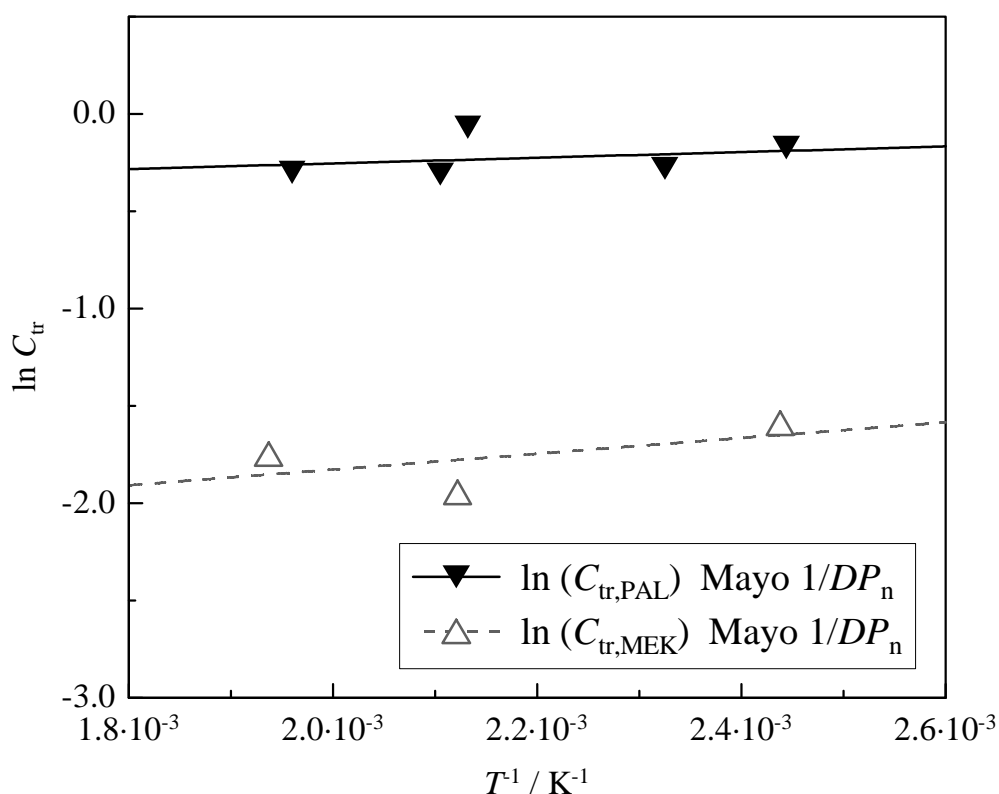


Abb. 4.14: Vergleich der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Temperaturabhängigkeit der Transferkonstante von Propionaldehyd und Methylethylketon bei 2000 bar

Auch für MEK wird nur eine geringe Temperaturabhängigkeit ($E_a = -5.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) beobachtet. Die Streuung der Daten läßt eine Interpretation der leicht voneinander

abweichenden Aktivierungsenergien nicht zu. Die Transferkonstanten von Propionaldehyd und Methylethylketon sind im untersuchten Bereich näherungsweise temperaturunabhängig.

4.6 Zusammenfassung

Die Ergebnisse dieses Kapitel lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Es wurden die CLD- und die Mayo-Methode zur Bestimmung von Transferkoeffizienten in der Ethen-Homopolymerisation verwendet. Es konnte demonstriert werden, daß für die Mayo-Methode $1/DP_n$ und für die CLD-Methode die Steigung der Zahlenverteilung im Bereich zwischen M_n und M_w gewählt werden sollten. Diese beiden Vorgehensweisen führen zu übereinstimmenden Ergebnissen.
- Anhand von Simulationen konnte gezeigt werden, daß die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Werte für $C_{tr,CTA}$ sehr gut geeignet sind, um experimentelle Molekulargewichtsverteilungen zu beschreiben.
- Die Temperaturabhängigkeit der Transferkonstanten von Methylethylketon und Propionaldehyd wurde untersucht. Für beide Verbindungen wurden nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der Transferkonstanten bei 2000 bar bestimmt.

4.7 Literaturverzeichnis Kapitel 4

- [1] G. Moad, D. H. Solomon, „The Chemistry of Free Radical Polymerization“, Elsevier Scienc Ltd, Oxford (1995).
- [2] a) T. Y. Xie, A. E. Hamielec, *Macromol. Theory Simul.* **2** (1993) 455; b) A. Baltas, D. S. Achalias, C. Kiparrisides, *Macromol. Theory Simul.* **5** (1996) 477; c) P. Becker, M. Busch, *Macromol. Theory Simul.* **7** (1998) 435; d) H. C. M. van Boxtel, M. Busch *Macromol. Theory Simul.* (im Druck).
- [3] M. Busch, *Macromol Theory and Simul.* (im Druck).
- [4] A. Brandrup, E. H. Immergut, „Polymerhandbook“, 3rd ed. Wiley Interscience, New York (1989).
- [5] G. A. Mortimer, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **4** (1966) 881.
- [6] G.A. Mortimer, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **10** (1972) 163.
- [7] a) G. A. Mortimer, *J. Polym. Sci. Part A-1* **8** (1970) 1535; b) G. A. Mortimer, *J. Polym. Sci. Part A-1* **8** (1970) 1543.
- [8] F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **65** (1943) 2324.
- [9] a) B. C. Y. Whang, M. J. Ballard, D. H. Napper, R. G. Gilbert, *Aust. J. Chem.* **44** (1991) 1137; b) P. A. Clay, R. G. Gilbert, *Macromolecules* **28** (1995) 552.
- [10] M. Stickler G. Meyerhoff, *Makromol. Chem.* **179** (1978) 2729.
- [11] J. P. A. Heuts, D Kukulj, D. J. Forster, T. P. Davis, *Macromolecules* **31** (1998) 2894.
- [12] J. P. A. Heuts, T. P. Davis, *Macromolecules* **32** (1999) 6019.
- [13] a) M. Fernandez-Garcia, M. Deluge, E. L. Madruga, *Macromol. Chem. Phys.* **198** (1997) 3883; b) K. G. Suddaby, D. R. Maloney, D. M. Haddleton, *Macromolecules* **30** (1997) 702.
- [14] D. Kukulj, T. P. Davis, R. G. Gilbert, *Macromolecules* **31** (1998) 994.
- [15] a) H. A. S. Schoonbrood, S. C. J. Pierik, B. van den Reijen, J. A. Heuts, A. L. German, *Macromolecules* **29** (1996) 6717; b) J. L. de la Fuente, E. L. Madruga, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **36** (1998) 2913.
- [16] R. A. Hutchinson, D. A. Paquet, Jr., J. H. McMinn, *Macromolecules* **28** (1995) 5655.
- [17] P. A. Clay, R. G. Gilbert, *Macromolecules* **28** (1995) 552.
- [18] G. Moad, C. L. Moad, *Macromolecules* **29** (1996) 7727.
- [19] M. Buback, M. Busch, R. A. Lämmel, *Macromol. Theory Simul.* **5** (1996) 845.

- [20] D. F. McMillen, D. M. Golden, *Ann. Rev. Chem.* **33** (1982) 493.
- [21] Z. B. Alfassi, D. M. Golden, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 319.
- [22] R. K. Solly, D. M. Golden, S. W. Benson, *Int. J. Chem. Kinetics* **2** (1970) 11.
- [23] K. W. Watkins, W. W. Thompson, *Int. J. Chem. Kinetics* **5** (1973) 791.
- [24] J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 1611.

Kapitel 5

Kinetik des thermischen Zerfalls von Dialkylperoxiden

5.1 Einleitung

Peroxide werden wegen der niedrigen Dissoziationsenergien der Peroxo-Bindung als Initiatoren in radikalischen Polymerisationen bei Temperaturen bis 300°C und Drücken bis 3000 bar verwendet [1]. Die genaue Kenntnis der Zerfallskinetik in Abhängigkeit von p und T erlaubt die Modellierung des Initiierungsschrittes in technischen Polymerisationen und die Auswahl eines Initiators für gegebene Reaktionsbedingungen. Insbesondere zur Berechnung der Initiatoreffektivität sollten diese Daten bekannt sein.

Dialkylperoxide werden als Hochtemperaturinitiatoren z.B. in der Hochdruck-Polymerisation von Ethen verwendet [2]. Im folgenden wird die Kinetik des Zerfalls eines zyklischen, multifunktionellen Dialkylperoxids in n -Heptan studiert. Für 3,6,9-Triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxy-nonan (Tx-301) wurde der Einfluß von Druck und Temperatur auf den beobachteten Zerfallskoeffizienten 1.Ordnung k_{obs} untersucht. Die kinetischen Parameter, wie Aktivierungsenergie, Aktivierungsvolumen und präexponentieller Faktor werden bestimmt und mit denen von konventionellen Dialkylperoxiden verglichen. Desweiteren soll die Selektivität des Zerfalls der Dialkylperoxide und eventuelle Einflüsse unterschiedlicher Initiatorfragmente auf die Initiierung von Polymerisationen diskutiert werden.

5.2 Zerfallskinetik

5.2.1 Tx-301

Es wurde die Zerfallskinetik des 3,6,9-Triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxyanonan (Tx-301: Strukturformel s. Abbildung 5.1)) verdünnt in *n*-Heptan untersucht. Die Messungen wurden, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, in einem Satzreaktor durchgeführt und FT-IR-spektroskopisch verfolgt. Es wurden jeweils niedrige Peroxidkonzentration von 0.01 mol/L gewählt, um eine mögliche Beeinflussung der Kinetik durch induzierten Zerfall zu vermeiden. Bei diesem Prozeß, der insbesondere bei hohen Initiatorkonzentrationen auftritt, handelt es sich um eine bimolekulare Übertragung der Radikalfunktion von einem Initiatorfragment auf ein Initiatormolekül. EYLER *et al.* [3] zeigten für das zyklische Triperoxid, 3,3,6,6,9,9-Hexamethyl-1,4,7-triperoxyanonan, daß bis zu Konzentrationen von 0.2 mol L⁻¹ in Toluol kein solcher Einfluß auf den Zerfall beobachtet werden kann. Auch für Di-*tert*-butylperoxid, den am besten untersuchten Vertreter der Dialkylperoxide, konnte in unpolaren Lösungsmitteln kein induzierter Zerfall festgestellt werden [4].

Die Abnahme der Peroxidkonzentration während der Zersetzung konnte nicht anhand der C-H Streckschwingung des unzersetzten Moleküls quantitativ verfolgt werden, da dieser Bereich von Banden des Lösungsmittels überlagert wird. Für die kinetische Auswertung wird deshalb die Absorbanz der entstehenden Produkte gewählt. Eine typische Absorbanzspektrenserie einer thermischen Zersetzung von Tx-301 ist in Abbildung 5.2 und 5.3 dargestellt.

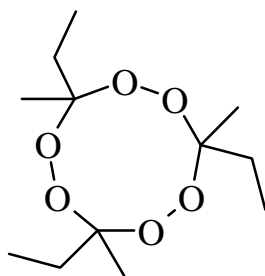


Abb. 5.1: Struktur des untersuchten 3,6,9-Triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxyanonans

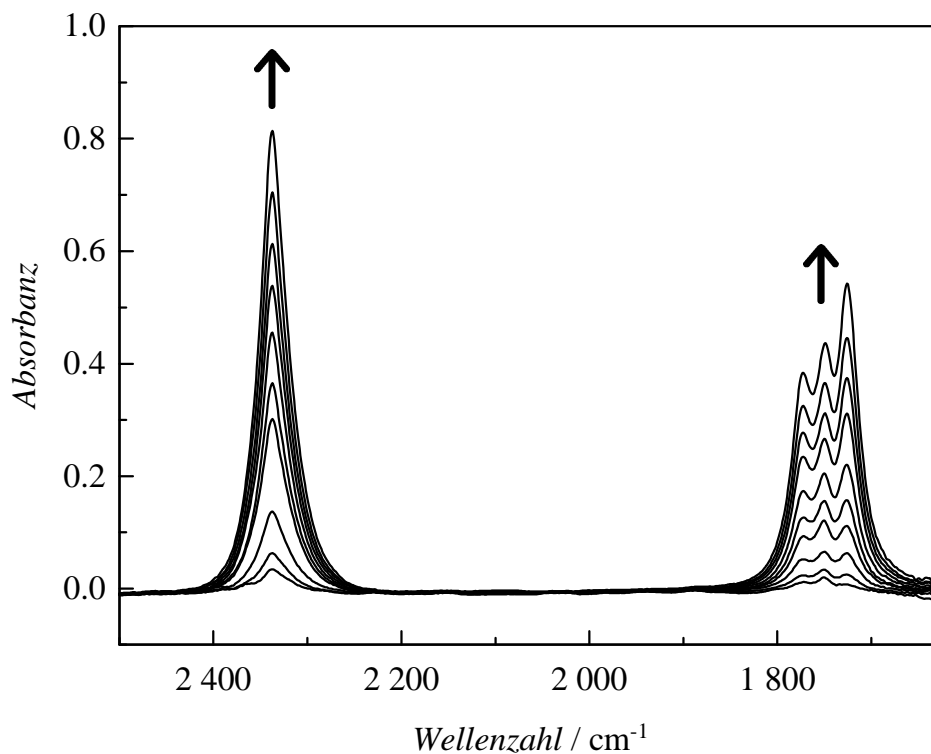


Abb. 5.2: Absorbanzspektrenserie während der thermischen Zersetzung von Tx-301 in n-Heptan bei 500 bar und 170°C (O=C=O Streckschwingung, C=O Streckschwingung)

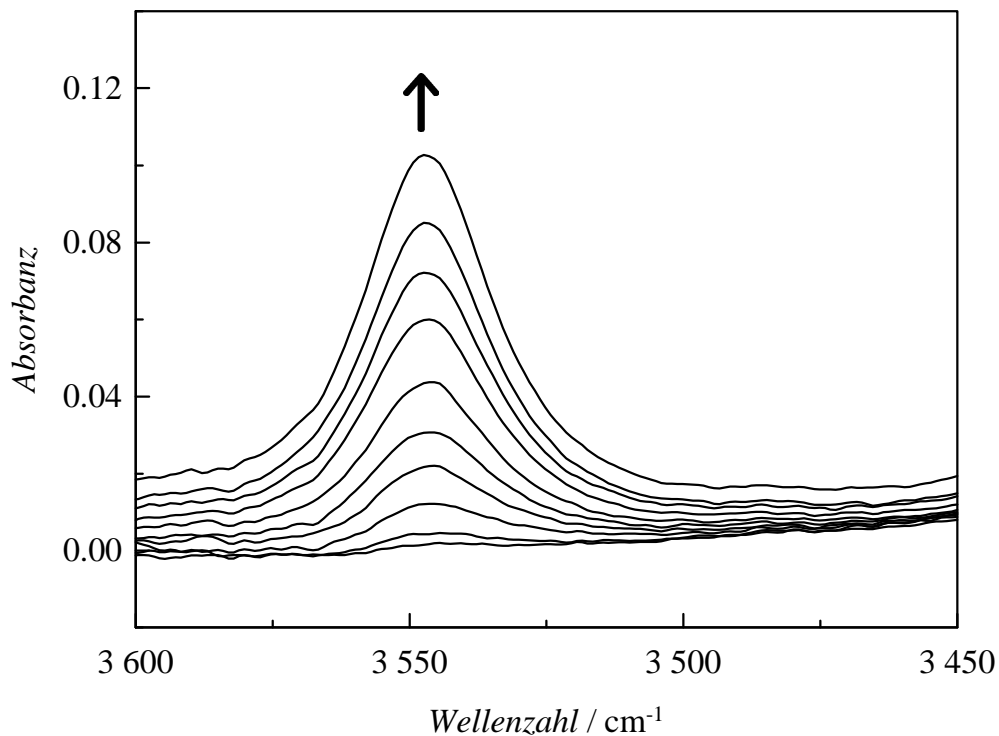


Abb. 5.3: Absorbanzspektrenserie während der thermischen Zersetzung von Tx-301 in n-Heptan bei 500 bar und 170°C (O-H Streckschwingung)

Auf der Grundlage des in Abbildung 5.4 dargestellten vereinfachten Zerfallsschemas des Tx-301 werden die IR- Banden zugeordnet.

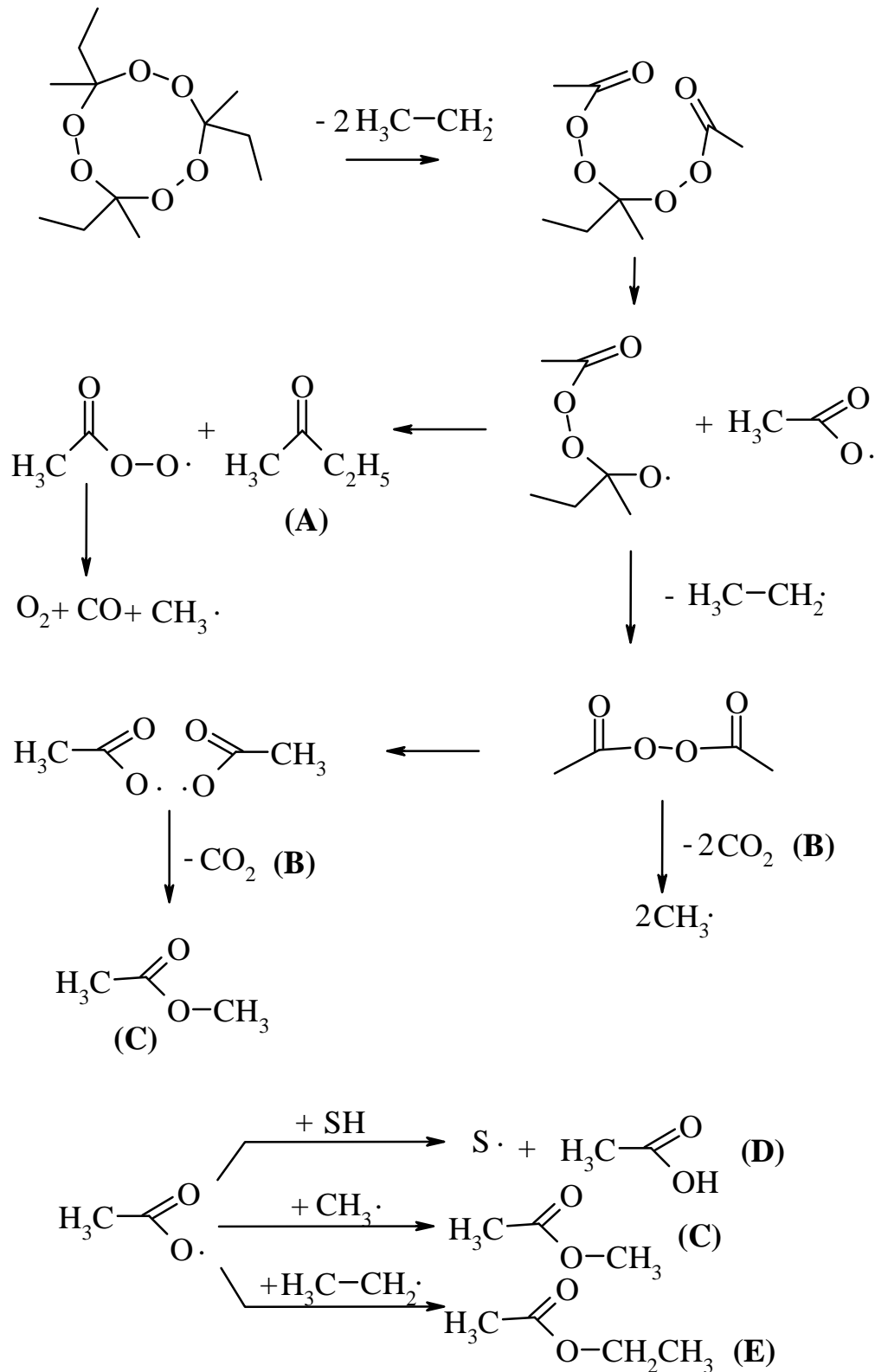


Abb. 5.4: Vereinfachter Zerfallsmechanismus für Tx-301

Dieses Schema wurde aus gaschromatographischen Untersuchungen der Zerfallsprodukte abgeleitet. Es wird angenommen, daß die unterschiedlichen Peroxidbindungen nacheinander (sequentiell) aufbrechen, d.h. als Zwischenprodukte entstehen erneut Peroxide. Dabei handelt es sich beim Zerfall des Tx-301 jeweils um solche, die bei gleichen Reaktionsbedingungen schneller oder zumindest genauso schnell wie die Ausgangsverbindung zerfallen. Tx-301 besitzt als mögliche Abgangsgruppen von potentiellen β -Scission-Reaktionen Ethylgruppen und Methylgruppen. In diesem Fall kann davon ausgegangen werden, daß überwiegend Ethylradikale abgespalten werden, da diese eine höhere Stabilität als Methylradikale besitzen.

In den Spektren werden jeweils drei Arten von Produktbanden detektiert, die sich den folgenden Schwingungen zuordnen lassen:

- 1650-1850 cm^{-1} : Grundton der C=O Streckschwingung
- 2250-2400 cm^{-1} : Grundton der asymmetrischen O=C=O Streckschwingung
- 3500-3600 cm^{-1} : Grundton der O-H Streckschwingung

Anhand des Zerfallsschemas erfolgt die in Tabelle 5.1 dargestellte Zuordnung der IR-Banden zu einzelnen Zerfallsprodukten. Die Richtigkeit dieser Vorgehensweise wird durch einen Vergleich der während der Zersetzung bei 500 bar beobachteten Bandenmaxima mit Daten der reinen Substanzen bei 1 bar bestätigt.

| Wellenzahl / cm^{-1} (500 bar) | Schwingung | Substanz | Bezeichnung im Zerfallsschema | Wellenzahl/ cm^{-1} (1 bar) |
|--|-------------|-----------------------|----------------------------------|---|
| 1726 | C=O Streck. | Methylethylketon | (A) | 1718 [5] |
| 1749 | C=O Streck. | Essigsäuremethylester | (C) | 1745 [5] |
| | | Essigsäureethylester | (E) | 1747 [5] |
| 1772 | C=O Streck. | monomere Essigsäure | (D) | 1774 [6] |
| 2337 | C=O Streck. | Kohlendioxid | (B) | 2337 [5] |
| 3547 | O-H Streck | monomere Essigsäure | (D) | 3530 [6] |

Tab. 5.1: Zuordnung der IR-Banden zu den Produkten des Zerfalls von Tx-301 in n-Heptan bei 500 bar und 170°C sowie Vergleich der Bandenmaxima mit Daten bei 1 bar

Als Grundlage der kinetischen Auswertung wird das Lambert-Beersche Gesetz verwendet. Danach ist die Absorbanz einer Substanz proportional zur Konzentration dieser Substanz. Wenn in den oben genannten Wellenzahlenbereichen eine zeitlich konstante Absorbanz des Lösungsmittels und eine zeitlich nicht konstante Absorbanz der jeweiligen Produkte vorliegt,

eignen sich alle gezeigten Produktbanden zur quantitativen Auswertung. Unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen ist jedoch eine Auswertung im Bereich der O-H-Streckschwingung aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses stark fehlerbehaftet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher der Carbonylbereich mittels Integration von 1690 cm^{-1} bis 1812 cm^{-1} zur Bestimmung der Zerfallskinetik des Tx-301 herangezogen.

Die Vorgehensweise bei der Auswertung von Absorbanz-Zeit-Verläufen nach einer Kinetik 1. Ordnung wurde bei WITKOWSKI [7] am Beispiel des Zerfalls von DTBP demonstriert. Der beobachtete Geschwindigkeitskoeffizient k_{obs} wird aus einer nicht-linearen Regression nach Gleichung 5.1 gewonnen, wobei Abs die integrierte Absorbanz zur Zeit t und p_1 und p_2 anzupassende Parameter sind.

$$Abs = p_1 \cdot \exp(-k_{\text{obs}} \cdot t) + p_2 \quad (5.1)$$

Diese Auswertungsmethode ist gegenüber der Berechnung der Koeffizienten mittels linearer Regression zu bevorzugen, da die lineare Abhängigkeit zwischen der logarithmierten Absorbanz und der Zeit durch additive Terme (z.B. Untergrundabsorbanzen) gestört werden kann. Ein typischer Absorbanz-Zeit-Verlauf des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zerfalls von Tx-301 wird in Abbildung 5.5 gezeigt.

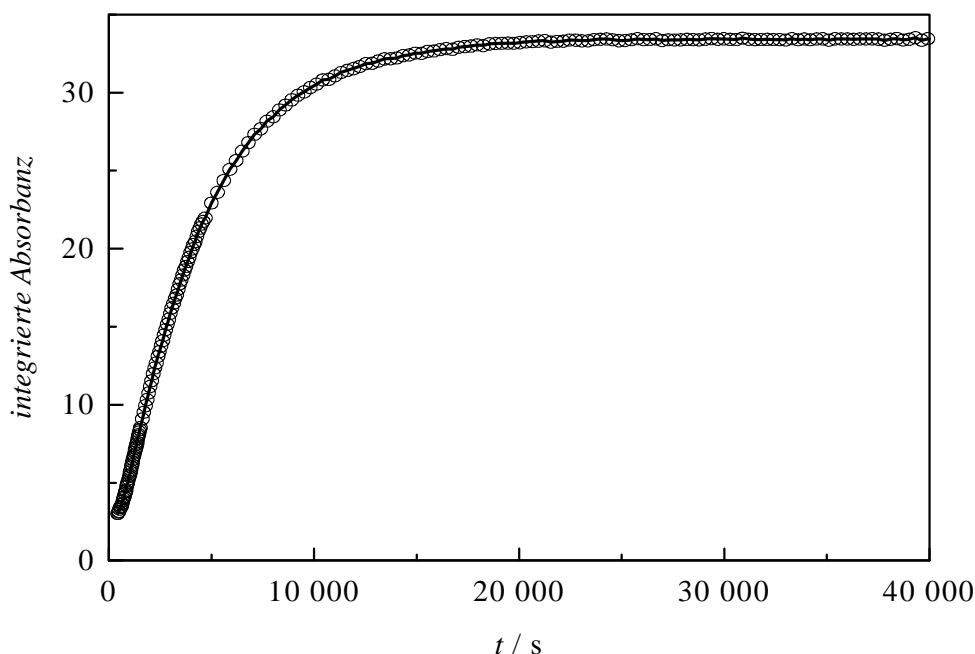


Abb. 5.5: Integrierte Absorbanz der Carbonylbande von 1690 cm^{-1} bis 1812 cm^{-1} (offene Kreise) als Funktion der Zeit für die thermische Zersetzung von Tx-301 in n-Heptan bei 500 bar und 170°C ; die durchgezogene Linie wird durch nicht-lineare Regression nach Gleichung 5.1 erhalten

Schwankungen, die unmittelbar nach Zugabe der Initiatorlösung in die optische Hochdruckzelle bis zur Einstellung eines thermischen Gleichgewichtes auftreten, wurden in der Anpassung nicht berücksichtigt. Eine Beurteilung der Auswertung erfolgt in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe des Regressionskoeffizienten, der die Abweichung zwischen Meßdaten und Anpassung widerspiegelt. Es konnten Regressionskoeffizienten von eins oder nahezu eins erzielt werden, was auf eine sehr gute Übereinstimmung zwischen kinetischem Ansatz und experimentellen Daten hinweist. Die Auswertung unter der Annahme einer Reaktion 1.Ordnung ist somit gerechtfertigt.

Unter Anwendung der zuvor gezeigten Auswertemethode wurde die Temperaturabhängigkeit des Zerfallskoeffizienten von Tx-301 bei 500 bar im Temperaturbereich von 170°C bis 210°C untersucht. Die ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten sind in Anhang C zusammengefaßt.

Für Reaktionen, deren Temperaturabhängigkeit sich nach der Arrhenius-Gleichung (Gleichung 5.2) beschreiben läßt, erhält man aus der Steigung einer Auftragung von $\ln(k_{\text{obs}})$ gegen T^{-1} die Aktivierungsenergie, E_a , und aus dem Schnittpunkt mit der y-Achse den präexponentiellen Faktor, A ,

$$\ln(k_{\text{obs}}) = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (5.2)$$

wobei R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur ist. Abbildung 5.6 zeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Arbeit mit zufriedenstellender Übereinstimmung durch den linearen Ausgleich erfaßt wird. Man erhält für den Zerfall des Tx-301 eine Aktivierungsenergie von $154 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei 500 bar.

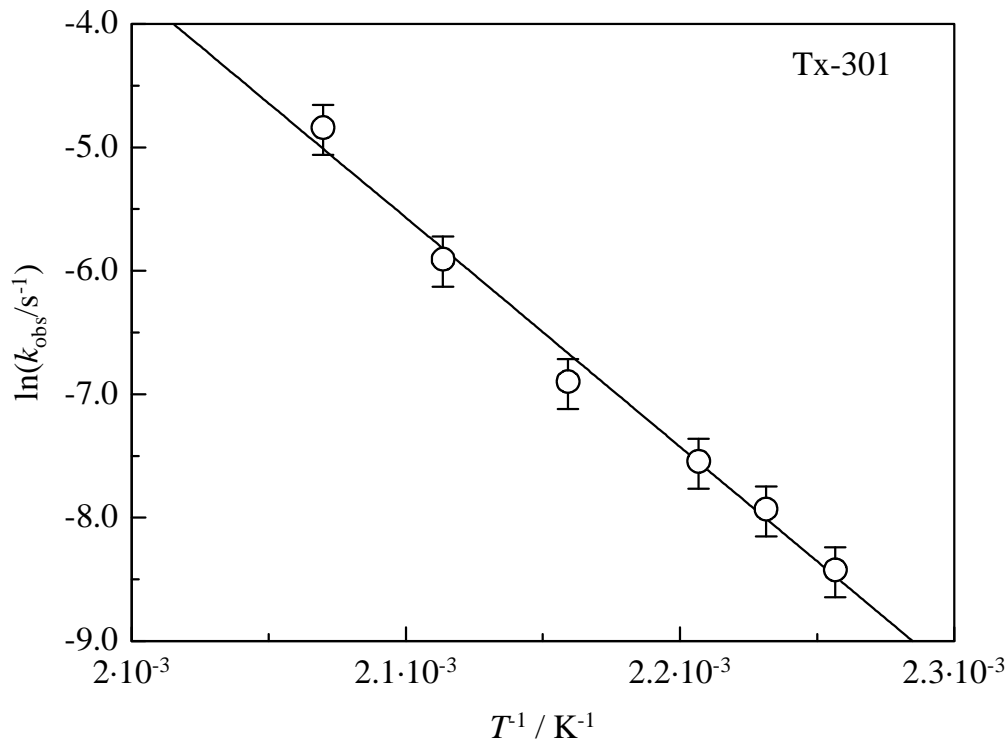


Abb. 5.6: Arrhenius-Auftragung für den Zerfall von Tx-301 bei 500 bar in *n*-Heptan

Nach der Theorie des aktivierten Komplexes läßt sich die Druckabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten bei konstanter Temperatur durch das Aktivierungsvolumen, ΔV^\ddagger beschreiben. Nach Gleichung 5.3 erhält man ΔV^\ddagger aus der Steigung einer Auftragung von $\ln k_{\text{obs}}$ gegen den Druck p .

$$\left(\frac{\partial \ln(k_{\text{obs}})}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V^\ddagger}{R \cdot T} \quad (5.3)$$

Die Druckabhängigkeit von k_{obs} für den Zerfall von Tx-301 in *n*-Heptan bei 210°C ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Die zugehörigen Geschwindigkeitskoeffizienten sind in Anhang B angegeben. Aus der Steigung erhält man ein Aktivierungsvolumen von $11.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für den Druckbereich zwischen 100 und 2000 bar.

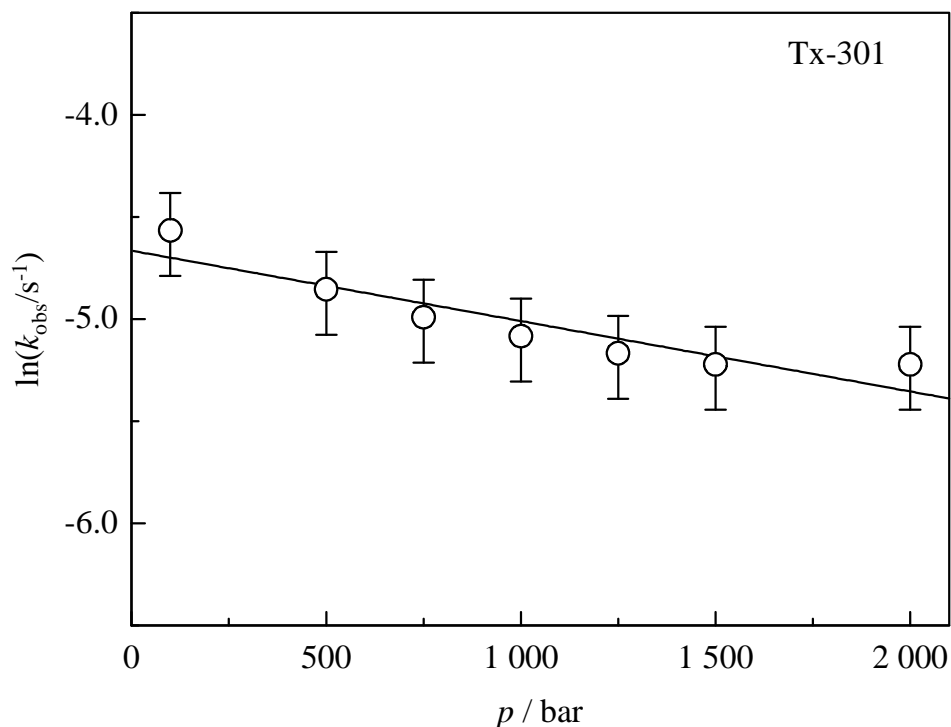


Abb. 5.7: Druckabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizienten von Tx-301 bei 210°C in *n*-Heptan

5.2.2 Dialkylperoxide

In Kapitel 6 soll die Initiatoreffektivität der in dieser Arbeit untersuchten Dialkylperoxide bestimmt werden. Dafür ist die Kenntnis der Geschwindigkeitskoeffizienten des Peroxidzerfalls im System Ethen/Polyethylen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur wichtig. Die in *n*-Heptan bestimmte Zerfallskinetik sollte in sehr guter Näherung auf die Ethen-Polymerisation übertragbar sein. Eine Interpolation der Meßdaten erfolgt auf Basis der Arrhenius-Gleichung. BUBACK UND SANDMANN [8] demonstrierten diese Vorgehensweise am Beispiel von *tert*-Butylperoxyestern. Unter der Voraussetzung, daß (a) der präexponentielle Faktor A unabhängig von p und T ist, (b) die experimentell Aktivierungsenergie vom Druck abhängt und (c) das Aktivierungsvolumen temperaturunabhängig ist, kann man nach Gleichung 5.4 direkt Geschwindigkeitskoeffizienten anhand der Aktivierungsparameter (E_a , A , ΔV^\ddagger) errechnen.

$$k_{\text{obs}}(p, T) = A \cdot \exp \left(- \frac{E_a \cdot 1000 - p_{E_a} \cdot \frac{\Delta V^\ddagger}{10} + p \cdot \frac{\Delta V^\ddagger}{10}}{R \cdot T} \right) \quad (5.4)$$

In diese Gleichung lassen sich direkt die in Tabelle 5.2 angegebenen Größen mit den entsprechenden physikalischen Einheiten einsetzen, wobei p_{Ea} der Druck ist, bei dem die Aktivierungsenergie bestimmt wurde.

Tabelle 6.2 faßt die Aktivierungsparameter des thermischen Zerfalls der Dialkylperoxide zusammen, für die, wie in Kapitel 6 beschrieben, eine Bestimmung der Initiatoreffektivität erfolgen soll. Für Tx-D liegen keine kinetischen Koeffizienten in *n*-Heptan vor. Aus Untersuchungen zur Halbwertszeit [9], die mittels DSC in Chlorbenzol durchgeführt wurden, kann abgeleitet werden, daß die Zerfallskinetik näherungsweise mit der des *tert*-Butylperoxyacetats (TBPA) übereinstimmt. Im weiteren werden somit für 2,2-Di(*tert*-butylperoxy)butan (Tx-D) die Aktivierungsparameter des TBPA [10] verwendet. Der Zerfall von Di-*tert*-butylperoxid (DTBP) in *n*-Heptan wurde von BUBACK und LENDLE bei Drücken bis 2300 bar und Temperaturen zwischen 140°C und 200°C untersucht [11]. Für Di-*tert*-amylperoxid (DTAP) wurden Zerfallskoeffizienten bei 2000 bar in *n*-Heptan bestimmt [12]. Die Koeffizienten sind im Durchschnitt um einen konstanten Faktor von 2.3 größer als die des DTBP. Für die Berechnung der Zerfallsgeschwindigkeit wird somit ein um diesen Faktor größerer präexponentieller Faktor verwendet. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit wurden Aktivierungsenergie und Aktivierungsvolumen des DTBP benutzt.

| Peroxid | A / s^{-1} | $E_a / kJ mol^{-1}$ | p_{Ea} / bar | $DV^\ddagger / cm^3 mol^{-1}$ | $k(1bar, 150^\circ C) / s^{-1}$ |
|---------|----------------------|---------------------|----------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Tx-D | $7.05 \cdot 10^{15}$ | 150.4 | 2000 | 18.2 (1000 bar) | $4.47 \cdot 10^{-3}$ |
| DTAP | $2.76 \cdot 10^{15}$ | 151.4 | 500 | 10.1 | $6.52 \cdot 10^{-4}$ |
| DTBP | $1.20 \cdot 10^{15}$ | 151.4 | 500 | 10.1 | $2.83 \cdot 10^{-4}$ |
| Tx-301 | $3.15 \cdot 10^{14}$ | 154.3 | 500 | 11.5 | $3.33 \cdot 10^{-5}$ |

Tab. 5.3: Aktivierungsparameter der thermischen Zersetzung von Dialkylperoxiden in *n*-Heptan

In Abbildung 5.8 wird die berechnete Temperaturabhängigkeit der in dieser Arbeit verwendeten Initiatoren im Bereich von 150°C bis 250°C bei 2000 bar verglichen.

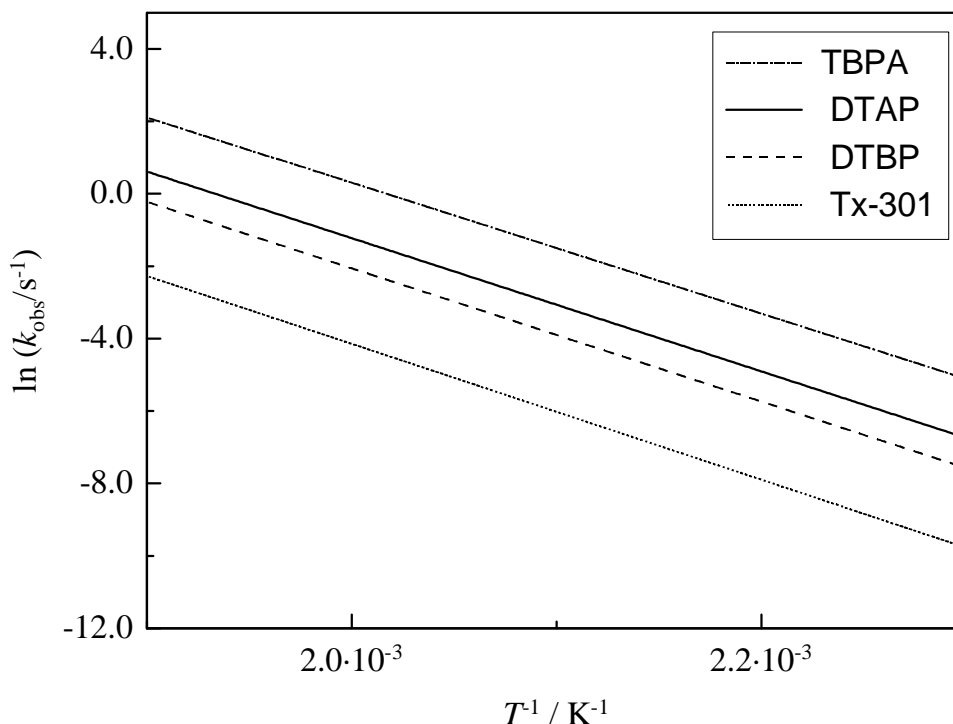


Abb. 5.8: Arrheniusauftragung für den Zerfall verschiedener Dialkylperoxide bei 2000 bar in n-Heptan

Man erkennt, daß sich die Geschwindigkeit des Zerfalls der angegebenen Initiatoren im gezeigten Temperaturbereich signifikant unterscheidet und die Größe der Geschwindigkeitskoeffizienten für eine gegebene Temperatur in der Reihenfolge Tx-D > DTAP > DTBP > Tx-301 abnimmt. Da der Unterschied in den Aktivierungsenergien nur gering ist, verlaufen die Geraden nahezu parallel.

5.3 Selektivität des Dialkylperoxidzerfalls

Durch die homolytische Dissoziation der O-O-Bindung von Peroxiden werden Radikale gebildet, die auf unterschiedliche Art und Weise Polymerisationen initiieren können. Die Art der initiierenden Spezies hängt dabei von der Struktur des Ausgangsmoleküls ab. Da die Initiatorfragmente meist als Endgruppen in Polymermoleküle eingebaut werden, ist ein Einfluß auf die Polymereigenschaften (z.B. thermische Stabilität und Lichtempfindlichkeit) denkbar.

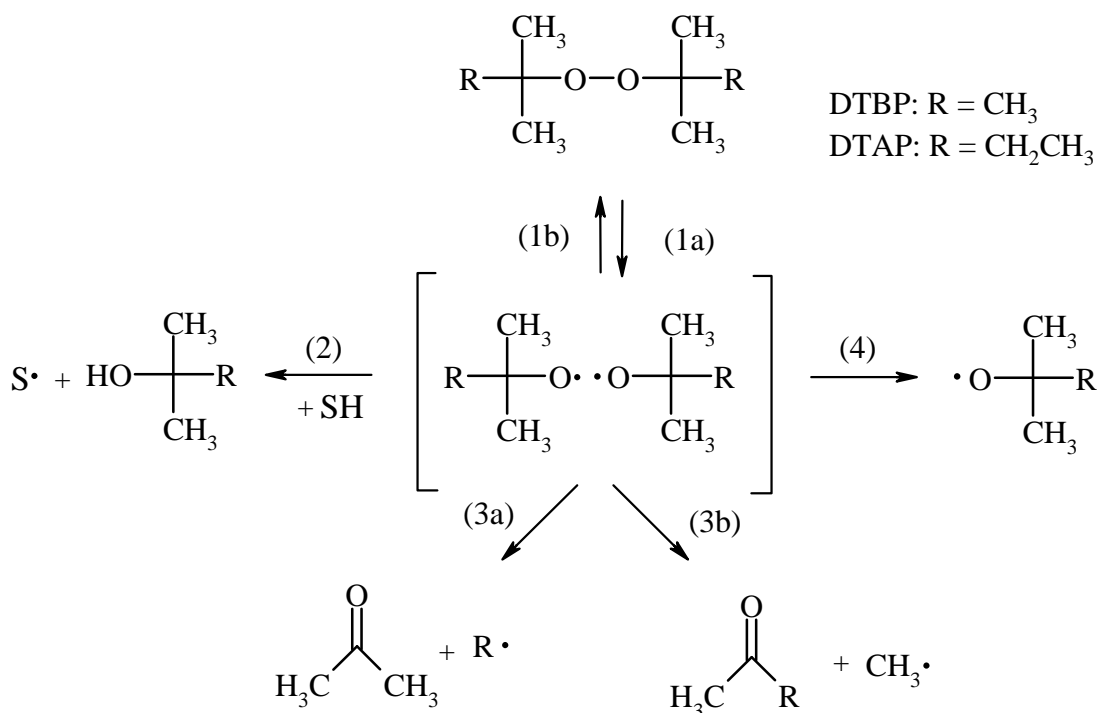
Unter Umständen kann die Initiatoreffektivität auch durch die Bildung von reaktionsträgen Radikalen, die aufgrund einer höheren Lebensdauer eine höhere Wahrscheinlichkeit zur Kombination besitzen, erniedrigt werden. Somit ist die Kenntnis des Zerfallsmechanismus von erheblichem anwendungstechnischen Interesse.

Anhand von Abfangreaktionen wurden die Mechanismen für einige Dialkylperoxide [13, 14, 15] untersucht. Der beobachtbare Geschwindigkeitskoeffizient k_{obs} sollte mit Ausnahme der Rekombination zur Ausgangsverbindung durch diese, dem primären Bindungsbruch nachgeschalteten Prozesse nicht beeinflusst werden. Als Hauptprodukte des Zerfalls werden, in Abhängigkeit vom Peroxidmolekül, in unterschiedlichem Ausmaß C-zentrierte oder O-zentrierte Radikale gebildet, deren Fähigkeit zur Wasserstoff-Abstraktion unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Bei Wasserstoff-Abstraktionen von Polymermolekülen werden in der Regel sekundäre Radikale gebildet. Durch Anlagerung von Monomeren entstehen Langkettenverzweigungen, die die Eigenschaften des entstehenden Polymers beeinflussen können.

5.3.1 „Konventionelle“ Dialkylperoxide

Für DTBP und DTAP ist der beobachtete Zerfallsprozeß in Abbildung 5.10 dargestellt. Nach dem Bruch der Peroxidbindung mit k_{obs} entstehen bei den symmetrischen Dialkylperoxiden zwei identische Alkoxyradikale (*tert*-Butoxy- oder *tert*-Amyloxy-Radikale). Für diese Spezies gibt es bei der Verwendung als Initiator von radikalischen Polymerisationen vier Hauptreaktionskanäle:

- (1) **Rekombination** zum Ausgangsmolekül: Dieser Reaktionsschritt sollte keinen Einfluß auf die Selektivität des Zerfalls sondern lediglich auf den beobachtbaren Geschwindigkeitskoeffizienten k_{obs} haben (scheinbare Verlangsamung).
- (2) **H-Abstraktion**: Das entstandene sauerstoffzentrierte Alkoxyradikal abstrahiert ein Wasserstoffatom von umgebenden Solvens-, Monomer-, oder Polymermolekülen (SH). Dabei entsteht der entsprechende Alkohol sowie ein Alkylradikal bzw. Allylradikal (S•).
- (3) **Scission**: Dem primären Bindungsbruch ist ein weiterer Zerfall nachgeschaltet. Die entstehenden Produkte sind ein Keton und ein Alkylradikal. Im Falle des DTBP sind die Produkte der Reaktionen (3a) und (3b) identisch.
- (4) **Addition**: Das Alkoxyradikal startet durch Anlagerung an eine Doppelbindung eine Polymerkette.



Schema 5.10: Zerfallsschema von DTBP und DTAP

Es ergeben sich zwei grundsätzlich unterschiedliche Initiierungsarten für die Polymerisation: (a) durch Addition eines Radikals, das aus dem Initiatorzerfall hervorgegangen ist (Reaktion (3) und (4)), an Monomere oder (b) durch Abstraktion eines H-Atoms (Reaktion (2)) einer umgebenden Spezies (Lösungsmittel, Monomer, Polymer). Im folgenden soll der Anteil dieser Reaktionsschritte am gesamten Zerfallsprozeß für DTBP und DTAP sowie eventuelle Auswirkungen auf den Initiierungsmechanismus diskutiert werden.

WATANABE *et al.* [13] untersuchten bei 140°C und 1 bar mit einer neu entwickelten Radikalabfangreagenz, α -Methylstyrol-Dimer (MSD), den Zerfall einiger Dialkylperoxide in nicht polymerisierenden Systemen. Die Ergebnisse werden im folgenden zusammengefaßt:

- In Abhängigkeit vom eingesetzten Peroxid tritt unter den genannten Reaktionsbedingungen in sehr unterschiedlichem Maße β -Scission auf. *Tert*-Amyloxyradikale zerfallen zu 95 %, während *tert*-Butoxyradikale nur zu 38 % diesen Reaktionsschritt vollziehen (Reaktion (3)). Die Stabilität der im Zerfallsschritt entstandenen *tert*-Alkoxyradikale unterscheidet sich also deutlich.
- Reaktionsprodukte der β -Scission der *tert*-Amyloxyradikale sind fast ausschließlich Ethylradikale und Aceton (Reaktion (3a)).

Eine weitere Untersuchung von WATANABE *et al.* [14] befaßt sich mit der Fähigkeit der entstandenen Radikale, Wasserstoff zu abstrahieren. Dazu wurden bei 140°C Experimente mit MSD in Cyclohexan als Modellsubstanz für Polyethylen u.a. für DTBP und DTAP durchgeführt. Die Resultate sind im folgenden wiedergegeben.

- Auch in Cyclohexan ist die β -Scission der *tert*-Amyloxyradikale (76 %) wesentlich stärker ausgeprägt als die der *tert*-Butoxyradikale (11 %). Die beim Zerfall des DTAP gebildeten *tert*-Amyloxyradikale reagieren auch hier schnell weiter und besitzen somit eine geringere Lebensdauer als die *tert*-Butoxyradikale.
- Der Anteil der Radikale, die Wasserstoff abstrahieren, ist für DTBP (79 %) im Vergleich zu DTAP (22 %) wesentlich höher.
- Wasserstoffatome werden nahezu ausschließlich durch die sauerstoffzentrierten Alkoxyradikale abstrahiert, Alkyllradikale sind wesentlich weniger reaktiv.

Man erkennt, daß das Ausmaß der Abstraktion von Wasserstoff mit zunehmendem Anteil der β -Scission sinkt. Diese Fähigkeit hängt also von der mittleren Lebenszeit der entsprechenden Alkoxyradikale ab. In Übereinstimmung dazu fanden MERKARBANE UND TABNER [15] bei 109°C, daß *tert*-Butoxyradikale ca. 5.5 mal häufiger Wasserstoff abstrahieren als *tert*-Amyloxyradikale.

Es muß aber zusätzlich berücksichtigt werden, daß das Verhältnis von Addition zu β -Scission des *tert*-Butoxyradikals temperaturabhängig ist. WATANABE *et al.* [16] untersuchten die Abhängigkeit der β -Scission im Temperaturbereich von 130 bis 150°C und bestimmten die Aktivierungsenergie und den präexponentiellen Faktor des Verhältnisses der Geschwindigkeitskoeffizienten:

- Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil der β -Scission zu. Es wurde eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit ($E_a = 32$ kJ/mol) des Verhältnisses der Geschwindigkeitskoeffizienten von Addition zu β -Scission gefunden.

Das bedeutet, daß sich im Einsatzbereich des DTBP und des DTAP in der Ethen-Homopolymerisation zwischen 200 - 300°C der Unterschied in der Selektivität des Zerfalls von DTBP und DTAP stark verringern sollte. Eine quantitative Vorhersage lassen die aufgeführten Daten aufgrund der dafür notwendigen Extrapolation von 50 - 150°C nicht zu.

Zudem muß berücksichtigt werden, daß die beschriebenen Untersuchungen zum Zerfallsmechanismus nicht in Gegenwart von Monomeren durchgeführt wurden. In einem

polymerisierenden System darf man erwarten, daß der Anteil an Alkoxyradikalen, die durch Anlagerung an Monomermoleküle eine wachsende Kette starten erheblich über den Werten liegt, die von WATANABE *et al.* [13, 14] gefunden wurden.

5.3.2 Multifunktionelle Dialkylperoxide

Das Zerfallsschema für TX-D kann ebenso wie das des bereits diskutierten Tx-301 aus gaschromatographischen Untersuchungen der Zerfallsprodukte abgeleitet werden. Aufgrund der Multifunktionalität dieser Initiatoren bieten sich sehr viele unterschiedliche Reaktionskanäle. Auch für TX-D wird davon ausgegangen, daß ein sequentieller Bindungsbruch erfolgt. Als Zwischenprodukte werden beispielsweise *tert*-Butylperoxyacetat (TBPA) und *tert*-Butylperoxypropionat (TBPProp) gebildet. Diese zerfallen bei gleichen Reaktionsbedingungen schneller oder genauso schnell wie die Ausgangsverbindung. Geringere Effektivitäten können auf die Bildung der *tert*-Butylperoxyestern als Zwischenprodukt zurückzuführen sein, die ihrerseits *f*-Werte unterhalb von eins besitzen [17]. Diese Aussagen sollen im folgenden Kapitel überprüft werden.

5.4 Literaturverzeichnis Kapitel 5

- [1] G. Luft, H. Grimm, M. Dorn, *Angew. Makromol. Chem.* **174** (1990) 165; G. Luft, M. Dorn, *Angew. Makromol. Chem.* **188** (1991) 177; R. A. Hutchinson, R. E. Fuller, *Dechema Monographs*, **134** (1998) 35.
- [2] R. A. Hutchinson, R. E. Fuller, *Dechema Monographs*, **134** (1998), 35.
- [3] G. N. Eyler, C. M. Mateo, E. E. Alvarez, A. I. Canizo, *J. Org. Chem.* **65** (2000) 2319.
- [4] G. Moad, D. H. Solomon, „The Chemistry of Free Radical Polymerization“, Elsevier Science Ltd, Oxford (1995).
- [5] K. G. R. Pachler, F. Matlok, H.-U. Gremlich, „Merck FT-IR Atlas“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1988).
- [6] E. M. Borschel, Dissertation Göttingen (1988).
- [7] L. Wittkowski, *Dissertation*, Göttingen (1998).
- [8] M. Buback, J. Sandmann, *Z. Phys. Chem.* **214** (2000) 583.
- [9] AKZO NOBEL, „Initiators For High Polymers“ (1998).
- [10] M. Buback, S. Klingbeil, J. Sandmann, M.-B. Sderra, H.-P. Vögele, H. Wackerbarth, L. Wittkowski, *Z. Phys. Chem.* **210** (1999) 199.
- [11] M. Buback, H. Lendle, *Z. Naturforsch.* **34a** (1979) 1482.
- [12] H.-P. Vögele, *unveröffentlichte Ergebnisse* (1998).
- [13] Y. Watanabe, H. Ishigaki, H. Okada, S. Suyama, *Polym. J.* **29** (1997) 366.
- [14] Y. Watanabe, H. Ishigaki, H. Okada, S. Suyama, *Polym. J.* **29** (1997) 940.
- [15] P. G. Mekarbane, B. J. Tabner, *Magn. Reson. Chem.* **36** (1998) 826.
- [16] Y. Watanabe, H. Ishigaki, H. Okada, S. Suyama, *Polym. J.* **29** (1997) 693.
- [17] J. Sandmann, *Dissertation*, Göttingen (2000).

Kapitel 6

Bestimmung der Initiatoreffektivität in der radikalischen Hochdruckpolymerisation von Ethen

6.1 Einleitung

Die Initiatoreffektivität radikalischer Polymerisationen ist als der auf die Anzahl der entstehenden Primärradikale bezogene Anteil von Radikalen definiert, der eine wachsende Kette startet. Die Kenntnis dieser Größe ist für die Modellierung und Voraussage des Umsatzverhaltens bei radikalischen Polymerisationen essentiell. In der Literatur finden sich trotz vielfältiger Verwendung von Peroxiden als Initiatoren in der Ethen-Hochdruckpolymerisation kaum Daten zur Effektivität dieser Substanzen. Im wesentlichen sind zwei Gründe dafür anzuführen: (a) Die direkte Bestimmung durch Endgruppenanalyse ist für technisches Polyethylen nicht möglich, da die Anzahl der eingebauten Initiatorfragmente unterhalb der Nachweisgrenze von gängigen Analysemethoden (z.B. NMR) liegt. (b) Eine indirekte Berechnung der Initiatoreffektivität aus Umsatzdaten erfordert eine genaue Kenntnis der Polymerisations- und der Initiatorzerfallskinetik [1, 2, 3, 4] bei den entsprechenden Reaktionsbedingungen. Diese Daten sind in der Regel nicht mit der notwendigen Genauigkeit bekannt.

Als Ergebnis der wenigen bisher vorliegenden experimentellen Studien zum Einsatz von Peroxiden als Initiatoren der Ethen-Polymerisation werden die folgenden, direkt aus den Meßdaten abgeleiteten Größen angegeben: (a) der spezifische Initiatorverbrauch, der ausdrückt, wieviel Initiator (in g oder in mol) zur Herstellung einer bestimmten Menge

Polymer (in kg) benötigt wird [5] und (b) die Initiatorproduktivität, die die Stoffmenge an umgesetztem Ethen pro mol Initiator beschreibt [6]

Diese experimentellen Daten lassen nur relative Aussagen über die untersuchten Initiatoren zu, da die Ergebnisse von den experimentspezifischen Größen wie Temperatur, Druck, Umsatz, Reaktorvolumen, Verweilzeit, Initiatorkonzentration etc. abhängen. Ein direkter Vergleich von Daten aus Messungen, bei denen einer dieser Parameter variiert wurde, ist nicht möglich. In einer kinetischen Analyse sollte zudem berücksichtigt werden, daß unter Umständen, etwa bei niedrigen Verweilzeiten und niedrigen Reaktionstemperaturen, unzersetzte Initiatormoleküle aus dem Reaktor ausgetragen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit soll versucht werden, Daten, die bei unterschiedlichen Verweilzeiten und Initiatorkonzentrationen gewonnen wurden, zu vergleichen. Zudem sollen unter Kenntnis der Zerfallskinetik der untersuchten Peroxide in *n*-Heptan Methoden entwickelt werden, die eine Berechnung der Initiatoreffektivität aus den Umsatz-Temperatur-Profilen erlauben.

6.2 Theoretischer Teil

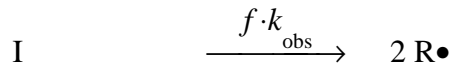
6.2.1 Reduzierter Umsatz

Im folgenden werden verschiedene Initiatoren untersucht, die in unterschiedlichen Konzentrationen in den Polymerisationsexperimenten eingesetzt werden. Die für den technischen Einsatz wichtigen Größen spezifischer Initiatorverbrauch und Initiatorproduktivität verknüpfen jeweils eine direkt vom Umsatz abgeleitete Größe linear mit der Initiatorkonzentration. Im Rahmen dieser Arbeit hat sich gezeigt, daß die zwei in der Literatur angegebenen Beziehungen von der Initiatorkonzentration abhängen. Um Messungen bei unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen miteinander zu vergleichen, wurde deshalb in der vorliegenden Arbeit als neue Größe, der „reduzierte Umsatz“, eingeführt.

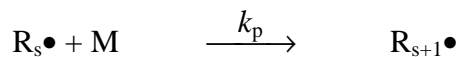
Es muß hierzu ein kinetisches Schema angenommen werden, in dem alle relevanten Teilreaktionen berücksichtigt sind, die den Umsatz in der radikalischen Ethen-Homopolymerisation beeinflussen. Dies sind im wesentlichen neben der Wachstumsreaktion die Teilschritte, in denen die Radikalbilanz verändert wird, also Initiierung und Terminierung.

Nach der idealen Polymerisationskinetik läßt sich folgendes formales Reaktionsschema aufstellen. Alle angegebenen Teilschritte sind hierbei irreversibel.

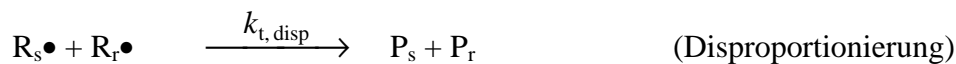
Startreaktion:



Wachstumsreaktion:



Abbruchreaktionen:



mit den Geschwindigkeitskoeffizienten des Initiatorzerfalls (k_{obs}), des Kettenwachstums (k_p) und des Kettenabbruchs mittels Kombination ($k_{t,\text{komb}}$) und Disproportionierung ($k_{t,\text{disp}}$); der Initiatoreffektivität (f); den niedermolekularen Spezies: Initiator (I), Monomer (M) und den hochmolekularen Spezies mit der im Index angegebenen Kettenlänge: Polymerradikale ($\text{R}\bullet$), Polymere (P).

Bei einer chemisch initiierten Polymerisation kann die Bildungsgeschwindigkeit der Radikale durch eine Reaktion erster Ordnung beschrieben werden. k_{obs} ist in der vorliegenden Arbeit der in *n*-Heptan bestimmte Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizient des Peroxids, dessen Druck- und Temperaturabhängigkeit, wie in Kapitel 5 beschrieben, aus den Aktivierungsparametern berechnet wird.

$$\frac{d[\text{I}]}{dt} = -2 \cdot f \cdot k_{\text{obs}} \cdot [\text{I}] \quad (6.1)$$

Für den Monomerverbrauch ergibt sich aus der Kinetik des Kettenwachstums das folgende Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung.

$$\frac{d[\text{M}]}{dt} = -k_p \cdot [\text{M}] \cdot [\text{R}] \quad (6.2)$$

Der Kettenabbruch wird im folgenden vereinfachend mit einem Geschwindigkeitskoeffizienten k_t beschrieben, der sich additiv aus den Koeffizienten der Disproportionierung und der Kombination zusammensetzt. Dies ist für Umsatzberechnungen zulässig, da die Art des Kettenabbruchs zwar die Molekulargewichtsverteilung nicht aber den Umsatz beeinflussen sollte. Somit gilt unter der Annahme, daß weder ein Radikaleintrag noch ein Radikalausstrag erfolgt, für die Veränderung der Radikalkonzentration Gleichung 6.3. Zudem soll das Bodensteinsche Prinzip für die Radikalkonzentration erfüllt sein, d.h. die Anzahl der durch die Startreaktion gebildeten Radikale entspricht näherungsweise der Menge, die durch Abbruchreaktionen verbraucht wird, und die Radikalkonzentration nimmt einen stationären Wert an:

$$\frac{d[\mathbf{R}]}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_{\text{obs}} \cdot [\mathbf{I}] - 2 \cdot k_t \cdot [\mathbf{R}]^2 \approx 0 \quad (6.3)$$

$$[\mathbf{R}] = \sqrt{\frac{f \cdot k_{\text{obs}} \cdot [\mathbf{I}]}{k_t}} \quad (6.4)$$

Wenn die überwiegende Menge des Monomers durch die Wachstumsreaktion verbraucht wird, kann angenommen werden, daß die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit entspricht. Setzt man Gleichung 6.4 in 6.2 ein, so können k_p und die stationäre Radikalkonzentration zu einem Geschwindigkeitskoeffizienten, k_{ges} , zusammengefaßt werden:

$$R_{\text{Brutto}} = -k_p \cdot [\mathbf{M}] \cdot \sqrt{\frac{f \cdot k_{\text{obs}} \cdot [\mathbf{I}]}{k_t}} = -k_{\text{ges}} \cdot [\mathbf{M}] \quad (6.5)$$

$$\text{mit: } k_{\text{ges}} = k_p \cdot \sqrt{\frac{f \cdot k_{\text{obs}} \cdot [\mathbf{I}]}{k_t}} \quad (6.6)$$

Für einen kontinuierlich betriebenen Idealkessel mit vollständiger Rückvermischung können für stationäre Reaktionsbedingungen die Bilanzgleichungen einer beteiligten Spezies, X, aufgestellt werden [7].

$$\frac{d[\mathbf{X}]}{dt} = \frac{[\mathbf{X}]_0}{t_{\text{VWZ}}} \cdot \frac{\mathbf{r}_A}{\mathbf{r}_E} - \frac{[\mathbf{X}]}{t_{\text{VWZ}}} + \sum R_X = 0 \quad (6.7)$$

Dabei beschreibt $[X]_0$ die Konzentration der Komponente im Zulaufstrom, $[X]$ die aktuelle Konzentration im Rührkessel und somit auch im Austragsstrom, t_{VWZ} die hydrodynamische Verweilzeit, r_E und r_A die Dichten der Mischung am Reaktoreinlaß und Reaktorauslaß und ΣR_x die Summe aller Reaktionsgeschwindigkeiten, mit denen die Komponente X gebildet oder verbraucht wird.

Für die Initiatorkonzentration ergibt sich somit Gleichung 6.8, die sich in Gleichung 6.9 umformen läßt.

$$\frac{d[I]}{dt} = \frac{[I]_0}{t_{\text{VWZ}}} \cdot \frac{r_A}{r_E} - \frac{[I]}{t_{\text{VWZ}}} - k_{\text{obs}} \cdot [I] = 0 \quad (6.8)$$

$$\frac{[I]}{[I]_0} = \frac{1}{(1 + k_{\text{obs}} \cdot t_{\text{VWZ}})} \cdot \frac{r_A}{r_E} \quad (6.9)$$

Die gleiche Vorgehensweise läßt sich auf die Radikalkonzentration anwenden.

$$\frac{d[R]}{dt} = \frac{[R]_0}{t_{\text{VWZ}}} \cdot \frac{r_A}{r_E} - \frac{[R]}{t_{\text{VWZ}}} + 2 \cdot f \cdot k_{\text{obs}} \cdot [I] - 2 \cdot k_t \cdot [R]^2 = 0 \quad (6.10)$$

Definitionsgemäß sollte kein Radikaleintrag in den Reaktor erfolgen. Für alle in dieser Arbeit betrachteten Experimente besitzt die Radikalkonzentration eine Größenordnung von $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Somit können die ersten beiden Summanden in Gleichung 6.10 vernachlässigt werden und man erhält Gleichung 6.4.

Für den stationären Umsatz im Rührkessel, g_p , gilt für eine irreversible Reaktion, welche in erster Ordnung von der Monomerkonzentration abhängt [7]:

$$g_p = \frac{k_{\text{ges}} \cdot t_{\text{VWZ}}}{k_{\text{ges}} \cdot t_{\text{VWZ}} + 1} = \frac{k_p \cdot [R] \cdot t_{\text{VWZ}}}{k_p \cdot [R] \cdot t_{\text{VWZ}} + 1} \quad (6.11)$$

In allen in dieser Arbeit betrachteten Experimenten liegt die stationäre Konzentration an freien Radikalen bei ca. $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Somit kann der Term $k_p \cdot [R] \cdot t_{\text{VWZ}}$ in dieser Arbeit mit einem Fehler $< 8 \%$ in erster Näherung vernachlässigt werden.

$$1 \gg k_p \cdot [R] \cdot t_{\text{VWZ}} \quad (6.12)$$

Der Umsatz kann dann näherungsweise bestimmt werden mit:

$$g_p = k_p \cdot [R] \cdot t_{\text{VWZ}} \quad (6.13)$$

Nach Einsetzen von Gleichung 6.4 erkennt man, daß der Umsatz bei einer festgelegten Reaktionsbedingung proportional zur Wurzel aus dem Produkt des Zerfallskoeffizienten und der aktuellen Konzentration des Initiators ist, wenn die Geschwindigkeitskoeffizienten (k_p , k_t), die Initiatoreffektivität und die Verweilzeit näherungsweise als konstant angesehen werden.

$$g_p = k_p \cdot t_{\text{VWZ}} \cdot \sqrt{\frac{f \cdot k_{\text{obs}} \cdot [\text{I}]}{k_t}} \quad (6.14)$$

Nimmt man zusätzlich an, daß das Verhältnis der Dichte im Reaktor zu der Dichte am Reaktoreinlaß ungefähr eins ist, was bei maximalen Monomerumsätzen bis ca. 10 % gut erfüllt ist, so läßt sich Gleichung 6.9 vereinfachen zu:

$$\frac{[\text{I}]}{[\text{I}]_0} = \frac{1}{(1 + k_{\text{obs}} \cdot t_{\text{VWZ}})} \quad (6.15)$$

$$\text{mit } \frac{r_A}{r_E} \approx 1$$

Daraus läßt sich für die „Konzentration“ des zerfallenen Initiators, $[\text{I}]_d$, folgender Ausdruck herleiten:

$$[\text{I}]_d = [\text{I}]_0 - [\text{I}] = [\text{I}] \cdot k_{\text{obs}} \cdot t_{\text{VWZ}} \quad (6.16)$$

Setzt man diesen Ausdruck für die Initiatorkonzentration in Gleichung 6.14 ein, so erhält man die folgende Gleichung:

$$g_p = k_p \cdot \sqrt{\frac{f \cdot t_{\text{VWZ}} \cdot [\text{I}]_d}{k_t}} \quad (6.17)$$

Durch mathematische Umformung erhält man die im Rahmen dieser Arbeit erstmals verwendete Größe „reduzierter Umsatz“:

$$\text{reduzierter Umsatz} \equiv \frac{g_p}{\sqrt{[\text{I}]_d}} = k_p \cdot \sqrt{\frac{f \cdot t_{\text{VWZ}}}{k_t}} \quad (6.18)$$

Man erkennt, daß der Umsatz proportional zur Wurzel der Konzentration des zerfallenen Initiators ist. Wenn die Geschwindigkeitskoeffizienten (k_p , k_t), die Initiatoreffektivität und die Verweilzeit näherungsweise als umsatzunabhängig angesehen werden können, sollte die neu definierte Größe des reduzierten Umsatzes einen Vergleich von Umsatzdaten bei unterschiedliche Initiatorkonzentrationen erlauben.

6.2.2 Initiatoreffektivität

Die Berechnung der Initiatoreffektivität erfolgt auf derselben Grundlage wie die Herleitung des reduzierten Umsatzes. Ausgangspunkt sind wiederum das in Kapitel 6.2.1 aufgestellte Reaktionsschema der Polymerisation, die dazugehörigen Geschwindigkeitsgesetze und die Bilanzgleichungen des idealen Rührkessels. Die Formel des stationären Umsatzes im CSTR läßt sich umstellen zu:

$$g_p = (g_p + 1) \cdot k_{\text{ges}} \cdot t_{\text{VWZ}} \quad (6.11)$$

Setzt man in diese Gleichung für k_{ges} Gleichung 6.6, für die Radikalkonzentration $[R]$ nach Gleichung 6.4 und für die Initiatorkonzentration $[I]$ nach Gleichung 6.9 ein, so erhält man:

$$g_p = (g_p + 1) \cdot t_{\text{VWZ}} \cdot k_p \cdot \sqrt{\frac{f \cdot k_{\text{obs}} \cdot [I]}{k_t}}$$

$$g_p = (g_p + 1) \cdot t_{\text{VWZ}} \cdot k_p \cdot \sqrt{\frac{f \cdot k_{\text{obs}} \cdot [I]_0 \cdot r_A}{k_t \cdot (1 + t_{\text{VWZ}} \cdot k_{\text{obs}}) \cdot r_E}} \quad (6.19)$$

Durch Auflösen nach f ergibt sich folgende Formel zur Bestimmung der Initiatoreffektivität:

$$f = \left(\frac{g_p}{1 - g_p} \right)^2 \cdot \frac{k_t}{k_p^2} \cdot \frac{r_{\text{in}}}{r_{\text{aus}} \cdot [I]_0} \cdot \frac{1}{t_{\text{VWZ}}^2} \cdot \frac{1 + t_{\text{VWZ}} \cdot k_{\text{obs}}}{k_{\text{obs}}} \quad (6.20)$$

Diese Gleichung erlaubt für stationäre Bedingungen im idealen Rührkessel die direkte Berechnung von Initiatoreffektivitäten. Voraussetzung ist die Kenntnis aller anderen auftretenden Größen:

- g_p ist der Umsatz, der durch den Initiator verursacht wird.
- Die Geschwindigkeitskoeffizienten des Wachstums- und Abbruchsschrittes wurden von SCHWEER in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Umsatz bestimmt [8]. Für den Abbruchschritt wurde ein mittleres k_t angegeben, das sich zu unbekanntem Anteil aus Kombination und Disproportionierung zusammensetzt. Da die Art des Kettenabbruchs den Gesamtmonomerumsatz nicht direkt beeinflusst, ist es hinreichend, einen mittleren k_t -Wert zur Berechnung von f zu benutzen.
- Die Geschwindigkeitskoeffizienten des Initiatorzerfalls wurden, wie in Kapitel 6 beschrieben, in *n*-Heptan bestimmt. Zerfallsdaten in Ethen sind nicht bekannt. Aufgrund

der chemischen Ähnlichkeit und der nahezu identischen Polarität scheint die Verwendung der *n*-Heptan-Daten in der Ethen-Polymerisation jedoch gerechtfertigt.

- Die Dichtedaten von reinem Ethen sowie Polyethylen wurden von LUFT UND STEINER in Abhängigkeit von Druck und Temperatur ermittelt [9].

6.3 Voruntersuchungen

Die in diesem Kapitel beschriebenen Voruntersuchungen wurden zum Großteil exemplarisch für *tert.* Butylperoxyacetat (TBPA) durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sollten qualitativ auf alle anderen untersuchten Peroxide übertragbar sein.

6.3.1 Auswahl des Kettenüberträgers

Bei der radikalischen Hochdruck-Homopolymerisation von Ethen werden in der Regel Kettenübertragungsreagenzien eingesetzt, um die Entstehung extrem hoher Molmassen zu verhindern. Diese können zu unerwünschten Polymerablagerungen im Rührkessel sowie der optischen Hochdruckzelle führen können. In technischen Ethen-Homo- und Copolymerisationen werden hierbei neben Wasserstoff und langkettigen α -Olefinen vor allem Aldehyde, Alkohole und Ketone eingesetzt. Es sollte vor der Erprobung möglicher Kettenübertragungsreagenzien in der Ethen-Homopolymerisation geprüft werden, ob die Zerfallskinetik der Initiatoren durch die Anwesenheit dieser Substanzen beeinflusst wird.

Exemplarisch wurde die Zerfallskinetik des *tert*-Butylperoxyacetats (TBPA) bei Anwesenheit von Propionaldehyd in einer diskontinuierlichen Satzelle von SANDMANN [10] untersucht. In An- und Abwesenheit von Propionaldehyd konnte der Zerfall des TBPA durch eine Kinetik erster Ordnung beschrieben werden. Innerhalb der angegebenen Genauigkeit stimmen die erhaltenen Koeffizienten gut mit denen des reinen TBPA überein. Es kann also davon ausgegangen werden, daß die Anwesenheit des Propionaldehyds die Zerfallskinetik des Initiators TBPA nicht signifikant beeinflusst. Ähnliche Ergebnisse sind auch für alle anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Peroxide zu erwarten.

Zudem sollen folgende Punkte bei der Auswahl des Kettenübertragungsreagenz berücksichtigt werden:

- Die Regler sollten eine hohe Transferkonstante aufweisen, damit die Dosierung möglichst klein gewählt werden kann.

- Der durch den Kettenüberträger hervorgerufene Umsatz („thermischer Grundumsatz“) sollte möglichst niedrig sein, da sonst eine quantitative Auswertung der Experimente mit Initiator erschwert wird.
- Die Substanz sollte möglichst toxikologisch unbedenklich sein.
- Der Kettenregler sollte technische Relevanz besitzen.

Für die Erprobung wurden 2-Butanon (Methylethylketon), *n*-Butyraldehyd sowie Propionaldehyd ausgewählt. Die Beschreibung der durchgeführten Experimente sowie die Evaluierung der Transferkonstanten findet sich in Kapitel 4. Die gefundenen Transferkonstanten liegen bei 2000 bar und 200°C für 2-Butanon mit 0.139 deutlich unter denen für *n*-Butyraldehyd (0.720) und für Propionaldehyd (0.935). Die beiden Aldehyde besitzen Transferkonstanten in derselben Größenordnung. Im Falle des *n*-Butyraldehyds trat eine deutlich stärkere Geruchsbelästigung auf. Zudem wird Propionaldehyd bei der technischen Produktion von Polyethylen in Rohrreaktoren verwendet. Daher wurde für alle weiteren Experimente Propionaldehyd als Kettenübertragungsreagenz gewählt.

6.3.2 Thermischer Grundumsatz durch Propionaldehyd

Um eine quantitative Auswertung der peroxidinitiierten Polymerisationen zu gewährleisten, sollte der Umsatz, der durch thermische Polymerisation von Ethen selbst sowie durch Propionaldehyd-induzierte Polymerisation hervorgerufen wird, möglichst gering sein. Dieser Umsatz wird im folgenden als „thermischer Grundumsatz“ bezeichnet. Untersuchungen von BUBACK [11] zeigen, daß bei für diese Arbeit typischen Reaktionsbedingungen (2000 bar, 140 bis 300°C, Verweilzeiten um 140 s) der durch das hochreine Monomere hervorgerufene Umsatz vernachlässigbar klein ist. Dies konnte auch durch Experimente bei 2000 bar und 140°C bestätigt werden. Bei Verweilzeiten um 140 s konnte im Falle des reinen Ethens kein Umsatz beobachtet werden.

In Anwesenheit von Propionaldehyd wurden jedoch Umsätze im Bereich von 0.1 bis ca. 4 % je nach Temperatur und Propionaldehydkonzentration erhalten. Ob dieser Umsatz auf Verunreinigungen im eingesetzten Kettenregler oder auf den Aldehyd selbst zurückzuführen ist, konnte nicht geklärt werden. Vergleichbare Umsätze wurden auch in den Experimenten mit *n*-Butyraldehyd beobachtet, wohingegen beim 2-Butanon der Umsatz bei gleicher Dosierung deutlich niedriger war. Da aber die Transferkonstante des 2-Butanons deutlich niedriger ist als die der beiden Aldehyde, erfordert eine vergleichbare Reglerleistung in der

Polymerisation eine erheblich höhere Eindosierung dieses Kettenüberträgers. Diese Erhöhung der Reglerdosierung führt wiederum zu einem Anstieg des thermischen Grundumsatzes.

Im Falle des Propionaldehyds war dieser Umsatz innerhalb eines Meßtages gut reproduzierbar, aber an unterschiedlichen Meßtagen wurden unterschiedliche Absolutwerte für den thermischen Grundumsatz erhalten. Außerdem war die Änderung des Umsatzes mit steigender Temperatur von Meßtag zu Meßtag verschieden. Es war somit nicht möglich, den thermischen Grundumsatz als Funktion von Verweilzeit, Druck und Temperatur abzuleiten. Daher wurde vor jeder Messung der Initiatoreffektivität der thermische Grundumsatz bestimmt.

Der thermische Grundumsatz wurde bei 260°C in Abhängigkeit von der Propionaldehydkonzentration bestimmt. Die beobachteten Umsätze sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Aufgetragen ist der Umsatz gegen die Wurzel der eingesetzten Aldehydkonzentration. Dieser Art der Auftragung liegt die Annahme zugrunde, daß Propionaldehyd wie ein Initiator wirkt. Nach der idealen Polymerisationskinetik ist der Umsatz proportional zur Wurzel der Initiatorkonzentration (s. Gleichung 6.14). Die Meßdaten werden gut durch die eingezeichnete Gerade beschrieben. Man kann somit annehmen, daß Propionaldehyd wie ein (schlechter) Initiator mit einem Geschwindigkeitskoeffizienten des Propionaldehydzerfalls von etwa $1.0 \cdot 10^{-6} \text{s}^{-1}$ bei 260°C wirkt. Damit sollten in einem Experiment zur Initiatoreffektivität der thermische Grundumsatz und der Umsatz, der durch den eingesetzten Initiator hervorgerufen wird, additiv sein. Der Beitrag des eingesetzten Initiators ergibt sich somit aus der Differenz des Gesamtumsatzes und des vorab bestimmten thermischen Grundumsatzes bei gleichen Reaktionsbedingungen.

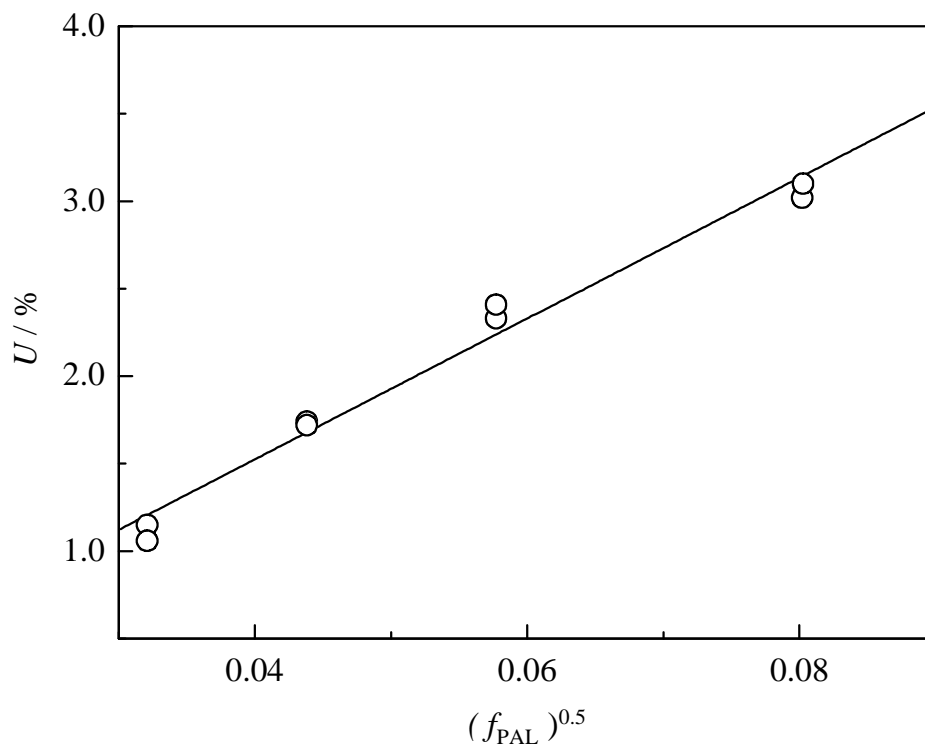


Abb. 6.1: Einfluß der Propionaldehydkonzentration auf den thermischen Grundumsatz in einer Ethen-Homopolymerisation ($p = 2000 \text{ bar}$; $\tau_{\text{vWZ}} = 140 \text{ s}$; $T = 260^\circ\text{C}$)

6.3.3 Zudosierung der Peroxide in *n*-Heptan-Lösung

Wie in Kapitel 3.2 bereits begründet, wird bei der Zudosierung der Peroxide in die Reaktionsmischung *n*-Heptan als Lösungsmittel verwendet. In Kapitel 6.3.2 wurde gezeigt, daß der Gesamtmonomerumsatz durch den Zusatz von Kettenübertragungsreagenzien maßgeblich erhöht werden kann. Da der Gesamtmonomerumsatz die fundamentale Meßgröße der in diesem Kapitel beschriebenen Studien zur Initiatoreffektivität darstellt, wurde der Einfluß der Zugabe von *n*-Heptan auf den thermischen Grundumsatz in einem Temperaturbereich von 140°C bis 280°C quantitativ überprüft. Die Reaktionsbedingungen entsprechen genau denen, die zur Bestimmung der Initiatoreffektivität benutzt wurden (Reaktionsdruck 2000 bar , Verweilzeit ca. 140 s , Stoffmengenanteil Propionaldehyd im Feedstrom $3.3 \cdot 10^{-3}$ *n*-Heptanmassenfluß ca. 0.8 g/h). Der Umsatz wurde jeweils in Anwesenheit und Abwesenheit von *n*-Heptan bestimmt. Umsatzmessungen am System Ethen / *n*-Heptan ohne Propionaldehyd-Zusatz führen aufgrund der geringen Reglerleistung und der kleinen Konzentrationen des Alkans bei den beschriebenen Bedingungen zu sehr hohen Molmassen des Polymeren. Diese Experimente sind aufgrund des verschlechterten Phasenverhaltens an der bestehenden Apparatur nicht durchführbar. In Abbildung 6.2 werden die gemessenen Umsätze miteinander verglichen.

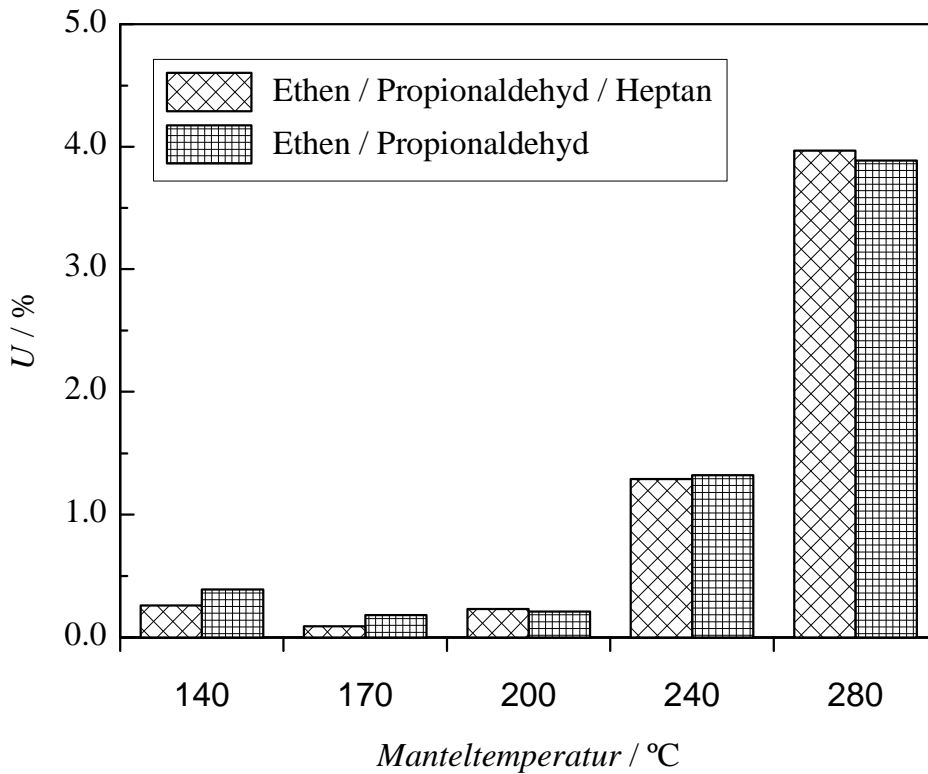


Abb. 6.2: Temperaturabhängigkeit des Einflusses einer Heptanzudosierung von 0.8 g/h auf den thermischen Grundumsatz ($p = 2000 \text{ bar}$; $\tau_{\text{VWZ}} = 140 \text{ s}$; $f_{\text{PAL}} = 3.3 \times 10^{-3}$)

Innerhalb der Genauigkeit der Umsatzbestimmung wird für alle Temperaturen kein signifikanter Einfluß des *n*-Heptans auf den Gesamtmonomerumsatz beobachtet. Die Streuung der Daten ist wie in Abbildung 6.3 dargestellt zufällig und beträgt maximal 0.13 % Umsatz. Somit kann die *n*-Heptanzudosierung bei der weiteren Berechnung des korrigierten Umsatzes und der Initiatoreffektivität vernachlässigt werden, da kein nachweisbarer Effekt auf diese Größen besteht.

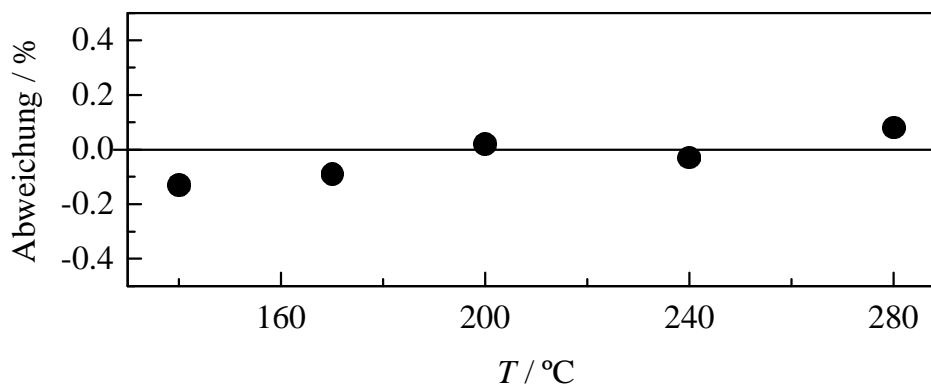


Abb. 6.3: Darstellung der Abweichung der Umsätze in An- und Abwesenheit von *n*-Heptan ($p = 2000 \text{ bar}$; $\tau_{\text{VWZ}} = 140 \text{ s}$; $f_{\text{PAL}} = 3.3 \times 10^{-3}$)

6.3.4 Auswertung eines typischen Experiments

Wie in Kapitel 3 beschrieben, wird im Experiment bei konstantem Druck und konstanter Initiator dosierung die Temperaturabhängigkeit des Monomerumsatzes in An- und Abwesenheit des Initiators bestimmt. Aufgrund der Vielzahl relevanter experimenteller Parameter (p , T , f_{PAL} , $[I]$, t_{VWZ} , U etc.) wurden einige Größen in den Experimenten konstant gehalten, um eine Vergleichbarkeit der einzelnen Meßreihen zu ermöglichen. Der Reaktionsdruck betrug in allen Fällen 2000 bar, der Ethenmassenstrom lag bei 706 g h^{-1} , was einer Verweilzeit von ca. 140 s entspricht. Der Stoffmengenanteil des Propionaldehyds im Einlaßstrom lag bei $(3.0 - 3.5) \cdot 10^{-3}$, das entspricht ca. 0.3 mol%. Die Initiator dosierung wurde so gewählt, daß die maximal erreichbaren Monomerumsätze möglichst zwischen fünf und zehn Prozent lagen. In Abbildung 6.4 ist das Ergebnis eines solchen Experiments mit *tert*-Butylperoxyacetat (TBPA) als Initiator gezeigt. Die ausgefüllten Kreise entsprechen dem thermischen Grundumsatz. Dieser wurde jeweils nach Erreichen der gewünschten Manteltemperatur direkt vor der nächsten Initiatorzudosierung bestimmt. Sobald nach Eindosierung des Initiators wieder stationäre Polymerisationsbedingungen vorlagen, wurde der Monomerumsatz mit Initiator (offene Kreise) bestimmt.

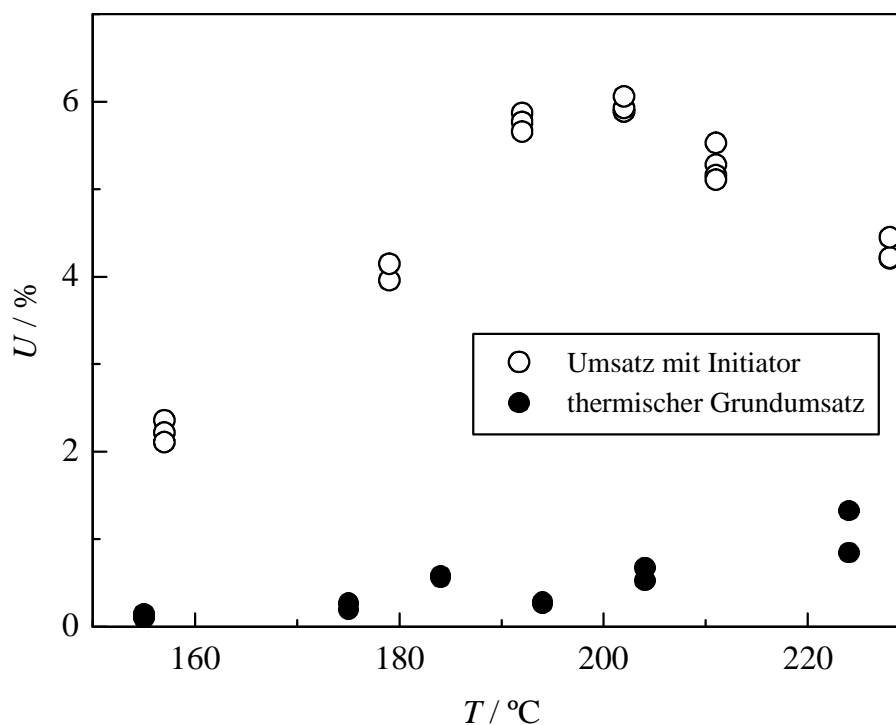


Abb. 6.4: Umsatz-Temperatur-Profil für eine mit TBPA initiierte Ethen-Homopolymerisation bei 2000 bar ($f_{PAL} = 3.36 \cdot 10^{-3}$, $c_{INI,0} = 4.1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $m_E = 706 \text{ g h}^{-1}$)

Abbildung 6.5 zeigt den um den thermischen Grundumsatz bereinigten Umsatz, im folgenden korrigierter Umsatz, U_{korrr} , genannt, für das in Abbildung 6.4 gezeigte Experiment. Als typischen Umsatz-Temperatur Kurvenverlauf (im folgenden auch Umsatz-Temperatur-Profil) findet man jeweils einen Anstieg des Umsatzes mit der Temperatur bis zu einem Maximum, das im folgenden T_{opt} genannt wird. Zu höheren Temperaturen nimmt der Umsatz dann wieder ab.

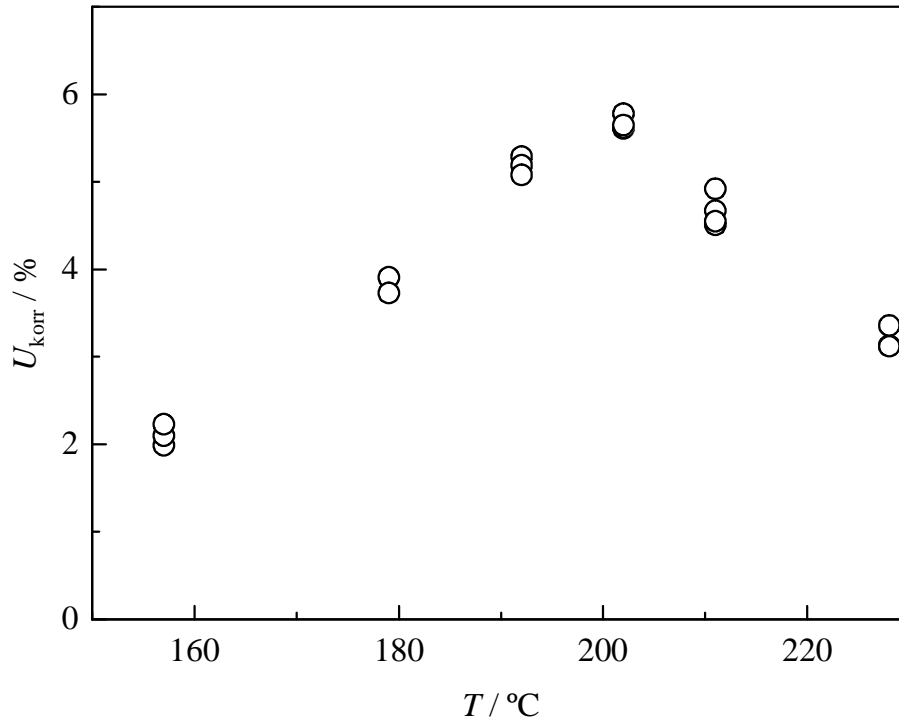


Abb. 6.5: Korrigiertes Umsatz-Temperatur-Profil für das in Abbildung 6.4 dargestellte Experiment

Aus den experimentell bestimmten Umsatzdaten lassen sich dann die Größen Initiatorproduktivität und spezifischer Initiatorverbrauch berechnen. Die entsprechende Auftragung ist in Abbildung 6.6 gezeigt. Die beiden dargestellten Größen spiegeln qualitativ das Umsatz-Temperatur-Profil wider. Der spezifische Initiatorverbrauch durchläuft bei T_{opt} ein Minimum, die Initiatorproduktivität dagegen ein Maximum. Hier wird also die geringste Menge Initiator benötigt, um eine bestimmte Menge Polymer herzustellen bzw. die Anzahl der pro zersetzten Initiatormolekül umgesetzten Monomermoleküle ist maximal. Zur Berechnung beider Größen wird jedoch nicht berücksichtigt, daß bei niedrigen Temperaturen kein vollständiger Initiatorumsatz erzielt wird.

Um auch Meßreihen, die mit unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen durchgeführt wurden, miteinander vergleichen zu können, wurde in Kapitel 6.2.1 der „reduzierte Umsatz“ eingeführt. Diese Größe wird in Kapitel 6.3.6 und 6.5.1 diskutiert.

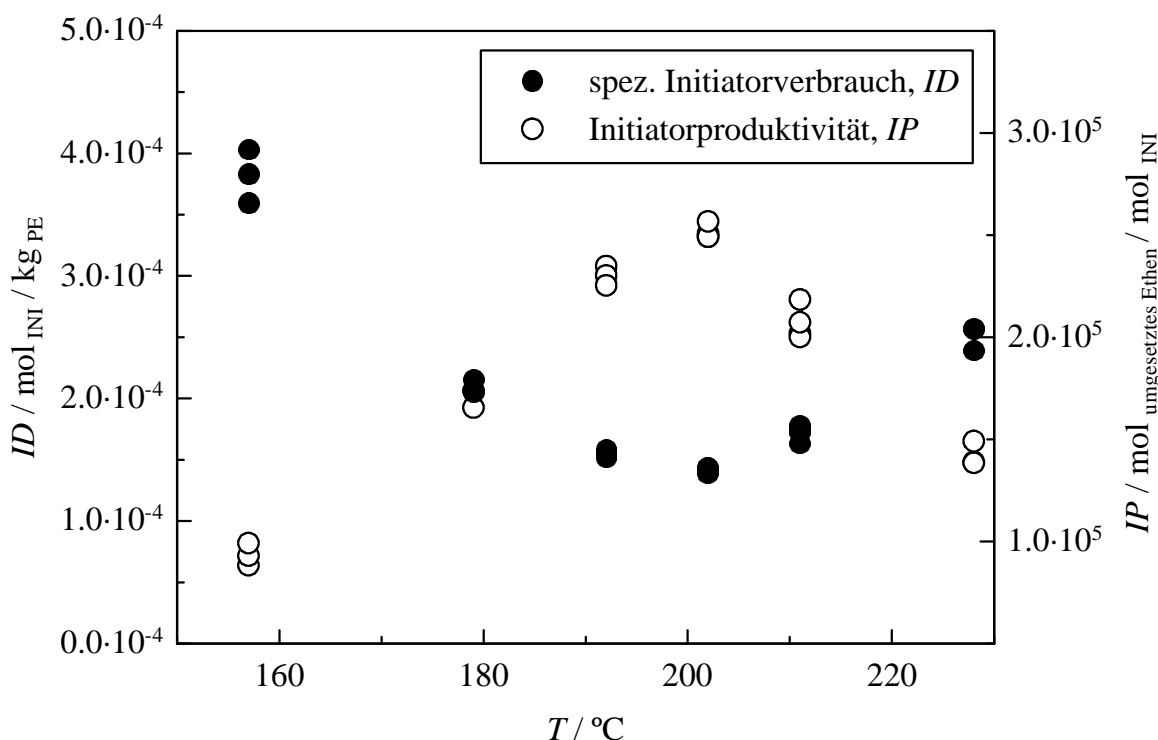


Abb. 6.6: Spezifischer Initiatorverbrauch, ID , (●) bzw. Initiatorproduktivität, IP , (○) für das in Abb. 6.4 dargestellte Experiment

6.3.5 Einfluß der Rührergeschwindigkeit

Die Polymerisationsexperimente wurden in einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel (CSTR) durchgeführt. Die Rührgeschwindigkeit ist bis zu einer Obergrenze von ca. 1000 Umdrehungen pro Minute stufenlos einstellbar. Am Beispiel des *tert*-Butylperoxyacetats (TBPA) soll der Einfluß der Rührergeschwindigkeit auf den Umsatz untersucht werden. Es wurde hierzu in drei unabhängigen Experimenten eine Variation der Rührergeschwindigkeit vorgenommen. Die Manteltemperatur des Reaktors wurde bei diesen Experimenten so gewählt, daß der Umsatz maximal war. Diese drei unterschiedlichen Messungen sind in Abbildung 6.7 mit verschiedenen Symbolen dargestellt.

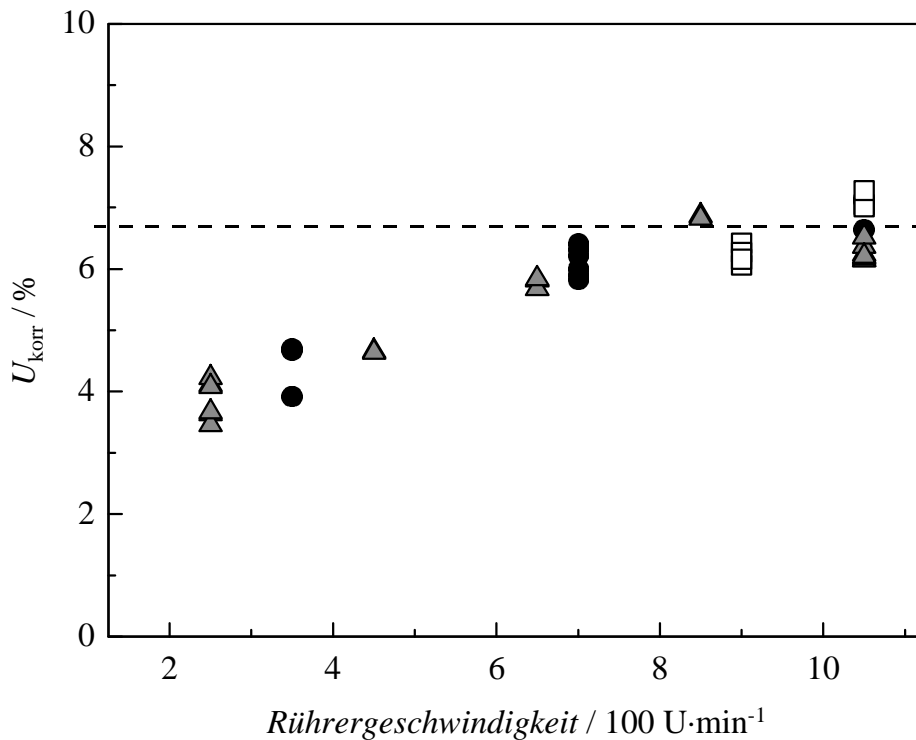


Abb. 6.7: Einfluß der Rührergeschwindigkeit auf den korrigierten Umsatz ($p = 2000 \text{ bar}$; $T = 200^\circ\text{C}$; $\tau_{\text{VWZ}} = 140 \text{ s}$; $f_{\text{PAL}} = 3.3 \times 10^{-3}$)

Die Daten aller drei Messungen zeigen einen einheitlichen Verlauf. Man erkennt, daß der Umsatz im Bereich hoher Rührergeschwindigkeiten konstant ist. Dies ist in Abbildung 6.7 durch die gestrichelte Linie verdeutlicht. Mit fallender Rührergeschwindigkeit nimmt der Umsatz unterhalb von ca. 750 U/min kontinuierlich und signifikant ab. Gleichzeitig treten in diesem Bereich Temperaturdifferenzen an unterschiedlichen Messpunkten im Reaktorinneren auf. In Untersuchungen von LUFT *et al* [5] bei Verweilzeiten von 65 s wurde ebenfalls ein Anstieg des Initiatorverbrauchs bei sehr niedrigen Rührergeschwindigkeiten beobachtet, was einem Absinken des Umsatzes entspricht. VAN DER MOLEN *et al.* [6] zeigten, daß eine Optimierung der Mischungseffektivität durch Modifikation des Rührers zu einer Senkung des Initiatorverbrauchs führt. Um einen Einfluß der Rührergeschwindigkeit auf die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen zu vermeiden, soll demnach eine möglichst hohe und für alle Messungen gleichbleibende Rührerdrehzahl gewählt werden. Bei allen weiteren Experimenten wurde die maximal mögliche Rührergeschwindigkeit von ca. 1000 U min⁻¹ verwendet.

6.3.6 Einfluß der Initiatorkonzentration

Im Rahmen dieser Arbeit sollen verschiedene Initiatoren untersucht werden, die bei sehr unterschiedlichen Temperaturen zur Polymerisation eingesetzt werden können. Da sich auch die monomerspezifischen Größen Wachstums- und Kettenabbruchsgeschwindigkeitskoeffizient mit steigender Reaktionstemperatur ändern, können für unterschiedliche Initiatoren auch bei gleicher Zudosierung recht unterschiedliche Monomerumsätze resultieren. Für die Bestimmung von Initiatoreffektivitäten sollen experimentelle Bedingungen gewählt werden, die zu möglichst ähnlichen Umsätzen führen, um Umsatzeinflüsse auf diese Bestimmung zu minimieren. Daher wurde im Falle der bei niedrigeren Temperaturen eingesetzten Initiatoren die Initiatorzudosierung erhöht, um vergleichbare Umsätze zu erreichen. Es wurde in Kapitel 6.2.1 gezeigt, daß bei radikalischen Polymerisationen in einem CSTR unter den in dieser Arbeit verwendeten Meßbedingungen der Umsatz näherungsweise proportional zur Wurzel der Konzentration des zerfallenen Initiators sein sollte. Als von der Initiatorkonzentration unabhängige Größe wurde deshalb in der vorliegenden Arbeit der reduzierte Umsatz definiert.

$$\text{reduzierter Umsatz} \equiv \frac{g_p}{\sqrt{[I]_d}} \quad (6.18)$$

Im folgenden soll am Beispiel dreier Meßreihen zur Initiatoreffektivität des *tert*-Butylperoxy-2-ethyl-hexanoates (TBPO) bei unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen die Gültigkeit dieses Ansatzes gezeigt werden. Abbildung 6.8 zeigt die drei erhaltenen Umsatz-Temperatur-Profile. Die Lage von T_{opt} wird durch die Konzentrationsvariation nicht beeinflusst, aber der maximal erreichbare Umsatz steigt mit der Initiatorkonzentration an. In Übereinstimmung mit Gleichung 6.18 führt eine Vervierfachung der Initiatorkonzentration von $4.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ auf $1.72 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ zu einer Verdoppelung des maximal erreichbaren Umsatzes von ca. 4 % auf ca. 8 %.

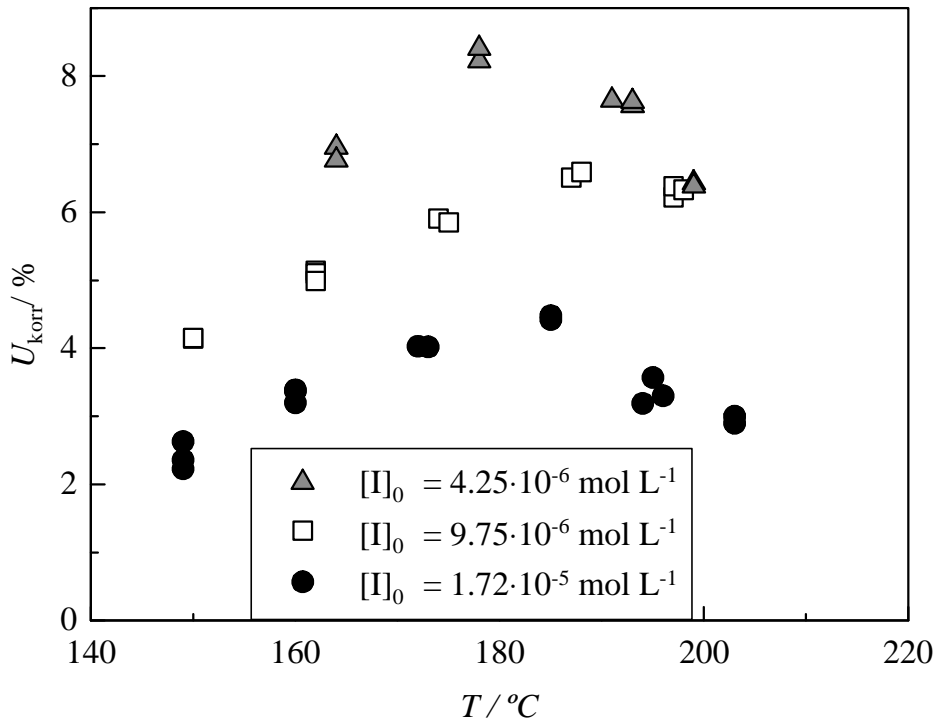


Abb. 6.8: Temperaturabhängigkeit des Monomerumsatzes für verschiedene Initiatorkonzentrationen (TBPO, $p=2000$ bar, $m_E = 706$ g h^{-1} , $f_{Pa} @ 3 \times 10^{-3}$)

In Abbildung 6.9 ist für die gleichen Messungen der reduzierte Umsatz als Funktion der Temperatur gezeigt. Im Bereich $T < T_{opt}$ stimmen die reduzierten Umsätze für alle drei Initiatorkonzentrationen sehr gut überein. In der Region oberhalb des Umsatzmaximums ist die Streuung der Daten größer. Dies kann darauf zurückzuführen sein, daß sich die Nichtidealitäten der Systeme bei unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen in unterschiedlichem Maße auswirken. Der reduzierte Umsatz ermöglicht insgesamt eine gute Korrektur der Abhängigkeit der Umsatzdaten von der Initiatorkonzentration.

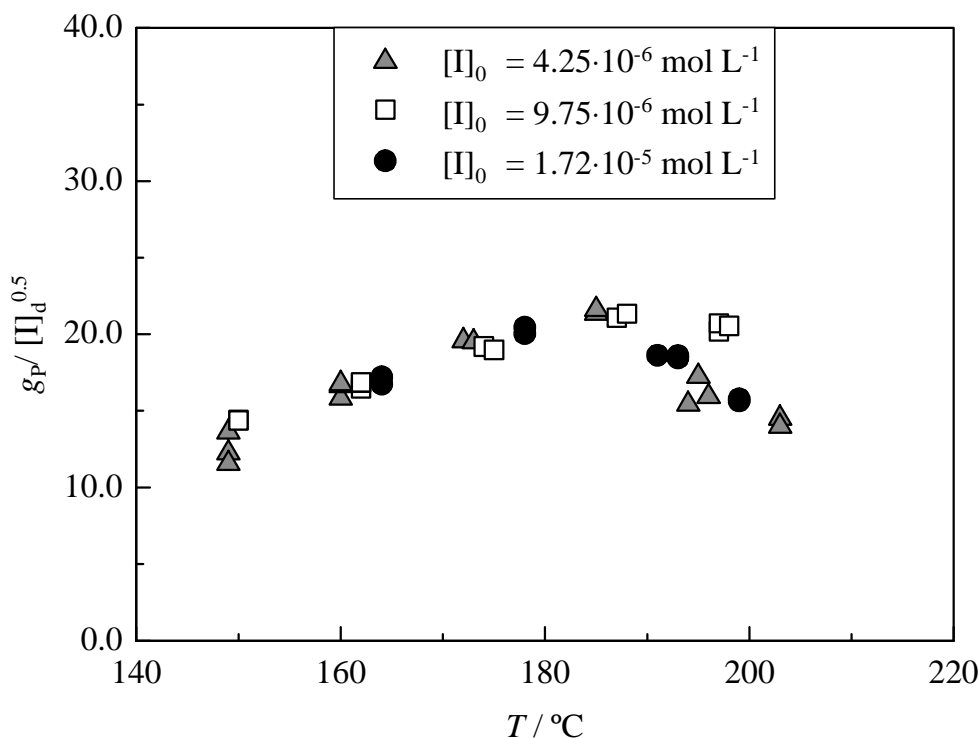


Abb. 6.9: Reduzierter Monomerumsatz für die in Abb. 6.8 gezeigten Meßreihen (TBPO, $p = 2000 \text{ bar}$, $m_E = 706 \text{ g h}^{-1}$, $f_{Pa} @ 3 \times 10^{-3}$)

6.3.7 Einfluß der Verweilzeit

Um die Vergleichbarkeit der in dieser Arbeit bestimmten Daten mit denen anderer Aufbauten zu gewährleisten und um eine Abschätzung des Kurvenverlaufs (Lage von T_{opt}) für andere Meßbedingungen zu ermöglichen, muß der Einfluß aller experimentspezifischen Größen bekannt sein. Deshalb wurde bei drei Verweilzeiten die Temperaturabhängigkeit des korrigierten Umsatzes am Beispiel der mit TBPA initiierten Polymerisation bestimmt. Die Variation wurde durch die Wahl unterschiedlicher Ethenmassenströme von ca. 500 g/h bis ca. 1500 g/h erreicht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.10 dargestellt. Alle übrigen Größen, wie Initiator- und Propionaldehydkonzentration, wurden konstant gehalten.

Die drei Kurven weisen den in Kapitel 6.3.4 beschriebenen typischen Verlauf auf. Kürzere Verweilzeiten im Reaktionsgefäß führen erwartungsgemäß zu einer Verschiebung des Profils zu niedrigeren Umsätzen. Zusätzlich ist für die geringste Verweilzeit eine deutliche Erhöhung der Temperatur des Maximums im Umsatz-Temperatur-Profil feststellbar.

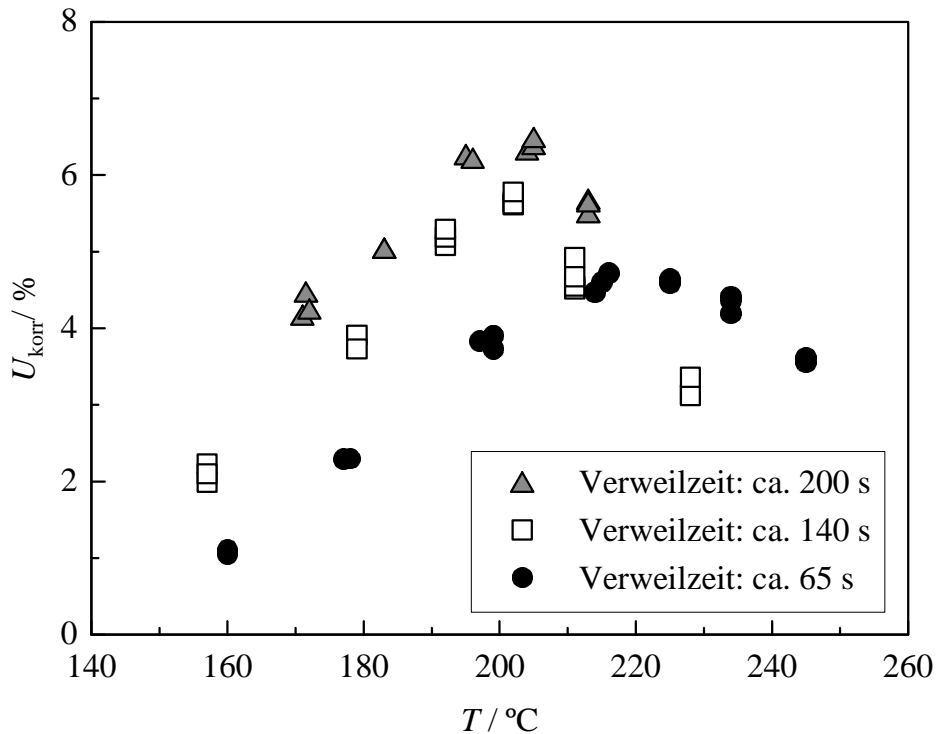


Abb. 6.10: Einfluß der Verweilzeit auf die Temperaturabhängigkeit des reduzierten Umsatzes von TBPA ($p = 2000 \text{ bar}$; $f_{PAL} = 3.3 \times 10^{-3}$; $c_{INI,0} = 4.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$)

Messungen zum Initiatorverbrauch von LUFT *et al.* [5] für Verweilzeiten von 65 s bis 12 s weisen ebenfalls diese Tendenzen auf.

Um Meßergebnisse, die bei unterschiedlichen Verweilzeiten bestimmt wurden, zu vergleichen, wird Gleichung 6.18 umgeformt und ein verweilzeitunabhängiger reduzierter Umsatz erhalten:

$$\frac{g_p}{\sqrt{[I]_d \cdot t_{VWZ}}} = k_p \cdot \sqrt{\frac{f}{k_t}} \quad (6.18)$$

Die rechte Seite der Gleichung ist in erster Näherung unabhängig von der Initiatorkonzentration und der Verweilzeit. Auf diese Weise sollen die experimentellen Daten aus Auftragung 6.10 verglichen werden.

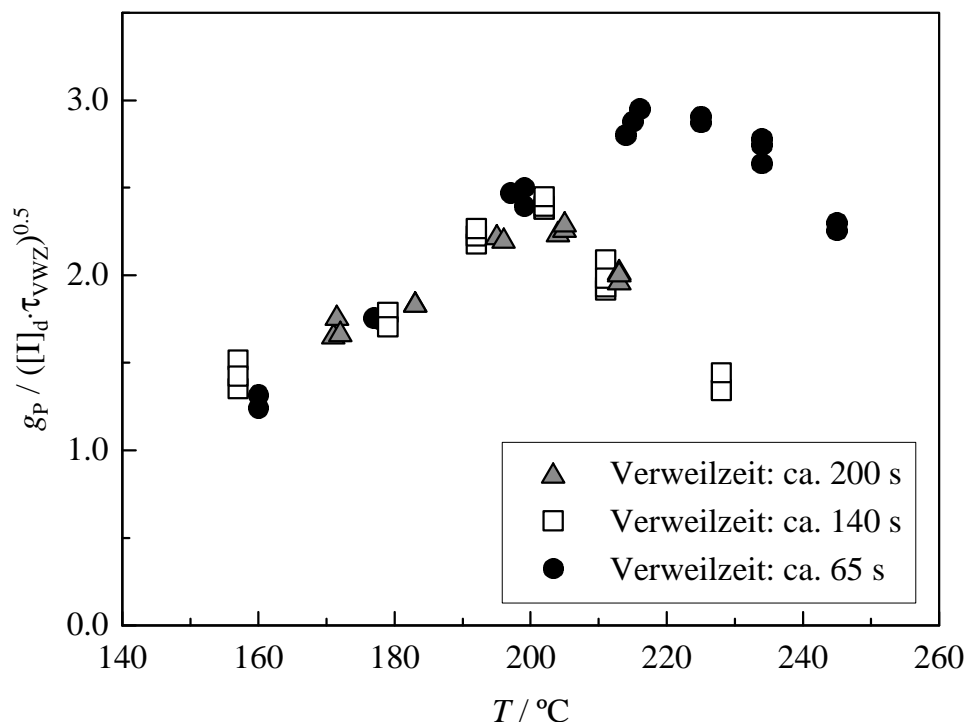


Abb. 6.11: Verweilzeitunabhängiger reduzierter Monomerumsatz für die in Abb. 6.10 gezeigten Meßreihen

Für Temperaturen unterhalb des Maximums der Kurven fallen die Graphen zusammen. Dies bestätigt sowohl die Gültigkeit von Gleichung 6.18 als auch die Qualität der Meßdaten. Der Einfluß der Verweilzeit auf die Lage des Maximums bleibt bestehen. Für die kleinste untersuchte Verweilzeit von 65 s ist dieses zu höheren Temperaturen deutlich verschoben.

Eine Erklärung liefert die genaue Analyse der Stoffbilanz des Initiators unter Annahme eines idealen Rührkessel (s. Gleichung 6.9). Setzt man in diese Gleichung die in *n*-Heptan bestimmten Zerfallskoeffizienten von TBPA [1] ein, so kann man, wie in Abbildung 6.12 gezeigt, die Temperaturabhängigkeit des Initiatorumsatzes für alle drei Verweilzeiten im idealen Rührkessel berechnen.

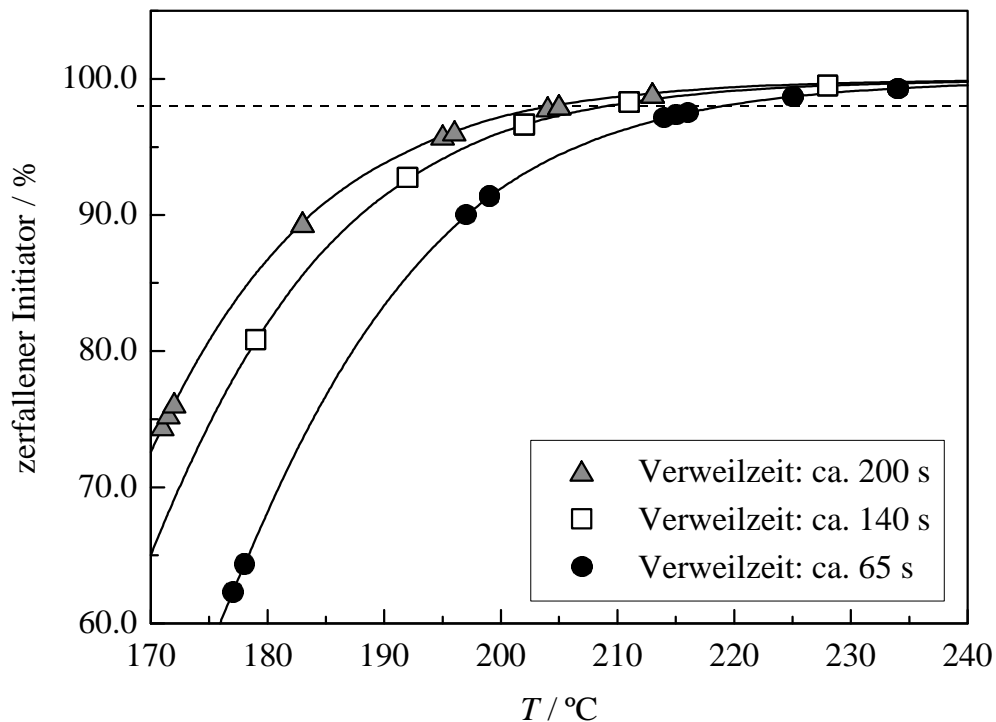


Abb. 6.12: Einfluß der Verweilzeit auf die Temperaturabhängigkeit des Initiatorumsatzes von TBPA im idealen Rührkessel ($p = 2000 \text{ bar}$)

Die Punkte werden nach Gleichung 6.9 für die tatsächlichen Reaktionsbedingungen der Polymerisationen berechnet. Bei der optimalen Temperatur beträgt der Initiatorumsatz für alle drei Verweilzeiten in etwa 98 %. Diese Beobachtung wird durch die gestrichelte Linie in Abbildung 6.12 verdeutlicht. Für die beiden längeren Verweilzeiten unterscheiden sich die Schnittpunkte kaum und liegen beide nur geringfügig über 200°C , während bei der kürzesten Verweilzeit von 65 s der Schnittpunkt deutlich zu höheren Temperaturen verschoben ist. Die Maxima der Kurven (T_{opt}) werden demnach durch das Ausmaß des Initiatorumsatzes bestimmt. Sie werden jeweils bei der Temperatur erreicht, bei der ungefähr 98 % der Initiatormoleküle im Rührkessel zerfallen sind.

Eine weitere Erklärung für die unterschiedlichen Maximumtemperaturen liegt in der experimentellen Vorgehensweise. Die unterschiedlichen Verweilzeiten wurden umgesetzt, indem der Ethen-Massenstrom bei gleichbleibendem Reaktorvolumen variiert wurde. Dadurch verändert sich das Strömungsverhalten und die Einmischcharakteristik am Reaktoreinlaß. Dies kann zu einer verbesserten Durchmischung bei höheren Massenflüssen führen und erklärt somit eine Verschiebung von T_{opt} zu höheren Temperaturen. Eine Überprüfung dieses Erklärungsansatzes ist nur durch sehr aufwendige Experimente, bei denen die Verweilzeitänderungen durch Variation des Reaktorvolumens erreicht wird möglich. Diese Messungen können mit dem verwendeten Reaktor und Rührer nicht durchgeführt werden.

6.4 Ergebnisse

Alle in diesem Kapitel vorgestellten Experimente wurden in dem in Kapitel 3.2 beschriebenen, kontinuierlich betriebenen Rührkessel unter den folgenden Reaktionsbedingungen durchgeführt: Der Reaktionsdruck betrug jeweils 2000 bar. Es wurde ein Ethen-Massenfluß von 706 g h^{-1} gewählt. Dies entspricht einer Verweilzeit von 140 s. Der Rührer wurde mit einer maximalen Geschwindigkeit von ungefähr 1000 Umdrehungen pro Minute betrieben. Der Temperaturbereich wurde so gewählt, daß der typische Kurvenverlauf mit einem Maximum im Umsatz-Temperatur-Profil klar erkennbar war. Es ist jeweils der um den thermischen Grundumsatz bereinigte Umsatz, $U_{\text{kor}}^{\text{r}}$, dargestellt. Der reduzierte Umsatz berechnet sich nach Gleichung 6.18. Alle angegebenen Peroxidkonzentrationen, die sich auf die Konzentration des Feedstroms beziehen berücksichtigen nur die intakten Initiator-moleküle, die als Radikalbildner fungieren können. Deren Anteil wurde durch Messungen des aktiven Sauerstoffgehalts bestimmt.

6.4.1 Initiierung mit Tx-D

Die Initiierung mit dem linearen, bifunktionellen Peroxid, 2,2-Di(*tert*-butylperoxy)butan (Tx-D), erfolgte im Temperaturbereich von 169°C bis 234°C . Der Stoffmengenanteil des Propionaldehyds im Rührkessel-Feedstrom betrug $3.26 \cdot 10^{-3}$. Obwohl die Anzahl an Peroxidbindungen pro Molekül doppelt so hoch ist wie bei konventionellen Peroxiden, wurden dennoch vergleichbare Umsätze erzielt, da der Initiator mit einer Konzentration von $2.1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ eidosiert wurde. Die in Abbildung 6.13 gezeigte Umsatz-Temperatur-Kurve weist ein deutliches Maximum bei ungefähr bei $218 \pm 5^{\circ}\text{C}$ auf.

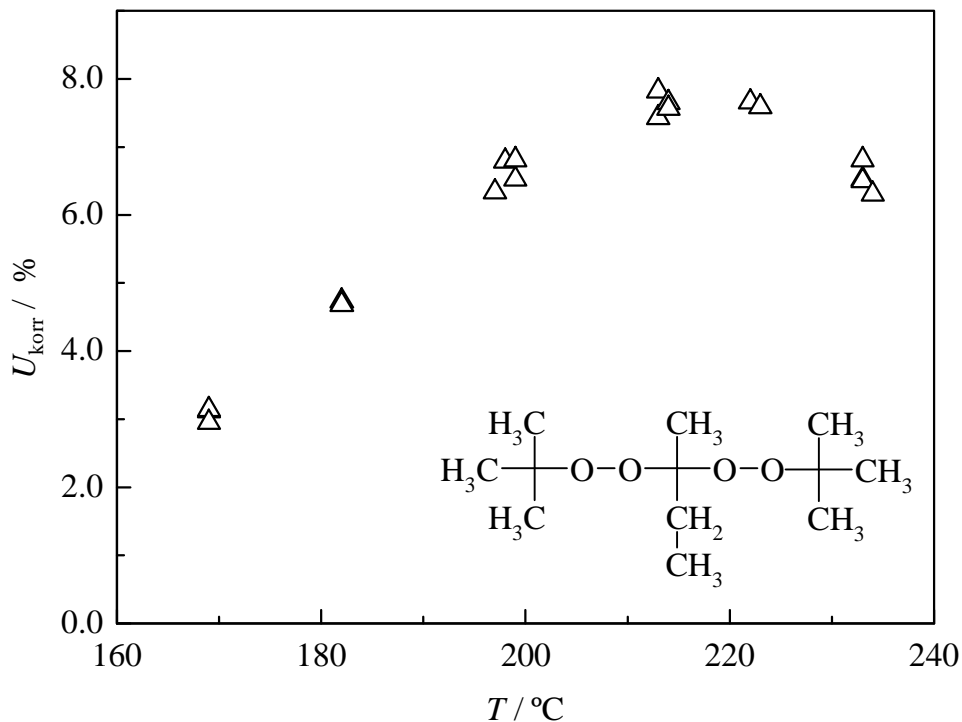


Abb. 6.13: Umsatz-Temperatur-Profil für eine Ethen-Homopolymerisation mit 2,2-Di(tert-butylperoxy)butan ($f_{\text{PAL}} = 3.26 \times 10^{-3}$, $c_{\text{INI},0} = 2.1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $m_E = 706 \text{ g h}^{-1}$)

6.4.2 Initiierung mit DTAP

Die Ethen-Homopolymerisation mit Di-*tert*-amylperoxid (DTAP) als Initiator wurde im Temperaturbereich von 156°C bis 261°C untersucht. Der Stoffmengenanteil des Propionaldehyds im Einlaßstrom betrug $3.28 \cdot 10^{-3}$. Es wurde versucht, diese Größe bei allen Meßreihen ungefähr konstant zu halten, um einen Einfluß der Molmassenregler auf die Ergebnisse auszuschließen. Der Initiator wurde mit einer Konzentration von $2.1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ eidosiert. In Abbildung 6.14 ist die Temperaturabhängigkeit des Umsatzes für diesen Initiator dargestellt. Man erhält den bereits beschriebenen Umsatz-Temperatur-Verlauf. Das Maximum dieser Kurve liegt bei ca. $240 \pm 5^\circ\text{C}$.

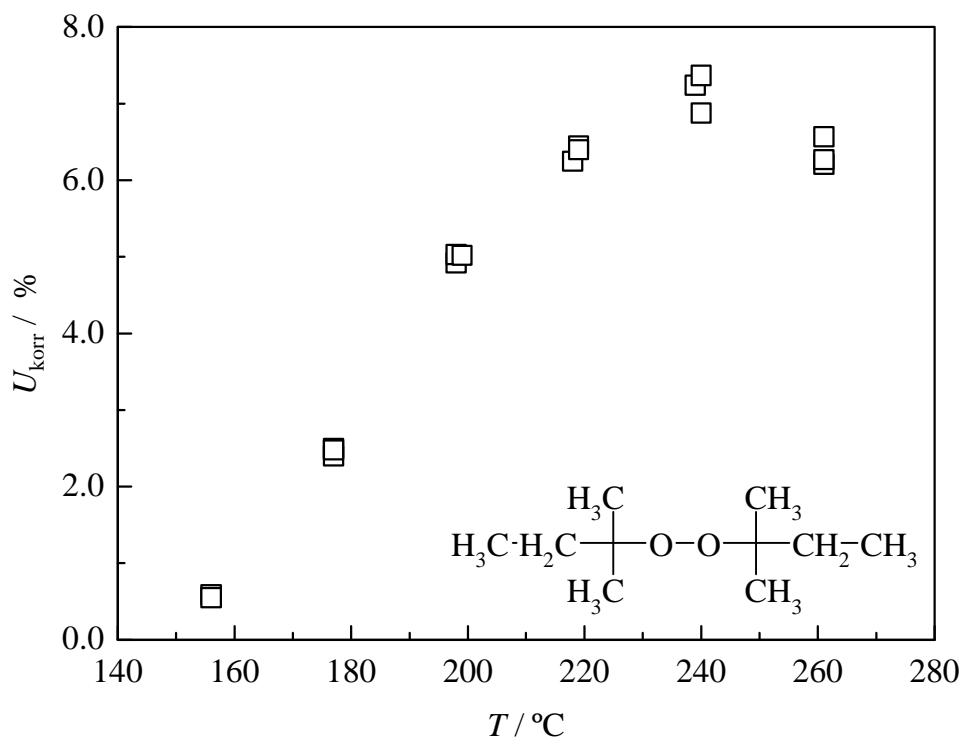


Abb. 6.14: Umsatz-Temperatur-Profil für eine Ethen-Homopolymerisation mit DTAP ($f_{\text{PAL}} = 3.28 \times 10^{-3}$, $c_{\text{INI},0} = 2.1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $m_E = 706 \text{ g h}^{-1}$)

6.4.3 Initiierung mit DTBP

Die Initiierung der Ethen-Homopolymerisation mit dem technisch weit verbreiteten Di-*tert*-butylperoxid (DTBP) wurde im Temperaturbereich von 176 °C bis 288 °C untersucht. Propionaldehyd- und Initiatorkonzentration wurden wie bei den Untersuchungen zur Initiierung mit DTAP gewählt. Die in Abbildung 6.15 gezeigte Umsatz-Temperatur-Kurve besitzt ein Umsatzmaximum bei $250 \pm 5^\circ\text{C}$.

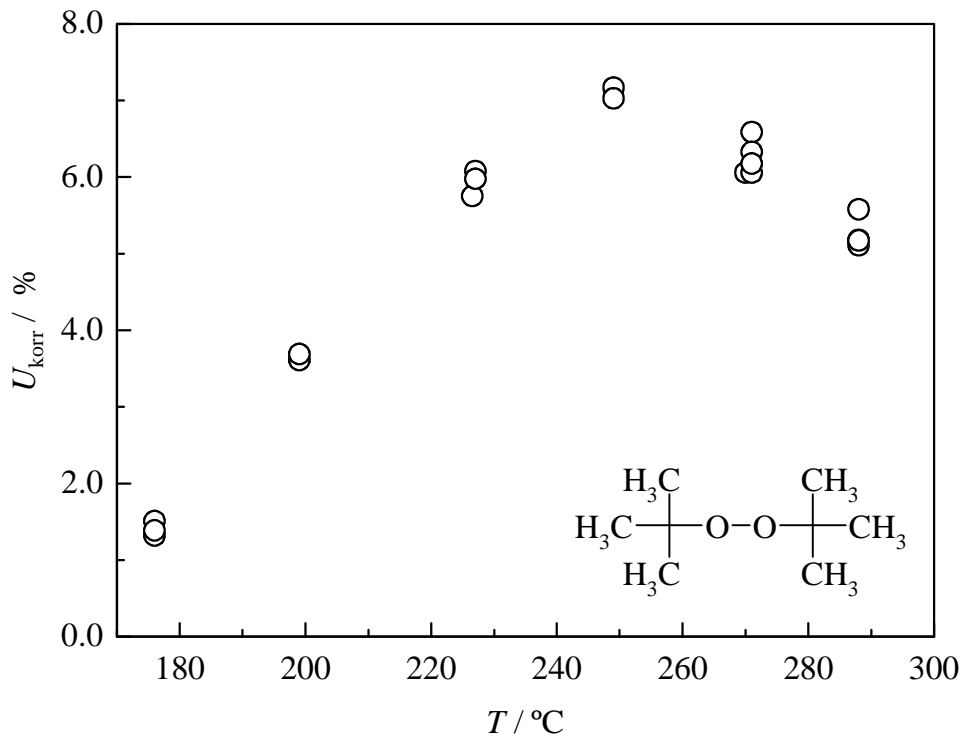


Abb. 6.15: Umsatz-Temperatur-Profil für eine Ethen-Homopolymerisation mit DTBP
($f_{\text{PAL}} = 3.25 \cdot 10^{-3}$, $c_{\text{INI},0} = 2.1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $m_E = 706 \text{ g h}^{-1}$)

6.4.4 Initiierung mit Tx-301

Das zyklische, trifunktionelle 3,6,9-Triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxyonon (Tx-301) wurde als neuartiger Initiator bei vergleichsweise hohen Temperaturen von 177°C bis 300°C untersucht. Propionaldehyd wurde mit einem Stoffmengenanteil von $3.28 \cdot 10^{-3}$ eidosiert. Da es sich um ein multifunktionelles Initiatormolekül mit drei Peroxidbindungen handelt, wurde nur ein Drittel der in den Experimenten mit DTBP und DTAP beschriebenen Initiatorkonzentration eingesetzt. Die Konzentration an Tx-301 Molekülen betrug $6.9 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. In Abbildung 6.16 ist die Temperaturabhängigkeit des Umsatzes für diesen Initiator dargestellt. Die Spezifikationen des Rührkessels lassen Experimente oberhalb Temperaturen von 300°C nicht zu. Das Maximum dieser Kurve läßt sich aus den vorhandenen Meßdaten nur mit einer höheren Ungenauigkeit abschätzen. Es wird ein Wert von $280 \pm 5^\circ\text{C}$ angenommen.

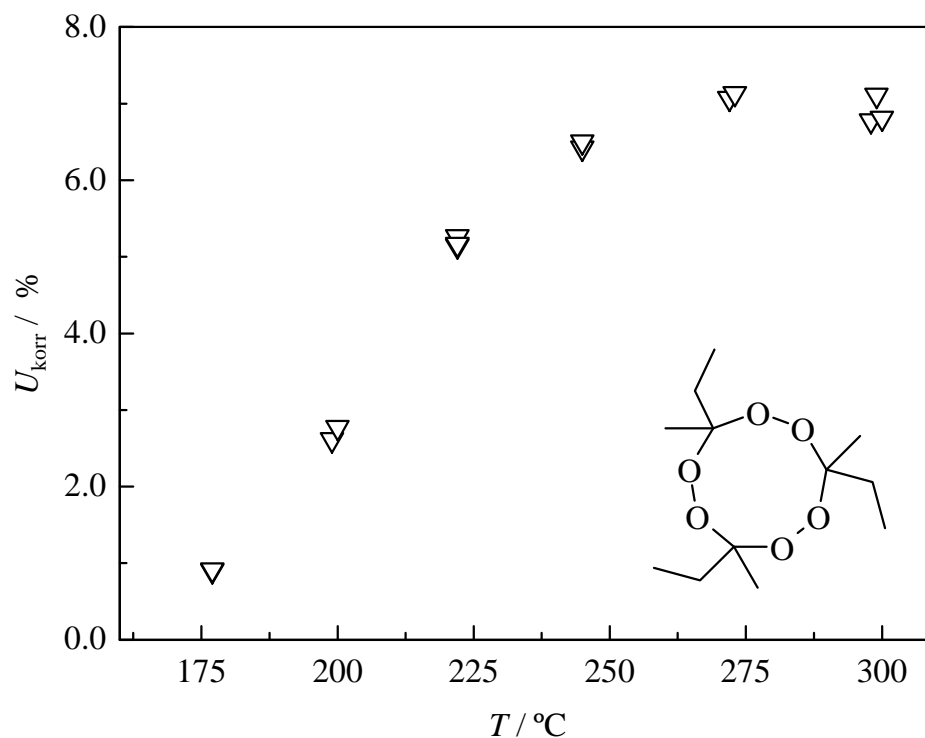


Abb. 6.16: Umsatz-Temperatur-Profil für eine Ethen-Homopolymerisation mit Tx-301 ($f_{\text{PAL}} = 3.28 \times 10^{-3}$, $c_{\text{INI},0} = 6.9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $m_E = 706 \text{ g h}^{-1}$)

6.5 Diskussion

In diesem Kapitel sollen die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse untereinander verglichen und diskutiert werden. Zudem sollen diesen, soweit vorhanden, die Literaturdaten gegenübergestellt werden.

6.5.1 Reduzierter Umsatz

Die Einführung des reduzierten Umsatzes eliminiert näherungsweise den Einfluß des Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizienten k_{obs} und der Initiatorkonzentration $[\text{I}]$. Dadurch ist der Vergleich von Messungen unterschiedlicher Peroxide möglich, die bei unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen verwendet wurden, wie es im Rahmen dieser Arbeit notwendig war, um in dem durch die Apparatur und die Auswertung vorgegebenen optimalen Umsatzbereich zu bleiben. Es wird nur der bei einer gegebenen Verweilzeit durch eine gleiche Anzahl von zerfallenen Initiatormolekülen hervorgerufene Umsatz berücksichtigt. Man erhält einen Kurvenverlauf, der durch die Geschwindigkeitskoeffizienten des Monomers (k_p und k_t) sowie die Initiatoreffektivität f und die Verweilzeit charakterisiert ist (Gleichung 6.18). Bei konstanter Verweilzeit sollte für dasselbe Monomere (in diesem Fall Ethen) der Anstieg der

Kurven für $T < T_{\text{opt}}$ durch die Temperatur- und Umsatzabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten k_p und k_t bestimmt sein. Initiatoren unterschiedlicher Effektivität sollten zu vertikal verschobenen Kurven führen. Je höher die Initiatoreffektivität, desto größer sollte bei einer gegebenen Temperatur der reduzierte Umsatz sein.

Für die multifunktionellen Dialkylperoxide (Tx-D, Tx-301) wird zum Vergleich die Anzahl der Peroxidbindungen pro Initiatormolekül berücksichtigt. Statt der Konzentration des zerfallenen Initiators wird die Konzentration der zerfallenen O-O Bindungen, $[\text{O-O}]_d$, verwendet. Für Tx-301 bedeutet dies etwa, daß die Konzentration des Initiators mit dem Faktor drei multipliziert wird, um $[\text{O-O}]$ zu erhalten. Abbildung 6.17 zeigt die Temperaturabhängigkeit des reduzierten Umsatzes der untersuchten Dialkylperoxide.

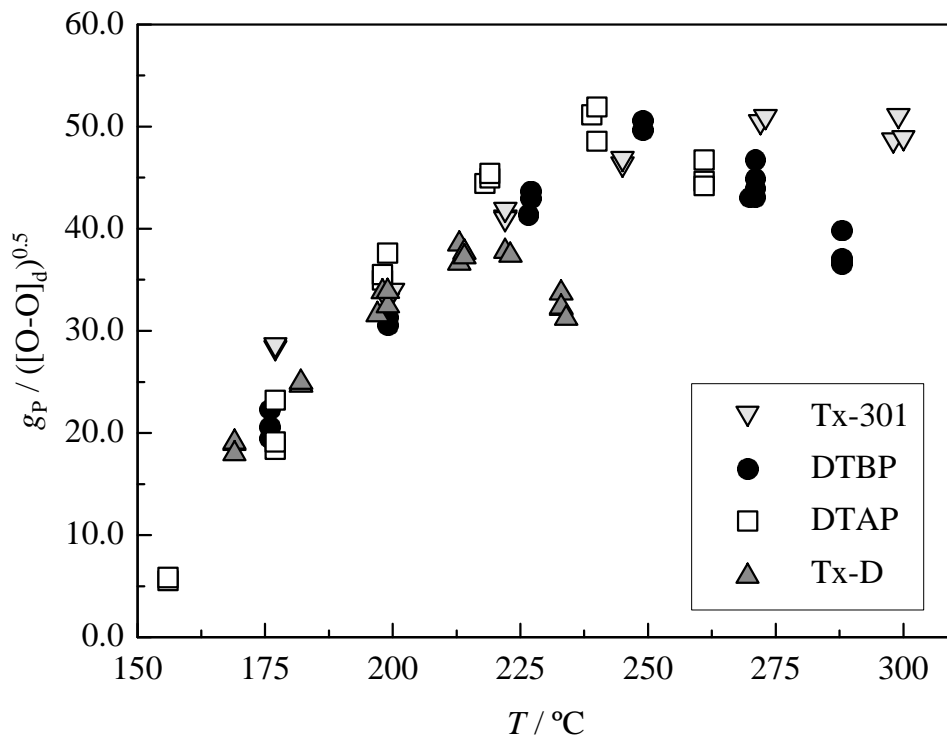


Abb. 6.17: Temperaturabhängigkeit des reduzierten Umsatzes der in dieser Arbeit untersuchten Dialkylperoxide ($f_{\text{PAL}} = 3.3 \times 10^{-3}$, $m_E = 706 \text{ g h}^{-1}$)

Die folgenden Beobachtungen ergeben sich aus Abbildung 6.17:

- Alle Kurven zeigen eine gleichartige Abhängigkeit des reduzierten Umsatzes von der Polymerisationstemperatur: Sie durchlaufen ein initiatorspezifisches Maximum des reduzierten Umsatzes bei T_{opt} .
- Der reduzierte Umsatz bei $T < T_{\text{opt}}$ stimmt für alle untersuchten Dialkylperoxide überein.

- Der Wert der optimalen Temperatur steigt in der Reihenfolge Tx-D < DTAP < DTBP < Tx-301.

Daraus lassen sich drei Schlußfolgerungen ableiten, die im folgenden überprüft werden sollen.

- (1) Das Zusammenfallen der Kurven für Temperaturen unterhalb von T_{opt} deutet daraufhin, daß die Temperaturabhängigkeit der Initiatoreffektivität aller untersuchten Initiatoren gleichartig ist und daß diese pro Peroxidbindung einen nahezu identischen f -Wert besitzen. Die Berechnung der Initiatoreffektivität soll im folgenden mit unterschiedlichen Methoden durchgeführt werden.
- (2) Die Temperatur, bei der die Maxima im Umsatz-Temperatur-Profil für die verschiedenen Peroxide erreicht werden, nimmt mit der Größe des Geschwindigkeitskoeffizienten des Initiatorzerfalls in n -Heptan Lösung bei gegebenen Reaktionsbedingungen ab. Es soll in Kapitel 6.5.3 versucht werden, eine Korrelation zwischen diesen beiden Größen herzustellen.
- (3) Der gleichartige Anstieg der Kurven für $T < T_{\text{opt}}$ weist daraufhin, daß dieser unabhängig vom eingesetzten Initiator ist und durch das Monomere bestimmt wird. Im folgenden soll die Aktivierungsenergie der verschiedenen Peroxide in diesem Bereich durch eine Arrheniusauftragung des reduzierten Umsatzes (Abbildung 6.18) bestimmt werden.

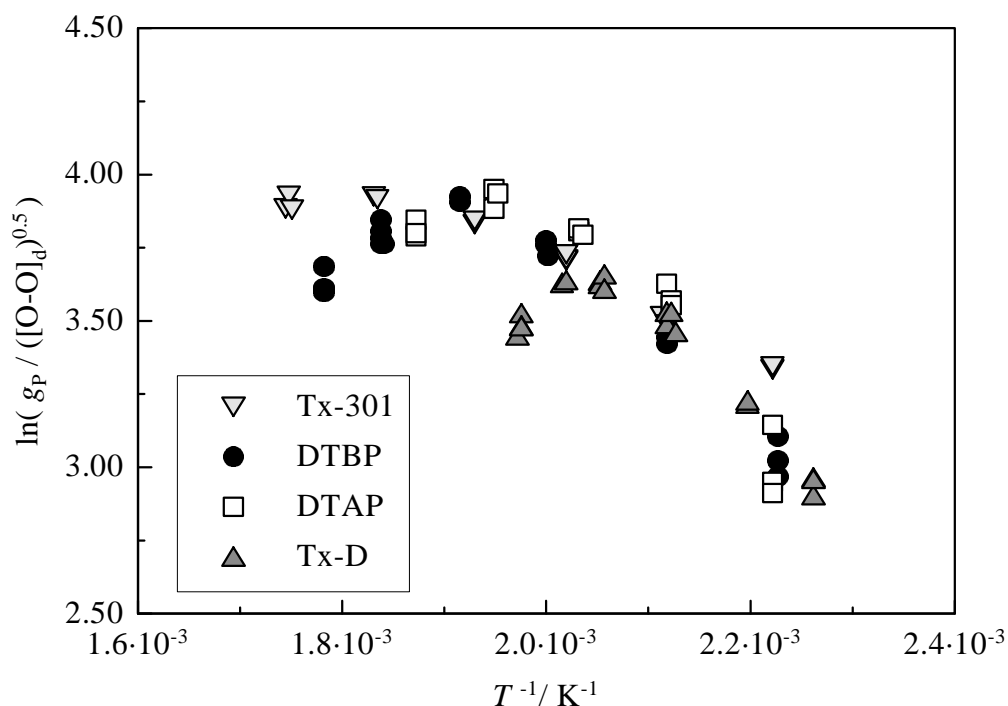


Abb. 6.18: Arrheniusdarstellung des reduzierten Umsatzes der in dieser Arbeit untersuchten Dialkylperoxide ($f_{\text{PAL}} = 3.3 \cdot 10^{-3}$, $m_E = 706 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$)

Nach Gleichung 6.18 ist der reduzierte Umsatz proportional zu $k_p / \sqrt{k_t}$. Wenn man eine temperaturunabhängige Initiatoreffektivität und Verweilzeit für Temperaturen unterhalb von T_{opt} voraussetzt, wird der Anstieg der Meßdaten in Abbildung 6.18 ausschließlich durch diesen Term beschrieben. Besonders der von SCHWEER [8] für das System Ethen/Polyethylen bestimmte Kettenabbruchgeschwindigkeitskoeffizient k_t weist eine starke Umsatzabhängigkeit bei niedrigen Gesamtmonomerumsätzen auf. Dies ist auf einen Anstieg der Viskosität mit steigendem Umsatz zurückzuführen. Dadurch nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit der Polymerradikale und somit die Wahrscheinlichkeit der Terminierung ab. Die Auswirkungen auf die Temperaturabhängigkeit des Terms $k_p / \sqrt{k_t}$ bei 2000 bar sind exemplarisch für Umsätze bis 10 % in Abbildung 6.19 dargestellt

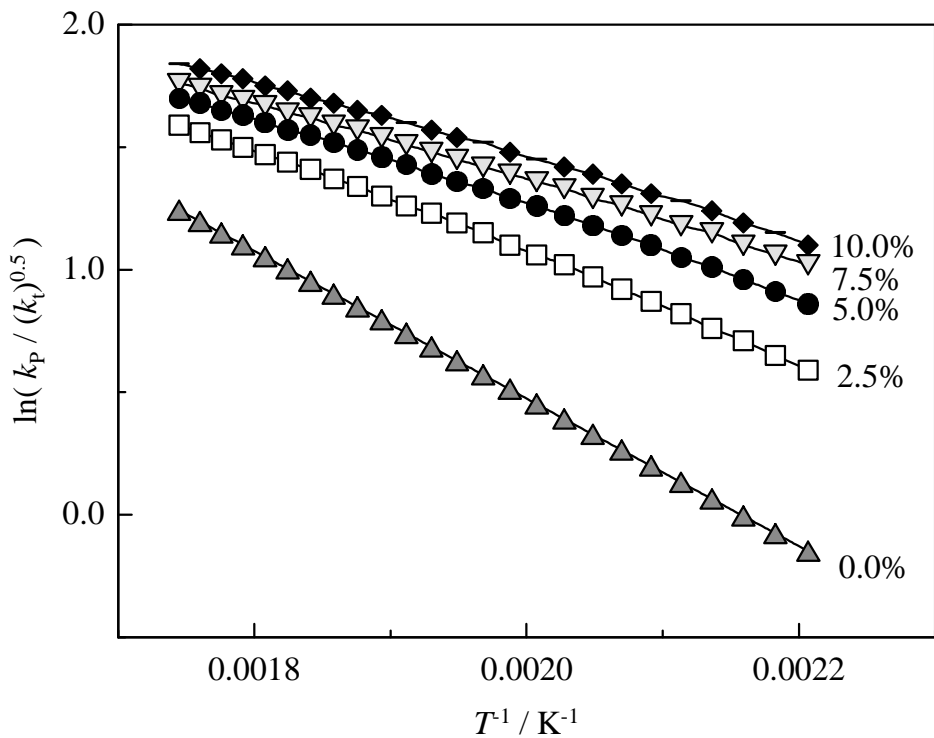


Abb. 6.19: Arrheniusdarstellung von $k_p / (k_t)^{0.5}$ für verschiedene Monomerumsätze von 0 bis 10 % ($p = 2000 \text{ bar}$)

Die Differenz der Aktivierungsenergien der Geschwindigkeitskoeffizienten des Wachstums und des Abbruchs $E_a(k_p) - 0.5 \cdot E_a(k_t)$ beschreibt die Steigung der Kurven. Mit zunehmendem Umsatz nimmt diese Größe von ca. 25 kJ mol^{-1} bei 0 % bis 14 kJ mol^{-1} bei 10 % Umsatz ab.

| $U / \%$ | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $E_a / \text{kJ mol}^{-1}$ | 25.0 | 21.7 | 19.5 | 17.4 | 15.5 | 14.0 |

Tab. 6.1: Umsatzabhängigkeit der Aktivierungsenergien von $k_p / (k_t)^{0.5}$ von Ethen bei 2000 bar und Monomer-Umsätzen von 0 bis 10 % berechnet nach SCHWEER [8]

In den im Rahmen der vorliegenden Arbeit typischen Experimenten, wie sie den Daten von Abbildung 6.18 zugrunde liegen, steigt der Umsatz mit der Temperatur bis zu T_{opt} von wenigen Prozent bis ca. zehn Prozent an. Um die Temperaturabhängigkeit der reduzierten Umsätze dieser Arbeit zu bestimmen, wird im folgenden nur der Temperaturbereich unterhalb von T_{opt} betrachtet, in dem Umsätze von ca. 4 % bis 8 % vorliegen. Diese Daten werden in Abbildung 6.20 durch lineare Regression ausgeglichen.

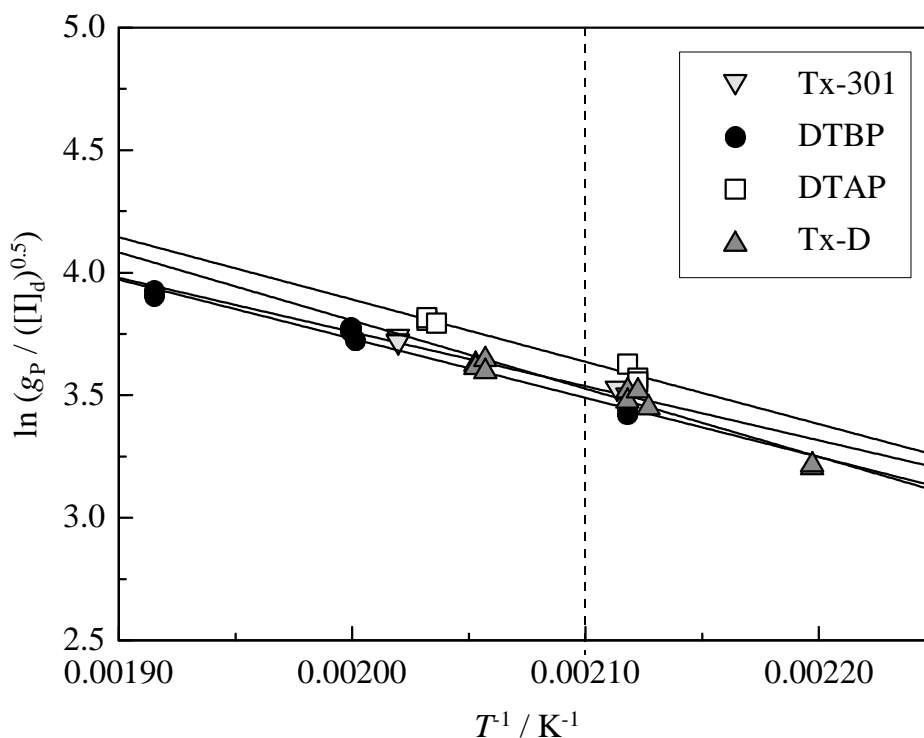


Abb. 6.20: Arrheniusdarstellung des reduzierten Umsatzes der in dieser Arbeit untersuchten Dialkylperoxide für Temperaturen unterhalb von T_{opt} und im Umsatzbereich von 4 % bis 8 % ($f_{\text{PAL}} = 3.3 \times 10^{-3}$, $m_E = 706 \text{ g h}^{-1}$)

Aus der Steigung des linearen Ausgleichs kann nach der Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsenergie des reduzierten Umsatzes in diesem Temperaturbereich bestimmt werden. Man erhält für alle Dialkylperoxide Werte für E_a im Bereich zwischen 18.4 kJ mol^{-1} und 23.1 kJ mol^{-1} (s. Tabelle 6.2). Der Fehler der Aktivierungsenergien wird aus den statistisch berechneten Fehlern der jeweiligen Regressionsgeraden ermittelt. Aus den von

SCHWEER [8] angegebenen Daten errechnet sich für den Term $k_p / \sqrt{k_t}$ eine etwas geringere Aktivierungsenergie von 17.4 kJ mol^{-1} bei 6 % Umsatz und 2000 bar im Temperaturbereich von 140°C bis 220°C . Insgesamt findet man im Rahmen der in Tabelle 6.2 angegebenen Fehler eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Aktivierungsenergien der vorliegenden Arbeit. Ein Vergleich beider Datensätze ist nur bedingt möglich, da die Aktivierungsenergien nach SCHWEER für konstante Umsätze gelten, während den $k_p / \sqrt{k_t}$ -Werten der Dialkylperoxid-initiierten Polymerisationen ein ansteigender Umsatz zugrunde liegt. Die Umsatzveränderungen (ΔU), die während des Temperaturanstiegs erfolgen werden, sind ebenfalls in Tabelle 6.2 angegeben. Für Tx-D, das die größte Abweichung in der Aktivierungsenergie des Terms $k_p / \sqrt{k_t}$ aufweist, wird ein vergleichsweise großes Umsatzintervall durchlaufen.

Aus der vertikalen Verschiebung der Geraden in Abbildung 6.20 soll mit folgender Vorgehensweise auf die Initiatoreffektivität (Methode 1) geschlossen werden: Es wird eine Temperatur gewählt, für die mit Hilfe des jeweiligen linearen Ausgleichs der reduzierte Umsatz der untersuchten Peroxide interpoliert wird. Nach Gleichung 6.18 ergibt sich für die Differenz zweier logarithmierter reduzierter Umsätze, Δy ($y \equiv [\ln g_p / ([I]_d)^{0.5}]$):

$$\Delta y = \Delta \left(\ln \frac{g_p}{\sqrt{[I]_d}} \right) = \Delta \left(\ln \left(k_p \cdot \sqrt{\frac{f \cdot t_{\text{VWZ}}}{k_t}} \right) \right) \quad (6.18)$$

Betrachtet man eine Temperatur und sind die Umsätze hier nahezu identisch, so stimmen k_p , k_t und t_{VWZ} überein und die Gleichung vereinfacht sich zu:

$$\Delta y = \Delta (\ln \sqrt{f}) = \ln \frac{\sqrt{f_2}}{\sqrt{f_1}}$$

$$(\exp(\Delta y))^2 = \frac{f_2}{f_1} \quad (6.21)$$

Man kann nach Gleichung 6.21 aus der Kenntnis der Differenz der reduzierten Umsätze bei einer bestimmten Temperatur das Verhältnis von Initiatoreffektivitäten bestimmen. Um absolute Zahlenwerte zu erhalten, muß eine Referenz-Initiatoreffektivität gewählt werden. Im Rahmen dieser Arbeit soll dazu ein Wert von $f = 1$ für DTBP angenommen werden. Man erhält auf diese Weise die in Tabelle 6.2 zusammengefaßten relativen Initiatoreffektivitäten f

pro Peroxidbindung. Der Fehler für f wird aus einer abgeschätzten Ungenauigkeit von 0.5 % bei der Bestimmung des Monomerumsatzes berechnet.

| Peroxid | $E_a / \text{kJ mol}^{-1}$ | Initiatoreffektivität | ÄU / % |
|---------|----------------------------|-----------------------|--------|
| Tx-D | 23.1 ± 4.0 | 1.05 ± 0.15 | 3.1 |
| DTAP | 21.1 ± 3.6 | 1.23 ± 0.15 | 1.4 |
| DTBP | 20.0 ± 2.4 | 1.00 ± 0.15 | 3.4 |
| Tx-301 | 18.4 ± 1.9 | 1.07 ± 0.15 | 2.5 |

Tab. 6.2: Aus der linearen Regression in Abbildung 6.20 errechnete Aktivierungsenergien und Initiatoreffektivitäten (Methode 1) der Dialkylperoxide

Für Tx-D und Tx-301 werden Initiatoreffektivitäten von nahezu eins beobachtet. Dies bedeutet, daß jedes durch Peroxidzerfall gebildete Radikal eine Polymerkette startet. Für DTAP liegt der Wert oberhalb von eins, was definitionsgemäß der Maximalwert der Initiatoreffektivität pro Peroxidbindung ist. Es ist zu beachten, daß sowohl die Wahl der Temperatur als auch die Ungenauigkeit der experimentellen Umsätze und der Zerfallskoeffizienten des Peroxids die in Tabelle 6.2 angegebenen Ergebnisse maßgeblich beeinflussen. Die Absolutwerte hängen von der Wahl des Bezugssystems ab. Insofern könnte durch die Wahl von DTAP als Referenz für alle Peroxide Initiatoreffektivitäten kleiner eins erhalten werden. Die relative Abweichung der Daten voneinander, insbesondere der höhere f -Wert für DTAP im Vergleich zu DTBP ist aus dem Zerfallsmechanismus der Peroxide nicht erklärbar. Die Abweichung zwischen den Werten muß also durch die Größe des Meßfehlers und die gemachten Annahmen verursacht werden.

Für DTAP wird im folgenden exemplarisch getestet, welchen Einfluß ein Fehler von 0.5 % in der Umsatzbestimmung auf die Ergebnisse mit Methode 1 besitzt. Man erkennt in Abbildung 6.21, daß unter der Annahme eines um 0.5% verringerten Umsatzes der DTAP-Werte die Daten aller untersuchten Dialkylperoxide zusammenfallen.

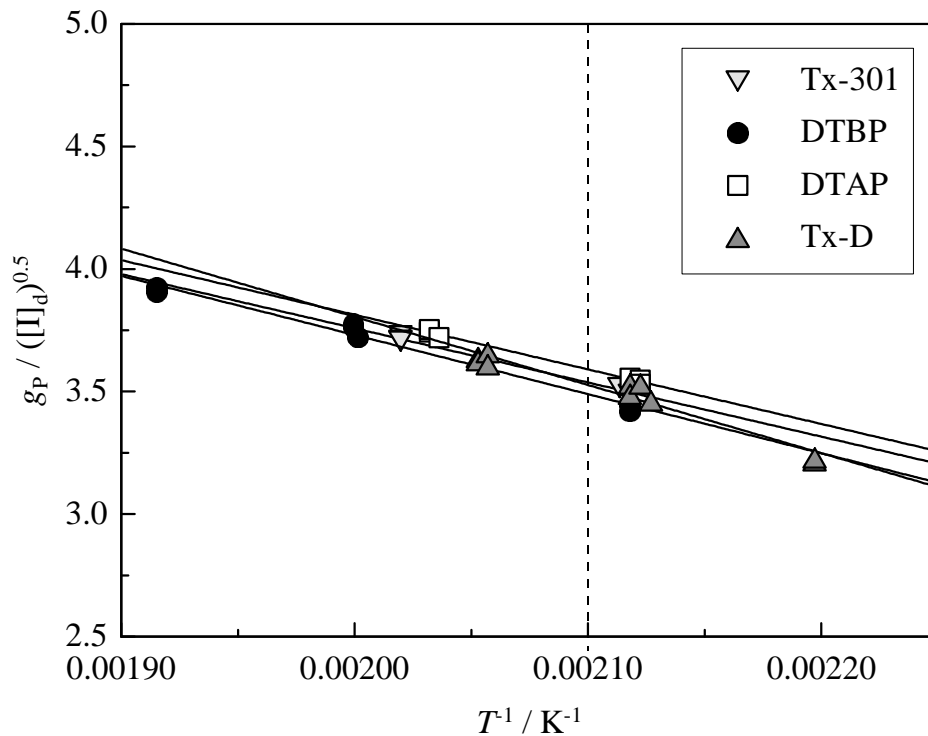


Abb. 6.21 : Arrheniusdarstellung des reduzierten Umsatzes der in dieser Arbeit untersuchten Dialkylperoxide wie in Abbildung 6.20, für DTAP wurde ein um 0.5% geringerer Umsatz angenommen

Dieser Befund deutet darauf hin, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit eine Differenzierung zwischen den Initiatoreffektivitäten der Dialkylperoxide nicht möglich ist. Zusammenfassend läßt sich demnach sagen, daß Methode 1 für alle untersuchten Dialkylperoxide hohe Initiatoreffektivitäten von eins liefert.

Im Rahmen eines Vergleichs mit anderen Auswertemethoden soll eine ausführlichere Diskussion der Ergebnisse in Kapitel 6.5.2 erfolgen.

6.5.2 Initiatoreffektivität

6.5.2.1 Berechnung der Initiatoreffektivität

In diesem Kapitel soll ein zweiter Weg zur Bestimmung von Initiatoreffektivitäten vorgestellt werden. Aus den in Kapitel 6.4 gezeigten Umsatz-Temperatur-Profilen sollen Werte für die Initiatoreffektivität berechnet werden. Es wird für jeden Meßpunkt anhand der Zerfallskoeffizienten und der Konzentrationen der Peroxide die Anzahl der gebildeten Radikale bestimmt. Die Initiatorkonzentration wird hierbei basierend auf Messungen des aktiven Sauerstoffgehalts berechnet. Der Radikalkonzentration läßt sich bei stationären Reaktionsbedingungen ein (theoretischer) Umsatz zuordnen. Vergleicht man diesen mit dem

gemessenen Umsatz, kann man auf die Initiatoreffektivität f zurückschließen. Bei der Initiatoreffektivität handelt es sich um den Anteil an beim Initiatorzerfall gebildeten Primärradikalen, die tatsächlich eine Polymerkette starten und nicht durch andere Reaktionskanäle als Initiator der radikalischen Polymerisation verloren gehen.

6.5.2.2 Vergleich der berechneten Initiatoreffektivitäten

Die nach Gleichung 6.20 berechneten Initiatoreffektivitäten (Methode 2) der Dialkylperoxide sind in Abbildung 6.22 dargestellt. Es wird wiederum die Initiatoreffektivität pro Peroxidbindung betrachtet, um den direkten Vergleich von multifunktionellen und konventionellen Dialkylperoxiden zu erleichtern. Der maximal erreichbare Wert für f beträgt eins.

In dieser Abbildung sind lediglich die Werte für Messungen $> 4\%$ Gesamtmonomerumsatz gezeigt. Die berechneten Initiatoreffektivitäten unterhalb dieses Bereichs sind stärker fehlerbehaftet, da k_t dort eine starke Umsatzabhängigkeit aufweist. So haben kleine Fehler in der Umsatz- oder k_t -Bestimmung einen großen Effekt auf den berechneten f -Wert.

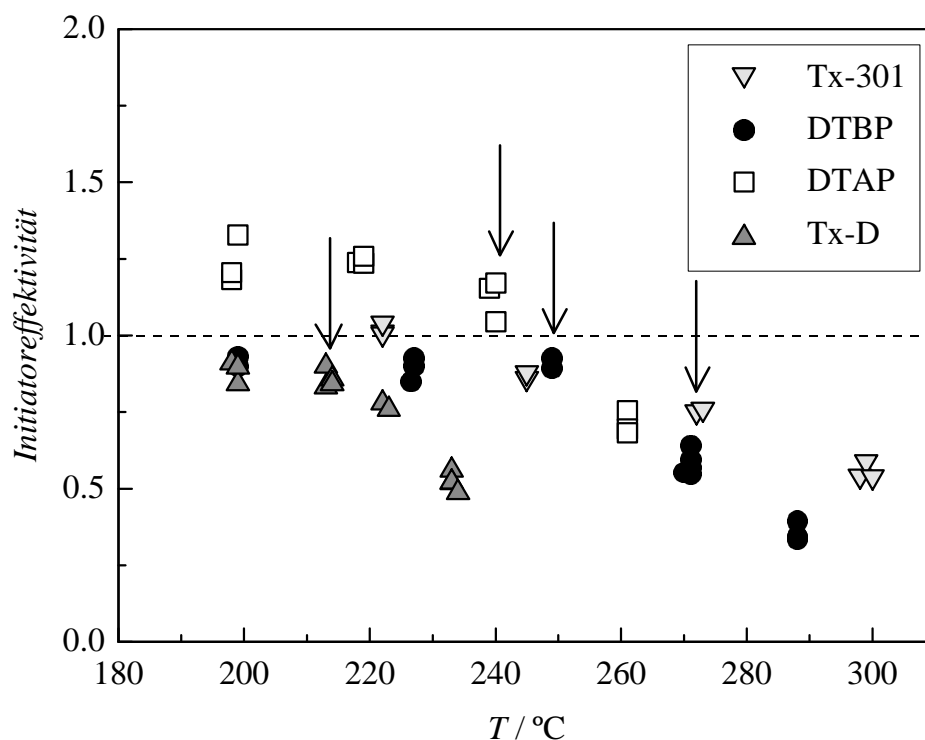


Abb. 6.22: Temperaturabhängigkeit der Initiatoreffektivität (Methode 1) der in dieser Arbeit untersuchten Dialkylperoxide ($f_{PAL} = 3.3 \times 10^{-3}$, $m_E = 706 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$)

Die eingezeichneten Pfeile bezeichnen jeweils den letzten Meßpunkt vor Erreichen der optimalen Temperatur T_{opt} .

Die folgenden Beobachtungen ergeben aus Abbildung 6.22:

- Der Kurvenverlauf ist für alle untersuchten Peroxide ähnlich: Für TX-D und DTBP liegen die Werte der Initiatoreffektivität pro Peroxidbindung für $T < T_{\text{opt}}$ ungefähr bei eins. Danach nimmt diese kontinuierlich ab.
- Die Initiatoreffektivität des DTAP ist für Temperaturen unterhalb von T_{opt} etwas größer als eins.

Insgesamt erweisen sich die untersuchten Dialkylperoxide als sehr effiziente Initiatoren und besitzen annähernd gleiche Initiatoreffektivitäten von nahezu eins je Peroxidbindung, d.h. fast jedes gebildete Initiatorradikal startet eine Polymerkette.

Das Absinken der Effektivität bei der Temperatur T_{opt} spiegelt die Abweichung vom idealen Rührkessel-Verhalten wider. An diesem Punkt zerfallen nahezu alle Initiatormoleküle direkt am Reaktoreinlaß. Bevor eine hinreichende Vermischung der Initiatorfragmente erfolgen kann, kombiniert ein Teil der Initiatorfragmente oder der sehr kurzen Polymerketten zu stabilen, nicht initiiierenden Verbindungen. Dieser Anteil steht für die Polymerisation nicht mehr zu Verfügung und wirkt sich in einem Abfall der Initiatoreffektivität aus. Diese Erklärung wird durch die Experimente zur Variation der Rührergeschwindigkeit am Beispiel des TBPA (Kapitel 6.3.5) unterstützt. Hier wurde ein Abnahme des Umsatzes und somit auch der Effektivität mit einem Absinken der Rührergeschwindigkeit festgestellt. Bei konstanter Zerfallskinetik des Initiators führt eine schlechtere Durchmischung zu einem erhöhten Verlust an Radikalen durch Kombination.

In Kapitel 5 wurden die angenommenen Zerfallsschemata der in dieser Arbeit verwendeten Peroxide bei tiefen Temperaturen beschrieben. In nicht polymerisierenden Systemen wurden bei WATANABE *et al.* für DTBP überwiegend O-zentrierte *tert*-Butoxyradikale erhalten, während für DTAP überwiegend C-zentrierte Radikale entstehen sollten. Unter den verwendeten Polymerisationsbedingungen weisen jedoch alle untersuchten Dialkylperoxide nahezu gleiche Effektivitäten von eins auf. Das bedeutet, daß beide Radikalsorten entweder im selben Ausmaß für die Initiierung von Polymerisationen geeignet sind oder unter den verwendeten Reaktionsbedingungen gleichartige Radikale gebildet werden. Für alle Initiatoren werden in Anwesenheit von Monomer und bei Temperaturen zwischen 160 und 300°C die Reaktionskanäle, die zu einem Verlust von Radikalfunktionen führen, nicht durchlaufen.

Für Tx-301 ergibt sich bereits für $T > T_{\text{opt}}$ eine Abnahme der berechneten Initiatoreffektivität (nach Gleichung 6.20) mit steigender Temperatur. Bis zum Maximum der Umsatz-Temperatur-Profile ist der Temperaturanstieg mit einer Umsatz- und somit auch Viskositätszunahme gekoppelt. Dadurch erhöht sich die Lebensdauer des Lösungsmittelkäfigs und somit die Möglichkeit eines Radikalverlustes durch Käfigreaktionen. Insbesondere für das zyklische, trifunktionelle Tx-301 sollten diese Reaktionskanäle einen vergleichsweise großen Einfluß besitzen. Extrapoliert man die gefundene Temperaturabhängigkeit auf technische Bedingungen von 20 bis 30 % Gesamtmonomerumsatz, so ergeben sich jedoch unrealistisch kleine Initiatoreffektivitäten. Die gezeigte Temperaturabhängigkeit kann somit nicht allein auf die Viskositätsabhängigkeit der Lebensdauer des Lösungsmittelkäfigs zurückgeführt werden.

Für DTAP werden, wie in Kapitel 6.5.1, Initiatoreffektivitäten, die größer als eins sind, gefunden. Neben der experimentellen Unsicherheit der einzelnen Meßgrößen dieser Arbeit gehen in die Berechnung der f -Werte eine Vielzahl von unabhängig bestimmten Daten ein, die ihrerseits nur eine begrenzte Genauigkeit aufweisen. Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_t und k_{obs} besitzen die größte Unsicherheit. Im folgenden soll der Einfluß auf die berechnete Initiatoreffektivität abgeschätzt werden.

Einfluß von k_t auf die berechnete Initiatoreffektivität

Die in dieser Arbeit verwendeten Geschwindigkeitskoeffizienten des Kettenabbruchs wurden in Abhängigkeit von der Viskosität in der Ethen-Homopolymerisation bestimmt [8]. Durch eine Umsatz-Viskositäts-Korrelation konnte eine Formel für die Umsatzabhängigkeit von k_t angegeben werden. In Abbildung 6.23 ist die sehr ausgeprägte Umsatzabhängigkeit von k_t bis zu 4% dargestellt. Für größere Umsätze erhält man einen deutlich geringeren Umsatzeinfluß.

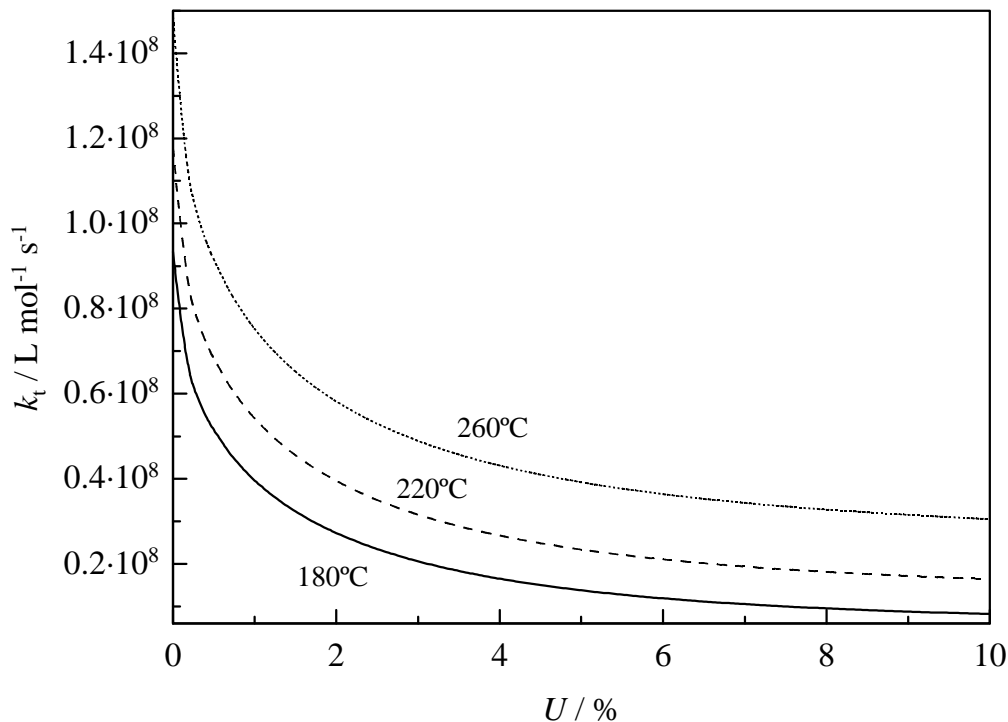


Abb. 6.23: Umsatzabhängigkeit des Abbruchgeschwindigkeits-Koeffizienten bei verschiedenen Temperaturen ($p = 2000 \text{ bar}$)

Die nach Formel 6.20 berechnete Initiatoreffektivität ist direkt proportional zu k_t . Kleine Ungenauigkeiten in der Umsatz- oder k_t -Bestimmung in dem genannten Bereich beeinflussen k_t und somit f maßgeblich. Es wird daher empfohlen, Effektivitätsmessungen oberhalb von 4% Umsatz vorzunehmen. In den Abbildungen zur Initiatoreffektivität nach Methode 2 wurden jeweils nur solche Meßdaten berücksichtigt.

Für Tx-301 deutet sich bereits vor Erreichen von T_{opt} eine Temperaturabhängigkeit der Initiatoreffektivität (nach Methode 2) an. Deswegen soll im weiteren für dieses Peroxid geprüft werden, ob die Unsicherheit in k_t diesen Effekt erklären kann.

Es wird hierzu eine umsatz- und temperaturunabhängige Initiatoreffektivität von $f = 1$ vorgegeben und für alle Daten der Dialkylperoxide, die im Bereich von 197°C bis 200°C liegen k_t nach Gleichung 6.20 bestimmt.

$$f = \left(\frac{g_P}{1 - g_P} \right)^2 \cdot \frac{k_t}{k_p^2} \cdot \frac{r_{\text{in}}}{r_{\text{aus}} \cdot [\text{I}]_0} \cdot \frac{1}{t_{\text{VWZ}}^2} \cdot \frac{1 + t_{\text{VWZ}} \cdot k_{\text{obs}}}{k_{\text{obs}}} \quad (6.20)$$

Die erhaltenen Koeffizienten werden unter Verwendung einer Aktivierungsenergie von 7.8 kJ mol^{-1} auf eine Temperatur von 200°C umgerechnet. Dieser Wert für die Aktivierungsenergie ergibt sich aus Daten von SCHWEER bei 2000 bar und verschwindend

kleinem Umsatz für das System Ethen/Polyethylen. Man erhält nun aus dem experimentellen Datensatz dieser Arbeit umsatzabhängige k_t Werte, die in Abbildung 6.24 mit den von SCHWEER angegebenen Daten verglichen werden.

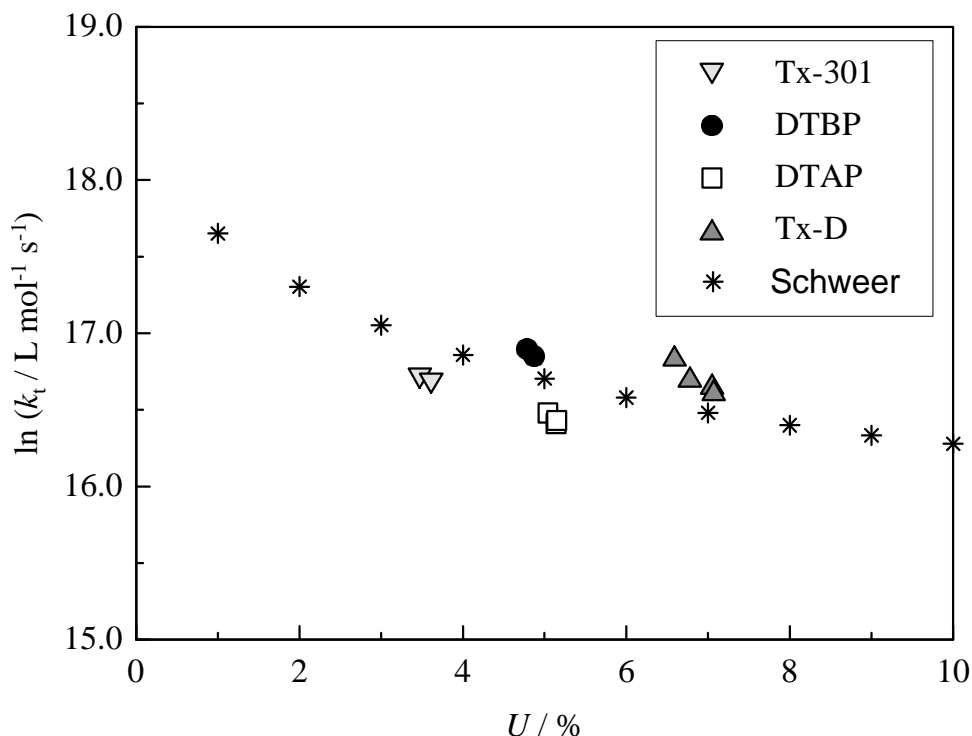


Abb. 6.24: Umsatzabhängigkeit des Abbruchgeschwindigkeits-Koeffizienten des Systems Ethen/Polyethylen bei 200°C und 2000 bar, berechnet unter der Annahme einer konstanten Initiatoreffektivität bzw. anhand der Daten von SCHWEER [8]

Es ergeben sich für die Daten dieser Arbeit nahezu konstanter Kettenabbruch-Geschwindigkeitskoeffizienten im Umsatzbereich zwischen 3,5 % und 7,0 %. Im Gegensatz dazu weisen die zur Berechnung der f -Werte nach Gleichung 6.20 verwendeten k_t -Werte einen leichten Abfall in diesem Umsatzbereich auf. Die Nutzung von k_t -Werten, die eine zu starke Umsatzabhängigkeit aufweisen, kann eine zu ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Initiatoreffektivität vortäuschen. Um diesen Erklärungsansatz zu überprüfen, wird im folgenden ein umsatzunabhängiger Abbruchgeschwindigkeitskoeffizient zur Auswertung verwendet.

Auf der Grundlage von Abbildung 6.24 sollen im folgenden Initiatoreffektivitäten abgeschätzt werden (Methode 3). Dazu wird ein umsatzunabhängiger Geschwindigkeitskoeffizient von $1,62 \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei 200°C aus den berechneten k_t -Werten interpoliert. Dies entspricht in Abbildung 6.24 ungefähr dem Wert für die Dialkylperoxide. Anhand der von SCHWEER für verschwindend geringen Umsatz angegebenen Aktivierungsenergie von $7,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ erfolgt

wiederum die Umrechnung dieses Wertes auf die experimentellen Reaktionstemperaturen. Somit sollten in erster Näherung Initiatoreffektivitäten erhalten werden, die eine geringe Temperatur- und somit auch Umsatzabhängigkeit aufweisen. Die Temperaturabhängigkeit der nach Methode 3 bestimmten f -Werte der Dialkylperoxide wird in Abbildung 6.25 für $T \leq T_{\text{opt}}$ verglichen.

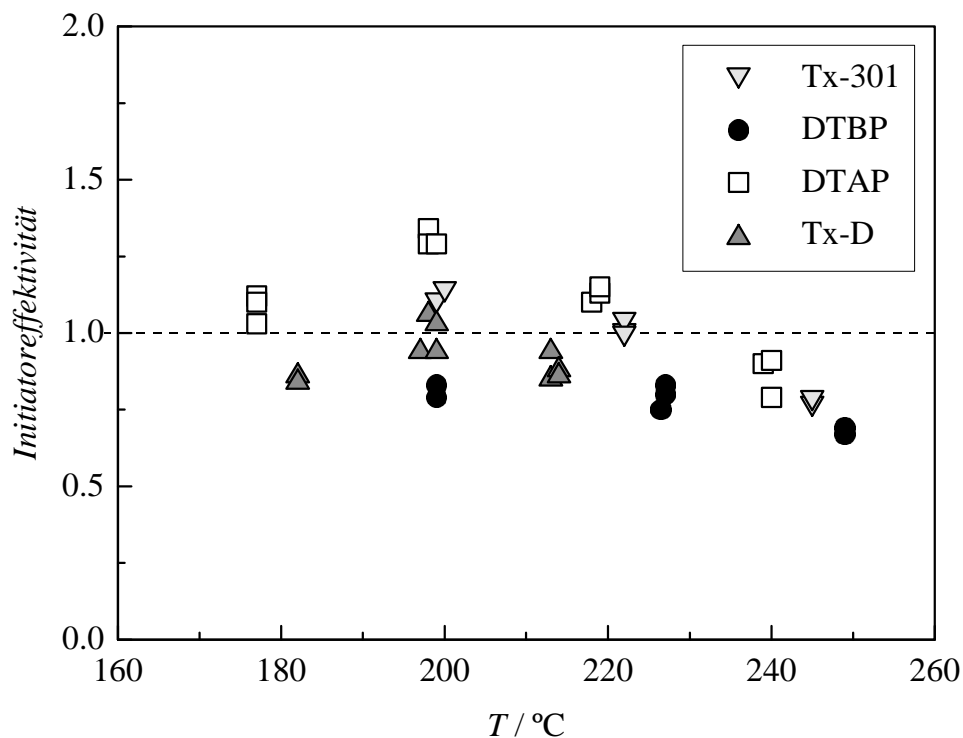


Abb. 6.25: Temperaturabhängigkeit der Initiatoreffektivität (Methode 3) der in dieser Arbeit untersuchten Dialkylperoxide, dargestellt sind nur Werte für $T \leq T_{\text{opt}}$ ($f_{\text{PAL}} = 3.3 \cdot 10^{-3}$, $m_E = 706 \text{ g h}^{-1}$)

Methode 3 führt für die untersuchten Dialkylperoxide zu vergleichbaren Ergebnissen, wie Methode 2. Die Genauigkeit von Auswertemethode 3 nimmt mit der Größe des untersuchten Umsatz- und Temperaturintervalls stark ab, da die verwendeten Näherung wie die Annahme einer temperaturunabhängigen Initiatoreffektivität und einer Aktivierungsenergie von 7.8 kJ mol^{-1} unter Umständen nicht mehr gültig sind. Deswegen ist diese Methode, für alle Dialkylperoxide, die in der Regel sehr ausgeprägte Maxima im Umsatz-Temperatur-Profil besitzen, nur bedingt von Vorteil.

Ein Vergleich der Methoden zur Initiatoreffektivitätsbestimmung erfolgt in Kapitel 6.5.2.3.

Einfluß von k_{obs} auf die berechnete Initiatoreffektivität

Für DTAP wurden in Kapitel 5 die Aktivierungsparameter aus den Daten des DTBP abgeleitet. Diese sind deshalb nur mit einer höheren Unsicherheit bekannt. An diesem

Beispiel soll überprüft werden, in wie weit der verwendete Geschwindigkeitskoeffizient des Peroxidzerfalls die berechnete Initiatoreffektivität beeinflusst. Es soll hierbei getestet werden, ob sich auf diese Weise die vergleichsweise hohen Initiatoreffektivitäten für DTAP erklären lassen. Dazu wurden neben den in dieser Arbeit verwendeten Koeffizienten ($2.3 k_{\text{obs,DTBP}}$) zwei Grenzfälle betrachtet; (1) daß DTAP genauso wie DTBP bzw. (2) doppelt so schnell wie in dieser Arbeit angenommen ($4.6 k_{\text{obs,DTBP}}$) zerfällt. Die Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizienten wurden jeweils in *n*-Heptan bestimmt. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit mit Ethen (und Polyethylen) scheint eine Übertragbarkeit gerechtfertigt. Dies zeigt sich auch in nahezu identischen Polaritäten der beiden Substanzen. Zudem ist für Di-*tert*-butylperoxid, dem am besten untersuchten Vertreter der Dialkylperoxide, bekannt, daß verglichen mit anderen Peroxiden nur ein geringer Lösungsmiteleinfluß auf die Zerfallskinetik besteht [12].

Die Dichten von *n*-Heptan bei Reaktionsbedingungen liegen jedoch oberhalb der Dichten in den untersuchten Reaktionsmischungen des Systems Ethen/Polyethylen. Falls Käfigprozesse Einfluß auf den Initiatorzerfall besitzen, ist ein Veränderung der Kinetik durch unterschiedliche Viskositäten möglich. Der Einfluß der unterschiedlichen Zerfallsgeschwindigkeit des DTAP auf die Initiatoreffektivität ist in Abbildung 6.26 dargestellt.

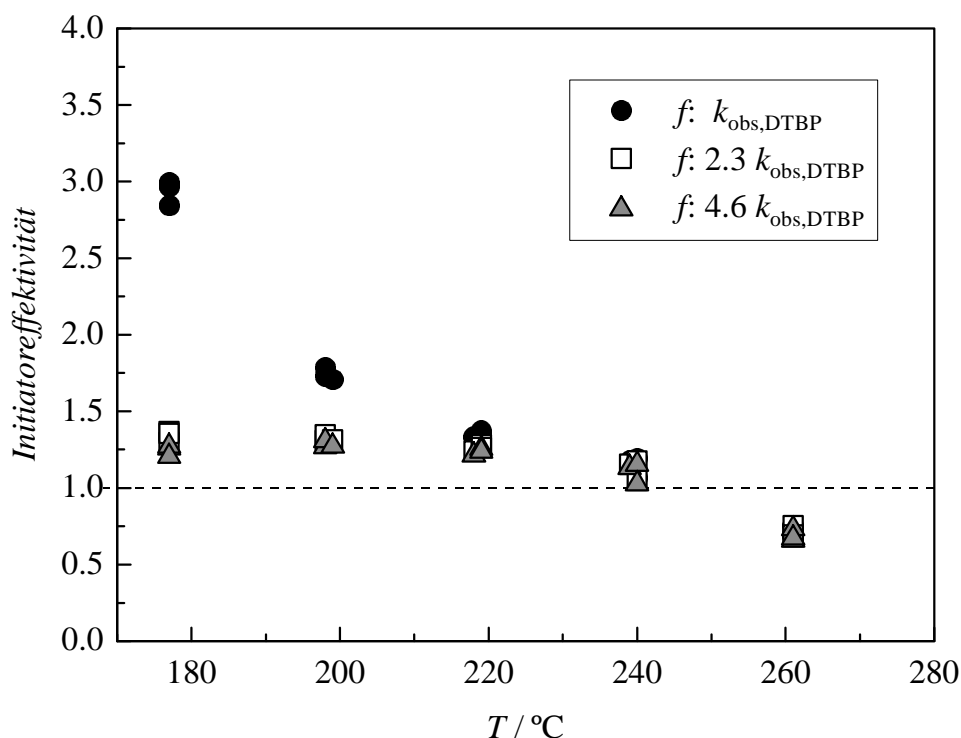


Abb. 6.26: Einfluß des Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizienten von DTAP auf die berechnete Initiatoreffektivität ($p = 2000 \text{ bar}$; $f_{\text{PAL}} = 3.28 \cdot 10^{-3}$, $c_{\text{INI},0} = 2.1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $m_E = 706 \text{ g h}^{-1}$)

Folgende Beobachtungen ergeben sich aus dieser Auftragsung:

- (1) Für Temperaturen nahe und oberhalb von T_{opt} (für DTAP: ca. 240 °C) beeinflusst der Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizient des Initiators die Initiatoreffektivität nur geringfügig.
- (2) Für Temperaturen deutlich unterhalb von T_{opt} ist ein signifikanter Effekt auf die f -Werte erkennbar. Je kleiner der Geschwindigkeitskoeffizient des Peroxidzerfalls ist, desto größer ist der Wert der Initiatoreffektivität.

Erwartungsgemäß ist der Unterschied zwischen den verschiedenen Datensätzen für den Initiatorzerfall bei niedrigen Temperaturen am stärksten ausgeprägt. Im Bereich des Maximums der Umsatz-Temperatur-Profile ist das Peroxid für alle in Abbildung 6.26 verwendeten Datensätze nahezu vollständig zersetzt. Somit sind hier jeweils die Anzahl der gebildeten Radikale und die berechnete Initiatoreffektivität identisch. Erst bei Temperaturen von mehr als 20°C unterhalb von T_{opt} führt eine Reduzierung von k_{obs} um einen Faktor zwei zu signifikant unterschiedlichen Initiatoreffektivitäten.

Eine Unsicherheit im Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizienten des Initiators kann also abweichende, insbesondere zu hohe Initiatoreffektivitäten im Bereich des nicht vollständigen Initiatorzerfalls erklären. Allerdings kann dadurch keine Erklärung für die zu hohen Initiatoreffektivitäten des DTAP nahe T_{opt} gegeben werden.

6.5.2.3 Vergleich der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Initiatoreffektivität

Es wurden in den vorangegangenen Kapiteln drei Methoden zur Berechnung von Initiatoreffektivitäten vorgestellt.

- (1) **Methode 1:** durch Vergleich der reduzierten Umsätze mit denen eines Referenzsystems bei einer festgelegten Temperatur
- (2) **Methode 2:** durch Berechnung aus einer analytisch abgeleiteten Formel unter Annahme idealer Polymerisationskinetik, eines idealen Rührkessels und unter Verwendung eines umsatzabhängigen Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten
- (3) **Methode 3:** wie Methode 2 unter Verwendung eines umsatzunabhängigen Terminierungs-Geschwindigkeitskoeffizienten

Methode 1 ist am einfachsten aus den gemessenen Umsatzdaten zugänglich, da die Kenntnis von k_p und k_t des Systems Ethen/Polyethylen nicht erforderlich ist. Es wird angenommen, daß der Term $k_p/(k_t)^{0.5}$ nicht vom Umsatz abhängt. Dadurch ist garantiert, daß die Ergebnisse nicht

durch die Unsicherheit der Temperatur- und Umsatzabhängigkeit dieser Koeffizienten verfälscht werden. Man benötigt aber ein Referenzsystem mit bekannter Initiatoreffektivität, um Werte für die Effektivität von unbekanntem Peroxiden zu bestimmen.

Methode 2 erlaubt die Berechnung von absoluten Effektivitäten und benötigt deswegen eine Reihe von zusätzlichen Daten (wie k_p und k_t), die in unabhängigen Messungen ermittelt werden müssen. Diese Vorgehensweise ist bei genauer Kenntnis der Polymerisationskinetik des untersuchten Systems anwendbar.

Die vorangegangenen Kapitel weisen bereits darauf hin, daß die Umsatzabhängigkeit von k_t durch den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Datensatz von SCHWEER [8] etwas überschätzt wird. In Methode 3 wurde daher versucht, beruhend auf den Daten der mit Dialkylperoxiden initiierten Polymerisationen dieser Arbeit umsatzunabhängige k_t -Werte zu bestimmen. Auf der Grundlage dieser Daten werden Initiatoreffektivitäten berechnet. Hierzu wurden einige zusätzliche Näherungen wie die Annahme einer temperaturunabhängigen Initiatoreffektivität und einer umsatzunabhängigen Aktivierungsenergie von k_t gemacht. Die Genauigkeit von Auswertemethode 3 nimmt mit der Größe des untersuchten Umsatz- und Temperaturintervalls ab.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.3 zusammengefaßt:

| | Methode 1 | Methode 2 | | Methode 3 | |
|-----------|-------------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------|-----------------------------------|
| Initiator | $f_{200^\circ\text{C}}$ | f_{mittel} | $f_{\text{min}} - f_{\text{max}}$ | f_{mittel} | $f_{\text{min}} - f_{\text{max}}$ |
| Tx-D | 1.05 | 0.85 | 0.84 - 0.92 | 0.90 | 0.86 - 1.07 |
| DTAP | 1.23 | 1.10 | 1.04 - 1.33 | 1.10 | 0.79 - 1.34 |
| DTBP | 1.00 | 0.90 | 0.84 - 0.93 | 0.80 | 0.67 - 0.83 |
| Tx-301 | 1.07 | 0.90 | 0.74 - 1.27 | 0.90 | 0.76 - 1.13 |

Tab. 6.3: Vergleich der mit unterschiedlichen Methoden erhaltenen Initiatoreffektivitäten der Dialkylperoxide

Die Initiatoreffektivitäten nach Methode 2 liegen etwas unterhalb derer nach Methode 1. Dies ist im wesentlichen auf die Wahl des Bezugssystems zurückzuführen. Für Methode 1 wurde für DTBP eine Effektivität von eins angenommen. Verwendet man an dieser Stelle den mit Methode 2 bestimmten Wert von 0.90, so stimmen die Ergebnisse beider Vorgehensweise gut überein. Lediglich die bei Methode 1 erzielten Werte von Tx-D und Tx-301 weichen etwas zu

größeren f -Werten ab. Hier macht sich bemerkbar, daß für diese Peroxide in Kapitel 6.4.1 eine geringfügig abweichende Aktivierungsenergie von $k_p / \sqrt{k_t}$ im Vergleich zu DTBP ermittelt wurde. Das führt dazu, daß bei 200°C, also jeweils unterhalb von T_{opt} , eine etwas erhöhte Initiatoreffektivität gefunden wird. Mit Methode 3 sollte eine Verringerung der Temperaturabhängigkeit erzielt werden. Es gelingt auf diese Weise für DTAP Effektivitäten nahe eins zu bestimmen. Die Schwankung der Effektivitäten zwischen f_{min} und f_{max} ist allerdings nahezu genauso ausgeprägt wie im Falle von Methode 2. Die Absolutwerte der mittleren Initiatoreffektivitäten stimmen insgesamt jedoch in zufriedenstellender Weise mit denen der anderen Methoden überein.

Als Fazit läßt sich feststellen, daß im Rahmen der Meß- und Auswertemethodik für alle untersuchten Dialkylperoxide eine Initiatoreffektivität von eins gefunden wird. Interessant ist dabei, daß dieser Wert auch für die zyklischen und multifunktionellen Dialkyperoxide gilt.

Für weitere Untersuchungen wird die Anwendung von Methode 1 und 2 empfohlen. Methode 1 hat sich dabei als vergleichsweise robuste und leicht zugängliche Vorgehensweise erwiesen. Methode 2 zeichnet sich dadurch aus, daß die Wahl eines Bezugssystems nicht notwendig ist und absolute Initiatoreffektivitäten erhalten werden.

6.5.3 Korrelation zwischen Zerfallskoeffizient und Umsatzmaximum

In Kapitel 6.5.1 wurde gezeigt, daß für alle untersuchten Dialkylperoxide ein Zusammenhang zwischen der Lage der Maxima im Umsatz-Temperatur-Profil und der Größe der Geschwindigkeitskoeffizienten des Initiatorzerfalls bei der jeweiligen optimalen Temperatur besteht. Je schneller ein Peroxid zerfällt, desto tiefer ist die optimale Einsatztemperatur in der Ethen-Homopolymerisation. Es soll versucht werden, die Beziehung zwischen Initiatorzerfallskinetik und den Polymerisationsexperimenten quantitativ zu beschreiben, so daß Vorhersagen für den Einsatz weiterer Initiatoren, zumindest der gleichen Substanzklasse, möglich sind. Dazu wurde in Abbildung 6.27 der Zerfallskoeffizient des Peroxids bei der optimalen Temperatur gegen T_{opt} aufgetragen.

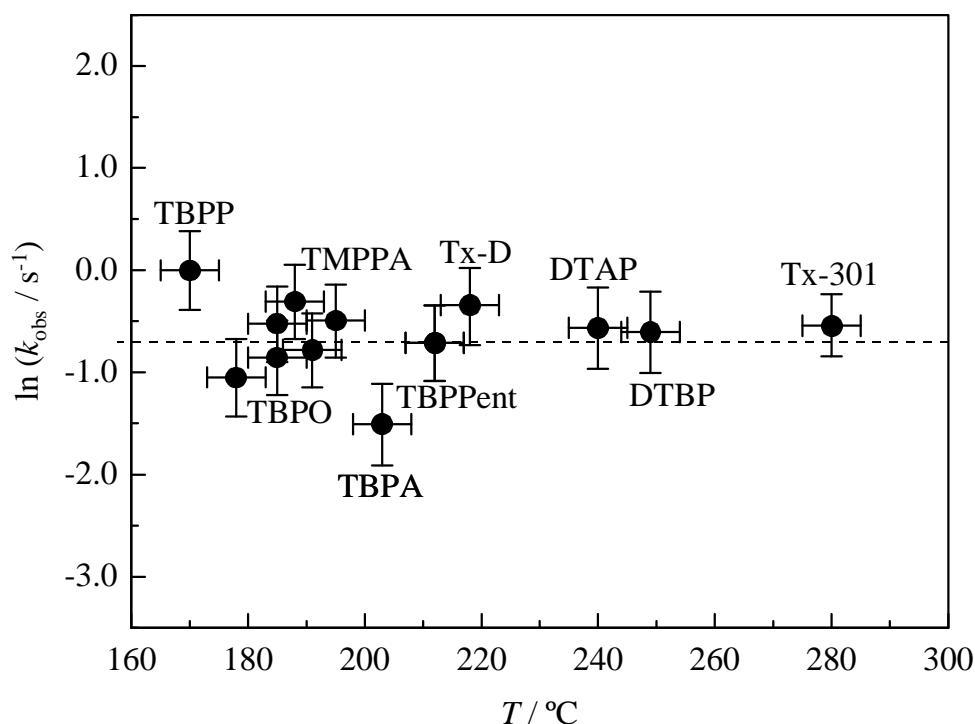


Abb. 6.27: Darstellung der Abhängigkeit der optimalen Einsatztemperatur vom Zerfallskoeffizienten in *n*-Heptan der untersuchten Peroxide

Die gestrichelte Linie parallel zur Abszisse deutet einen konstanten Zerfallskoeffizienten von 0.5 s^{-1} an, bei dem jeweils ungefähr das Umsatzmaximum erreicht wird. Für die Berechnung der Fehlerbalken wurden die in Kapitel 6.4 angegebenen Unsicherheiten bei der Bestimmung der Maxima verwendet. Man erkennt, daß die Kenntnis der Zerfallsdaten eines Initiators in *n*-Heptan eine Abschätzung des optimalen Temperatur in der Ethen-Polymerisation zuläßt. Die Abweichung von der eingezeichneten „Ausgleichsgeraden“ ist sehr gering, wenn man berücksichtigt wird, daß die Umsatzdaten nur eine ungenaue Maximumbestimmung zulassen und die kinetischen Koeffizienten im jeweils untersuchten Temperaturintervall einen Bereich von 3 bis 4 Zehnerpotenzen überschreiten. Zudem war für alle kinetischen Koeffizienten eine Extrapolation über den tatsächlichen Meßbereich der Zerfallskinetik in *n*-Heptan zu höheren Temperaturen notwendig. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltene Korrelation zwischen der Zerfallskinetik und der optimalen Temperatur der Dialkylperoxide stimmt weiterhin sehr gut mit den von SANDMANN [10] angegebenen Ergebnissen überein, die unter denselben Meßbedingungen erzielt wurden.

Der angegebene Geschwindigkeitskoeffizient erlaubt demnach, eine Abschätzung von T_{opt} aus der Zerfallskinetik eines Peroxids in *n*-Heptan abzuleiten, wobei dieser optimale Wert jedoch von der Beschaffenheit der Apparatur (Einmischzeit) und den Meßbedingungen abhängt. Es handelt sich hierbei um eine apparatespezifische Größe. Die relative Reihung der Initiatoren sollte aber auch in anderen experimentellen Anordnungen erhalten bleiben und auf diese übertragbar sein.

6.5.4 Spezifischer Initiatorverbrauch

Für viele technische Anwendungen wird häufig die Größe des spezifischen Initiatorverbrauchs in Abhängigkeit von der Temperatur (Abbildung 6.28) verwendet. Im wesentlichen veranschaulicht diese Größe, wieviel Polymer (Masse des Polymers m_P) mit einer bestimmten Menge des Initiators (Masse des Initiators: m_I) hergestellt werden kann. Bei Kenntnis der Initiatorpreise läßt sich somit sofort die Wirtschaftlichkeit von Peroxiden vergleichen.

Der spezifische Initiatorverbrauch ist folgendermaßen mit der Effektivität verknüpft. Unter der Annahme, daß der Initiator nahezu vollständig im Rührkessel zerfällt, gilt Gleichung 6.22:

$$1 \ll k_{\text{obs}} \cdot t_{\text{VWZ}} \quad (6.22)$$

Damit kann man Gleichung 6.20 vereinfachen:

$$f = \left(\frac{g_P}{1 - g_P} \right)^2 \cdot \frac{k_t}{k_p^2} \cdot \frac{r_{\text{in}}}{r_{\text{aus}} \cdot [I]_0} \cdot \frac{1}{t_{\text{VWZ}}} \quad (6.23)$$

Durch Umformen unter Verwendung der Molmasse des Initiators M_I und der Dichte im Reaktor r_{aus} erhält man folgenden Ausdruck für den spezifischen Initiatorverbrauch:

$$ID = \frac{m_I}{m_P} = \frac{g_P}{(1 - g_P)^2} \cdot \frac{k_t}{k_p^2} \cdot \frac{r_{\text{in}}}{r_{\text{aus}}^2} \cdot \frac{1}{t_{\text{VWZ}}} \cdot \frac{M_I}{f} \quad (6.24)$$

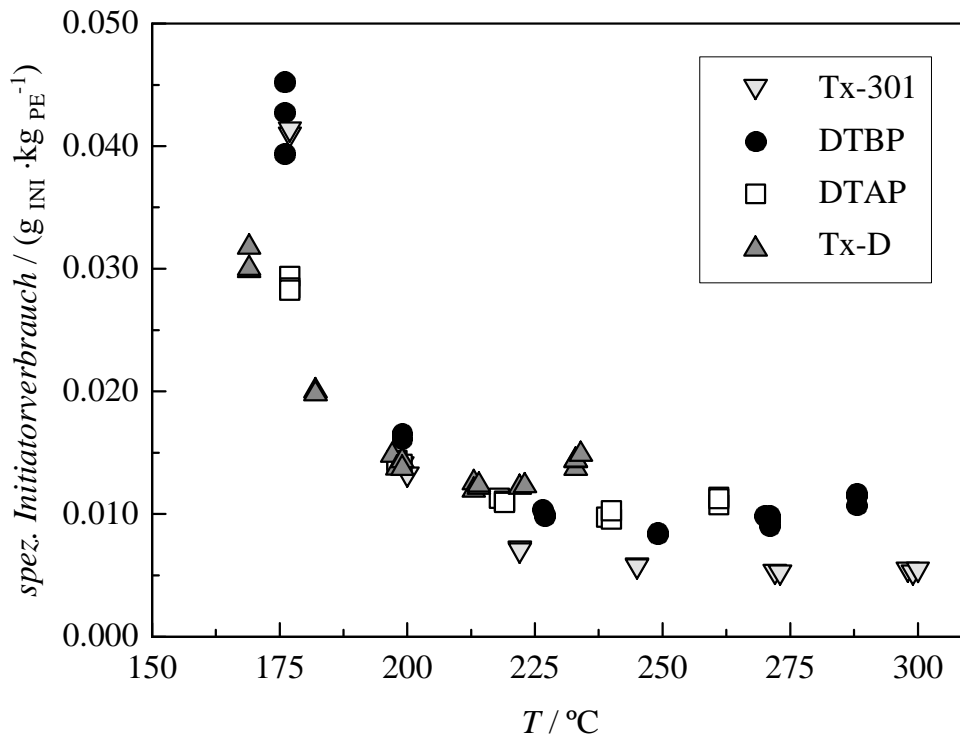


Abb. 6.28: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Initiatorverbrauchs der in dieser Arbeit untersuchten Dialkylperoxide ($f_{PAL} = 3.3 \cdot 10^{-3}$, $m_E = 706 \text{ g h}^{-1}$)

Die Kurven in Abbildung 6.28 durchlaufen ein Minimum bei $T = T_{opt}$, das allerdings nicht sehr ausgeprägt ist. Entscheidend für den Verlauf sind die Initiatoreffektivität und der Gehalt an „aktivem Sauerstoff“ der einzelnen Peroxide, also der Anteil an der Gesamtmasse des Moleküls, der auf den Peroxosauerstoff zurückzuführen ist. Diese Größe ist wie in Tabelle 6.4 dargestellt bei den multifunktionellen Peroxiden besonders hoch. Das führt dazu, daß Tx-301 ein deutlich günstigeren spezifischen Initiatorverbrauch aufweist als die konventionellen Dialkylperoxide (DTAP, DTBP). Der Wert des Tx-D nähert sich aus dem gleichen Grund dem Wert von DTAP und DTBP an. In Analogie zum reduzierten Umsatz wird der Kurvenverlauf aber auch durch die Monomerdaten ($k_p / \sqrt{k_t}$) bestimmt. Das führt dazu, daß Tx-D aufgrund des tieferen optimalen Einsatzbereiches (trotz höherem aktivem Sauerstoffgehalt) im Minimum einen höheren spezifischen Initiatorverbrauch aufweist.

| Peroxid | TX-D | DTAP | DTBP | TX-301 |
|------------------------|-------|------|-------|--------|
| aktiver Sauerstoff / % | 13.66 | 9.18 | 10.94 | 18.16 |

Tab. 6.4: Gehalt an „aktivem Sauerstoff“ von Dialkylperoxiden

6.6 Vergleich mit Literaturdaten

Es wurden im wesentlichen von drei weiteren Arbeitsgruppen experimentelle Daten zur Thematik des Initiatorverbrauchs und zur Initiatorproduktivität der Ethen-Homopolymerisation veröffentlicht:

(1) BITSCH, LUFT UND SEIDL [5] führten Experimente zum spezifischen Initiatorverbrauch von organischen Peroxiden bei der Ethen-Homopolymerisation in einem kontinuierlich betriebenen, gerührten Reaktor mit 8 cm^3 Volumen durch. Die Verweilzeit betrug in den meisten Experimenten ca. 65 s bei einem Reaktionsdruck von 1700 bar. Bei genauer Analyse der Daten fällt auf:

- Es wurde in diesen Untersuchungen keine Kettenübertragungsreagenz benutzt. In den im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemachten Untersuchungen hat sich die Anwesenheit von Propionaldehyd zur reproduzierbaren Bestimmung von Umsätzen bewährt.
- Die Zahlenwerte des spezifischen Initiatorverbrauchs liegen um ca. zwei Größenordnungen über denen aller anderen Studien.
- Die experimentell ermittelten Umsatz-Temperatur-Profile weisen zum Teil Umsatzsprünge von über 10% bei einer Temperaturerhöhung um 10°C auf [13]. Diese lassen sich weder mit den Daten des Peroxidzerfalls noch mit dem kontinuierlichen Anstieg der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit von Ethen erklären.
- Eine Korrelation zwischen Zerfallskinetik des Initiators und den Minima der Initiatorverbrauchskurven wird hier nicht gefunden. So liegt z.B. das Minimum des *tert.* Butylperoxypivalats mit ca. 245°C deutlich oberhalb dem des *tert.* Butylperoxyoctanoats (TBPO) mit ca. 175°C . Dies steht in Widerspruch zur Zerfallskinetik und zur Polymerisationsexperimenten von SANDMANN [10].

Ein Vergleich mit den von BITSCH, LUFT UND SEIDL angegebenen Daten scheint daher nicht sinnvoll. Dennoch sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß für DTBP Kurvenverlauf mit einem Umsatzmaximum bei 250 bis 260°C gefunden wurde. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit den in Kapitel 6.4.3 gemachten Beobachtungen überein. Weitere Dialkylperoxide wurden bei LUFT *et al.* nicht untersucht.

(2) VAN DER MOLEN *et al.* stellten mehrere Studien zum Initiatorverbrauch und zur Initiatorproduktivität vor. In einer Veröffentlichung [14] wurden Messungen in einem kontinuierlich betriebenen, gerührten Reaktor mit einem variablen Volumen von 1.0 bis 1.5 L bei 1274 bis 2352 bar und einer Verweilzeit von 20 bis 30 s durchgeführt. Propan wurde als Kettenübertragungsreagenz in sehr hohen Dosierungen von 8 bis 14 mol %

zugesetzt. Hauptaugenmerk lag auf der Bestimmung der sogenannten „light-off“ Temperatur, also der Temperatur unterhalb derer aufgrund einer zu geringen Initiierungsrate keine Polymerisation mehr stattfindet. Die gemessenen Werte für den Initiatorverbrauch stimmen in der Größenordnung mit denen in dieser Arbeit überein. Auch die Reihung der Maxima entsprechend der Zerfallskinetik einiger *tert*-Butylperoxyester in *n*-Heptan entspricht den in der vorliegenden Arbeit gefundenen Ergebnissen für Dialkylperoxide. Eine Korrektur für die unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen wurde nicht durchgeführt. Die Abschätzung der Initiatoreffektivität erfolgt bei VAN DER MOLEN *et al.* an einem Punkt der 10°C oberhalb der „light-off“ Temperatur aber unterhalb des Minimums der Verbrauchskurve lag. Als Grundlage dieser Auswertung wurde eine druck- und temperaturabhängige Beziehung für $k_p / \sqrt{k_t}$ angegeben, die aus vorherigen Messungen abgeleitet wurde [15]. Diese Daten weichen oberhalb von 150°C sehr stark von den von SCHWEER ermittelten Koeffizienten ab. Somit ergeben sich bereits für einige *tert*. Butylperoxyester Initiatoreffektivitäten mit einem unerwartet hohen Wert von nahezu eins.

Nur für ein Dialkylperoxid wurde bei zwei unterschiedlichen Drücken jeweils ein Punkt der DTBP Verbrauchskurve gemessen, ein genauerer Vergleich mit den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Daten ist daher nicht möglich.

- (3) HUTCHINSON *et al.* [16] veröffentlichten eine Studie, die sich im wesentlichen mit der Modellierung der Molmassenverteilungen und Kettenverzweigungen von Hochdruck-Polyethylen auseinandersetzt. Die zugrundeliegenden Proben wurden bei einer Verweilzeit von ca. 75 s und Umsätzen von 8 bis 16 % in einem CSTR erstellt. Für drei nicht benannte Peroxide wird der auf Standardbedingungen normalisierte Initiatorverbrauch in einer Arrheniusauftragung verglichen. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen in dieser Arbeit läßt sich der Anstieg aller drei Kurven bei niedrigen Temperaturen durch die Steigung einer modellierten und durch die Monomerdaten bestimmten Geraden (mit einer abgeschätzten Initiatoreffektivität) beschreiben. Bei hohen Temperaturen beobachten HUTCHINSON *et al.* jeweils eine Abweichung höherem Initiatorverbrauch, was einem Überschreiten des Maximums in den gezeigten Umsatz-Temperatur-Profilen entspricht. Als Grundlage der Modellierung werden auch hier die vielfach bewährten k_p und k_t Daten von SCHWEER [8] verwendet. Ein quantitativer Vergleich mit den Daten dieser Arbeit ist aufgrund der nicht genannten Art der Initiatoren nicht möglich.

6.7 Literaturverzeichnis Kapitel 6

- [1] M. Buback, S. Klingbeil, J Sandmann, M.-B. Sderra, H. P. Vögele, H. Wackerbarth, L. Wittkowski, *Z. Phys. Chem.* **210** (1999) 199.
- [2] M. Buback, J Sandmann, *Z. Phys. Chem.* **214** (2000) 583.
- [3] M. Buback, D. Nelke, H. P. Vögele, Manuskript in Vorbereitung (2000).
- [4] W. Kessler, G. Luft, W. Zeiß, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **118** (1997) 698.
- [5] G. Luft, H. Bitsch, H. Seidl, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A11** (1977) 1089.
- [6] T. J. v.d. Molen, C. V. Heerden, *Advan. Chem. Ser.* **109** (1972), 92.
- [7] E. Fitzer, W. Fritz, G. Emig, „Technische Chemie“, Springer-Verlag, Berlin (1995).
- [8] J. Schweer, *Dissertation*, Göttingen (1988).
- [9] G. Luft, R. Steiner, *Chemiker-Zeitung*, **95** (1971) 11.
- [10] J. Sandmann, *Dissertation*, Göttingen (2000).
- [11] M. Buback, *Z. Naturforsch.* **39a** (1984) 399.
- [12] G. Moad, D. H. Solomon, „The Chemistry of Free Radical Polymerization“, Elsevier Science Ltd, Oxford (1995).
- [13] H. Bitsch, *Dissertation*, Darmstadt (1975).
- [14] T. v.d. Molen, A. Koenen, H. Oosterwijk, H. v.d. Bend, *Ing. Chim. Ital.* **18** (1982) 7.
- [15] F. J. Mercx, T. v.d. Molen, M. de Steenwinkel, „Proceedings of the 5th European, 2nd International Symposium on Chemical reaction engineering“, Elsevier Verlag, Amsterdam. (1972).
- [16] R. A. Hutchinson, R. E. Fuller, *Dechema Monographs*, **134** (1998) 35.

Kapitel 7

Ausblick

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, daß die Bestimmung der Initiatoreffektivität von Peroxiden und die Ermittlung von Transferkonstanten in der Ethen-Polymerisation mit den vorgestellten Methoden zuverlässig gelingt. In den Studien zur Initiatoreffektivität wurden die kinetischen Koeffizienten der Zerfallsreaktion in *n*-Heptan zur Beschreibung des Zerfalls im System Ethen/Polyethylen verwendet. Um zu überprüfen, ob diese Vorgehensweise gerechtfertigt ist, sollte zumindest für einen Initiator die Zerfallskinetik in Ethen bestimmt werden. Dabei muß beachtet werden, daß die Abnahme der Peroxidkonzentration IR-spektroskopisch verfolgt werden kann und eine thermische Zersetzung des Monomers vermieden wird.

Es wird erwartet, daß die Initiatoreffektivität eine schwache Umsatzabhängigkeit aufweist. Bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimenten wurden jeweils Umsatz und Temperatur verändert. Um eine genaue Unterscheidung des Einflusses dieser beiden Größen auf die Initiatoreffektivität zu überprüfen, sollten Experimente durchgeführt werden, bei denen entweder Temperatur oder Umsatz konstant gehalten werden. Somit müßte entweder bei einer Studie zur Temperaturabhängigkeit die Initiatorkonzentration variiert, bzw. bei der Untersuchung des Umsatzeinflusses die Reaktormanteltemperatur angepaßt werden.

In der technischen Produktion von LDPE werden üblicherweise „Cocktails“ von Initiatoren unterschiedlicher Reaktivität eingesetzt, um über einen weiten Temperaturbereich initiieren zu können. Daher scheint auch das detaillierte Studium der Initiierungseffektivität eines solchen Cocktails, für dessen einzelne Komponenten die Zerfallskinetik und die Initiatoreffektivität

bekannt sind, lohnend, um auf diese Weise Modellierungen sehr nahe an technischen Polymerisationsbedingungen durchführen zu können.

Neben den im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Aldehyden und Ketonen werden vor allem in der LLDPE-Produktion α -Olefine als Molekulargewichtsregler verwendet. Daher ist auch ein genaues Studium der Reglerwirkung der Substanzen über einen weiten Temperaturbereich wünschenswert. Weiter erscheint es interessant zu prüfen, ob durch die Anwesenheit von α -Olefinen die Initiierungseffektivität beeinflusst wird.

Alle bisher für niedrige Temperaturen eingesetzten Initiatoren weisen eine im Vergleich zu Dialkylperoxiden schlechtere Effektivität auf. Daher wäre es lohnenswert, durch gezielte Substituenten-Variation Dialkylperoxide mit einer Zerfallsgeschwindigkeit wie *tert*-Alkylperoxyester bzw. Diacylperoxide zu entwickeln und deren Initiatoreffektivität zu messen.

Anhang A

Verzeichnis der Abkürzungen

| | |
|---------------------|---|
| A | Stoßfaktor, präexponentieller Faktor |
| Abs | integrierte Absorbanz |
| BAL | <i>n</i> -Butyraldehyd |
| CLD | chain-length-distribution |
| CSTR | kontinuierlich betriebener Rührkessel mit idealer Rückvermischung |
| CTA | Kettenübertragungsreagenz, Molekulargewichtsregler |
| DP_n | zahlengewichteter Polymerisationsgrad |
| DP_n^0 | zahlengewichteter Polymerisationsgrad ohne Zusatz von CTA |
| DP_w | massengewichteter Polymerisationsgrad |
| DTAP | Di- <i>tert</i> -amylperoxid |
| DTBP | Di- <i>tert</i> -butylperoxid |
| ΔV^\ddagger | Aktivierungsvolumen |
| E | Ethen |
| E_a | Aktivierungsenergie |
| f | Initiatoreffektivität |
| f_i | Stoffmengenanteil der Komponente <i>i</i> im Einlaßstrom des CSTR |
| $f(M)$ | zahlengewichtete Verteilung der Molmasse |
| g_P | Gewichtsanteil Polymer, in Homopolymerisation gleich dem Umsatz |
| GPC | Gelpermeationschromatographie |
| HDPE | Polyethylen mit hoher Dichte (high-density-polyethylene) |
| I | Initiatormolekül |
| [I] | aktuelle Konzentration des Initiators im CSTR |
| [I] ₀ | Konzentration des Initiators im Einlaßstrom des CSTR |
| [I] _d | „Konzentration“ der unter Reaktionsbedingungen zerfallenden Initiatormolekülen |
| ID | spezifischer Initiatorverbrauch |
| IP | Initiatorproduktivität |
| k | allgemein: kinetischer Koeffizient einer Elementarreaktion |
| k_{obs} | beobachtbarer Initiatorzerfallsgeschwindigkeitskoeffizient |

| | |
|--------------|---|
| k_p | Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient |
| k_t | Kettenabbruchgeschwindigkeitskoeffizient |
| $k_{t,komb}$ | kinetischer Koeffizient für den Kettenabbruch durch Kombination |
| $k_{t,disp}$ | kinetischer Koeffizient für den Kettenabbruch durch Disproportionierung |
| $k_{tr,CTA}$ | kinetischer Koeffizient der Übertragung zur Kettenübertragungsreagenz |
| $k_{tr,M}$ | kinetischer Koeffizient der Übertragung zum Monomer |
| Λ_H | Steigung im hochmolekularen Teil der Zahlenverteilung |
| LCB | Langkettenverzweigung |
| LDPE | Polyethylen mit geringer Dichte (low-density-polyethylene) |
| M | Monomer |
| M | Molmasse |
| m_0 | Molekulargewicht des Monomeren |
| m_E | Ethen-Massenstrom |
| m_I | Masse Initiator |
| m_P | Masse Polymer |
| MEK | Methylethylketon |
| M_n | zahlengewichtetes Molmassenmittel |
| M_w | massengewichtetes Molmassenmittel |
| M_z | Zentrifugemittelwert der Molmasse |
| MSD | α -Methylstyrol-Dimer |
| MWD | Molekulargewichtsverteilung |
| p_1, p_2 | anzupassende Parameter |
| p | Druck |
| p_{Ea} | Druck, bei dem Aktivierungsenergie bestimmt wurde |
| PAL | Propionaldehyd |
| P_i | Polymermolekül der Kettenlänge i |
| R | allgemeine Gaskonstante |
| ρ_A | Dichte des Reaktionsmediums im CSTR |
| ρ_E | Dichte des Reaktionsmediums am Reaktoreinlaß des CSTR |
| R | Reaktionsgeschwindigkeit |
| R_i | freies Radikal der Kettenlänge i |
| SCB | Kurzkettenverzweigung |
| t | Zeit |

| | |
|---------------------|--|
| τ_{vwz} | hydrodynamische Verweilzeit im Reaktor |
| T | Temperatur |
| TBPA | <i>tert</i> -Butylperoxyacetat |
| TBPO | <i>tert</i> -Butylperoxy-2-ethylhexanoat |
| TBPP | <i>tert</i> -Butylperoxypivalat |
| TBPPent | <i>tert</i> -Butylperoxypentanoat |
| T_{Mantel} | Manteltemperatur des CSTR |
| TMPPA | Tetramethylpropylperoxyacetat |
| T_{opt} | Temperatur, bei der der maximal erreichbare Umsatz vorliegt |
| TX-301 | 3,6,9-Triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxyanonan |
| TX-D | 2,2-Di(<i>tert</i> -butylperoxy)butan |
| U | Bruttoumsatz im CSTR in % |
| U_{korr} | korrigierter Umsatz in %; Differenz von Bruttoumsatz und thermischen Grundumsatz |
| V | Reaktorvolumen |
| $w(\log M)$ | Massenanteil der logarithmierten Molmasse M |
| [X] | aktuelle Konzentration der Komponente X im CSTR |
| [X] ₀ | Konzentration der Komponente X im Einlaßstrom des CSTR |

Anhang B

Transferkonstanten von Molekulargewichtsreglern in der Ethen-Hochdruckpolymerisation

Propionaldehyd

| $T / ^\circ\text{C}$ | p / bar | $C_{\text{tr,CTA}}$ |
|----------------------|------------------|---------------------|
| 136 | 2000 | 0.84 |
| 157 | 2000 | 0.73 |
| 196 | 2000 | 0.93 |
| 202 | 2000 | 0.76 |
| 237 | 2000 | 0.84 |

Methylethylketon

| $T / ^\circ\text{C}$ | p / bar | $C_{\text{tr,CTA}}$ |
|----------------------|------------------|---------------------|
| 137 | 2000 | 0.20 |
| 198 | 2000 | 0.14 |
| 243 | 2000 | 0.17 |

Anhang C

Kinetische Koeffizienten für den thermisch induzierten Zerfall

3,6,9-Triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxyanonan (Tx-301)

| $T / ^\circ\text{C}$ | p / bar | $k_{\text{obs}} / 10^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|----------------------|------------------|--|
| 170 | 500 | 0.022 |
| 175 | 500 | 0.036 |
| 180 | 500 | 0.053 |
| 190 | 500 | 0.10 |
| 200 | 500 | 0.27 |
| 210 | 500 | 0.79 |

| $T / ^\circ\text{C}$ | p / bar | $k_{\text{obs}} / 10^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|----------------------|------------------|--|
| 210 | 100 | 1.04 |
| 210 | 500 | 0.78 |
| 210 | 750 | 0.68 |
| 210 | 1000 | 0.62 |
| 210 | 1250 | 0.57 |
| 210 | 1500 | 0.54 |
| 210 | 2000 | 0.54 |

Anhang D

Untersuchungen zur Initiierungseffektivität

2,2-Di(*tert*-butylperoxy)butan (Tx-D)

| $T / ^\circ\text{C}$ | $U_{\text{kor}} / \%$ | $[\text{I}]_{\text{d}} \cdot 10^6 / \text{mol L}^{-1}$ | $f_{\text{o-o}}$ |
|----------------------|-----------------------|--|------------------|
| 169 | 3.17 | 1.35 | 0.80 |
| 169 | 3.19 | 1.35 | 0.81 |
| 169 | 3.00 | 1.35 | 0.75 |
| 182 | 4.78 | 1.79 | 0.79 |
| 182 | 4.73 | 1.79 | 0.78 |
| 197 | 6.38 | 2.00 | 0.85 |
| 198 | 6.84 | 2.01 | 0.92 |
| 199 | 6.57 | 2.01 | 0.85 |
| 199 | 6.86 | 2.02 | 0.91 |
| 214 | 7.70 | 2.05 | 0.87 |
| 213 | 7.87 | 2.06 | 0.91 |
| 214 | 7.61 | 2.05 | 0.85 |
| 213 | 7.48 | 2.05 | 0.84 |
| 222 | 7.71 | 2.05 | 0.79 |
| 223 | 7.64 | 2.05 | 0.77 |
| 233 | 6.57 | 2.03 | 0.53 |
| 233 | 6.55 | 2.03 | 0.53 |
| 233 | 6.86 | 2.04 | 0.57 |
| 234 | 6.35 | 2.03 | 0.50 |

Tab D.1: Ergebnisse der Ethen-Homopolymerisation mit Tx-D im CSTR;
 $f_{\text{PAL}} = 3.26 \times 10^{-3}$, Massenstrom Ethen = 706 g h^{-1}

Di-tert-amylperoxid (DTAP)

| $T / ^\circ\text{C}$ | $U_{\text{kor}} / \%$ | $[\text{I}]_{\text{d}} \cdot 10^6 / \text{mol L}^{-1}$ | $f_{\text{O-O}}$ |
|----------------------|-----------------------|--|------------------|
| 156 | 0.59 | 0.187 | 1.41 |
| 156 | 0.55 | 0.187 | 1.28 |
| 177 | 2.40 | 0.864 | 1.35 |
| 177 | 2.50 | 0.864 | 1.44 |
| 177 | 2.48 | 0.864 | 1.42 |
| 199 | 5.02 | 1.70 | 1.18 |
| 198 | 4.92 | 1.68 | 1.20 |
| 198 | 5.03 | 1.68 | 1.33 |
| 218 | 6.25 | 1.95 | 1.24 |
| 219 | 6.45 | 1.95 | 1.24 |
| 219 | 6.40 | 1.95 | 1.25 |
| 239 | 7.24 | 2.00 | 1.15 |
| 240 | 6.88 | 1.99 | 1.17 |
| 240 | 7.37 | 2.00 | 1.04 |
| 261 | 6.57 | 1.98 | 0.75 |
| 261 | 6.21 | 1.97 | 0.69 |
| 261 | 6.27 | 1.97 | 0.68 |

Tab D.2: Ergebnisse der Ethen-Homopolymerisation mit DTAP im CSTR;
 $f_{\text{PAL}} = 3.28 \cdot 10^{-3}$, Massenstrom Ethen = 706 g h^{-1}

Di-tert-butylperoxid (DTBP)

| $T / ^\circ\text{C}$ | $U_{\text{kor}} / \%$ | $[\text{I}]_{\text{d}} \cdot 10^6 / \text{mol L}^{-1}$ | $f_{\text{o-o}}$ |
|----------------------|-----------------------|--|------------------|
| 176 | 1.51 | 0.459 | 1.31 |
| 176 | 1.32 | 0.459 | 1.06 |
| 176 | 1.39 | 0.459 | 1.16 |
| 199 | 3.61 | 1.39 | 0.90 |
| 199 | 3.69 | 1.39 | 0.93 |
| 226.5 | 5.75 | 1.94 | 0.85 |
| 227 | 6.08 | 1.94 | 0.93 |
| 227 | 5.98 | 1.94 | 0.90 |
| 249 | 7.17 | 2.00 | 0.92 |
| 249 | 7.03 | 2.00 | 0.89 |
| 270 | 6.06 | 1.98 | 0.55 |
| 271 | 6.59 | 1.98 | 0.64 |
| 271 | 6.06 | 1.98 | 0.55 |
| 271 | 6.33 | 1.98 | 0.59 |
| 271 | 6.18 | 1.98 | 0.57 |
| 288 | 5.18 | 1.96 | 0.34 |
| 288 | 5.58 | 1.96 | 0.40 |
| 288 | 5.11 | 1.96 | 0.33 |
| 288 | 5.17 | 1.96 | 0.34 |

Tab D.3: Ergebnisse der Ethen-Homopolymerisation mit DTBP im CSTR;
 $f_{\text{PAL}} = 3.25 \times 10^{-3}$, Massenstrom Ethen = 706 g h^{-1}

3,6,9-Triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxonan (Tx-301)

| $T / ^\circ\text{C}$ | $U_{\text{kor}} / \%$ | $[\text{I}]_{\text{d}} \cdot 10^7 / \text{mol L}^{-1}$ | $f_{\text{O-O}}$ |
|----------------------|-----------------------|--|------------------|
| 177 | 0.86 | 0.317 | 2.69 |
| 177 | 0.87 | 0.317 | 2.73 |
| 200 | 2.73 | 2.20 | 1.29 |
| 199 | 2.57 | 2.06 | 1.27 |
| 222 | 5.22 | 5.25 | 1.03 |
| 222 | 5.10 | 5.25 | 0.99 |
| 222 | 5.12 | 5.25 | 1.00 |
| 245 | 6.38 | 6.40 | 0.85 |
| 245 | 6.46 | 6.40 | 0.87 |
| 273 | 7.09 | 6.53 | 0.75 |
| 272 | 7.03 | 6.53 | 0.74 |
| 300 | 6.77 | 6.46 | 0.53 |
| 299 | 7.07 | 6.47 | 0.58 |
| 298 | 6.74 | 6.47 | 0.53 |

Tab D.4: Ergebnisse der Ethen-Homopolymerisation mit Tx-D im CSTR;
 $f_{\text{PAL}} = 3.28 \times 10^{-3}$, Massenstrom Ethen = 706 g h^{-1}

Anhang E

Berechnung der kinetischen Koeffizienten und der Dichte für das Monomere Ethen

Berechnung der Dichte im Reaktor anhand von Ethen/Polyethylen-Dichtedaten [1]

Die Dichte im Reaktor berechnet sich nach folgender Formel:

$$\rho = \frac{1}{(1 - g_P) \cdot \rho_E^{-1} + g_P \cdot \rho_P^{-1}} \quad (\text{E.1})$$

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

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

Dabei ist :

- ρ die Dichte im Reaktor in g L^{-1}
- g_P der Gewichtsanteil Polymer im Reaktor
- ρ_E die Dichte von Ethen unter Reaktionsbedingungen in g L^{-1}
- ρ_P die Dichte des Polymeren unter Reaktionsbedingungen in g L^{-1}
- p der Druck in bar
- T die 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 [2]. 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:

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

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

Dabei ist R die universelle 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:

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

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

$$k_p(p, T, g_p, \eta_r) = \frac{k_p^0(p, T)}{1 + \eta_r \cdot \frac{k_p^0(p, T)}{1.13 \cdot 10^{10}}} \quad (\text{E.7})$$

$$k_t(p, T, g_p, \eta_r) = k_t^0(p, T) \cdot \left[\frac{0.832}{\eta_r} + 8.04 \cdot 10^{-6} \cdot (1 - g_p) \cdot k_p(p, T, g_p, \eta_r) \right] \quad (\text{E.8})$$

Literaturverzeichnis Anhang E

- [1] G. Luft, R. Steiner, *Chemiker Zeitung* **95** (1971) 11.
- [2] J. Schweer, *Dissertation*, Göttingen (1988).

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Buback für die sehr interessante Themenstellung sowie die stete Förderung und Unterstützung dieser Arbeit.

Herr Dr. H.-P. Vögele danke ich für seine prompte Hilfsbereitschaft bei Softwareproblemen und apparativen Schwierigkeiten.

Allen Mitarbeitern der Institutswerkstätten und speziell Herrn V. Meyer und Herrn W. Noack danke ich für ihr großes Engagement und die fachkundige Unterstützung bei der Lösung technischer Probleme.

Sehr großer Dank gilt Johannes Sandmann für die intensive und freundschaftliche Zusammenarbeit beim Aufbau des Minitchnikums, bei der Durchführung der experimentell anspruchsvollen Messungen, bei der komplexen Auswertung und die zahlreichen Diskussion. Das angenehme Arbeitsklima hat maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Heike Rohmann und Stefan Hinrichs danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente und für den Spaß während der Arbeit.

Henning Latz und Dr. Oliver Möller danke ich für die tatkräftige Zusammenarbeit und ständige Hilfsbereitschaft. Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Abteilung Buback, die mir bei der Fertigstellung der Arbeit geholfen haben, möchte ich ebenfalls danken, wobei ich Dr. Thomas Dröge, Dr. Lars Wittkowski, Dr. Markus Busch und Dr. Almut Wahl hervorheben möchte.

Den Mitarbeitern von AKZO NOBEL, Dr. B. Fischer, Dr. A. v. Swieten, Dr. J. Meijer und R. Gerritsen, danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft und die Bereitstellung der Peroxide.

Der BASF AG, insbesondere Dr. Thomas Dröge, Dr. R. Klimesch, Dr. Lars Wittkowski und Dr. F.-O. Mähling, danke für ihr fortwährendes Interesse am Fortgang der Arbeit, für die Durchführung zahlreicher Analysen, sowie für die Bereitstellung des Ethens.

Besonders möchte ich mich bei meinen Eltern und meiner Familie für ihre große Unterstützung während des gesamten Studiums bedanken.

Allen Freunden und insbesondere Katalina Eckstein danke ich für die moralische Unterstützung und den Spaß außerhalb der Arbeitszeit.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

07.11.1970 geboren in Gießen

Schulbildung:

1977 - 1981 Grundschule in Feucht bei Nürnberg
1981 - 1982 Martin-Behaim-Gymnasium in Nürnberg
1982 - 1990 Gymnasium Sedanstraße in Wuppertal
Mai 1990 Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife

Wehrdienst:

Juli 1990 - Juni 1991 Grundwehrdienst in Neumünster und Flensburg

Hochschulausbildung:

Okt. 1991 Diplomstudiengang Chemie an der Heinrich-Heine-Universität in Düsseldorf
Feb. 1994 Diplomvorprüfung
Apr. 1994 Hauptstudium an der Georg-August-Universität Göttingen
Nov. 1995 - Dez. 1996 Diplomarbeit „Modellierung der Kinetik und Produkteigenschaften radikalischer Hochdruck-Copolymerisationen von Ethylen mit Acrylsäureestern“ unter Anleitung von Prof. Dr. Buback am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen
Feb. 1997 Diplomhauptprüfung
seit März 1997 Anfertigung der vorliegenden Dissertation
Nov. 1995 - März 1997 Studentische Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen
seit Apr. 1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen