

**Styrol-Butylacrylat-Emulsion: Aspekte der
Hochtemperatur-Copolymerisation und neue
Anwendungsgebiete**

**Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

**Fachbereich Chemie der Fakultät für Mathematik, Informatik und
Naturwissenschaften der Universität Hamburg**

**vorgelegt von
Alisa Gapchenko**

**Hamburg
2018**

Die vorliegende Promotionsarbeit wurde im Zeitraum von Januar 2012 bis Dezember 2015 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. H.-U. Moritz angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. H.-U. Moritz

Zweitgutachter: Prof. Dr. G. A. Luinstra

Datum der letzten mündlichen Prüfung: 12.10.2018

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. H.-U. Moritz für die Möglichkeit, in einem besonderen Arbeitskreis promovieren zu können, sowie für die Erweiterung meines Horizonts

Herrn Prof. Dr. G. Luinstra danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich danke Herrn Dr. W. Pauer für das Vertrauen, für die hervorragende Unterstützung bei fachlichen und persönlichen Fragen sowie für die unermüdliche Hilfsbereitschaft.

Mein Dank gilt allen, die mich während meiner Promotionszeit durch ihre Hilfe und wertvollen Ratschläge unterstützten. Darüber hinaus danke für die Verbesserung meines Deutchs, für die lustigen Spiel- und Grillabende und für die unvergesslichen Seminarfahrten. Besonders danke ich den russischen Mädeln, darunter Frau Dr. Dulachyk, Swetlana Hildt, Lena Mietzker, Dr. Oxana Hoffmann und Herrn Lehrer Arne Hardtstock für hilfreichen Diskussionen und das tolle Leben in Hamburg abseits der Laborbank.

Dr. Artem Uchaev danke ich für die konstruktive Zusammenarbeit, die fachliche und sachliche Unterstützung und die Geduld.

Dr. Fabian Lüth und Kristina Rossow danke ich für die Zusammenarbeit im COOPOL Projekt und den Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit.

Michael Gröger sowie Susanne Grieser möchte ich für die Messung zahlreicher GC- und GPC-Proben danken. Frau Dr. Youngjoo Lee danke ich für die Messung der Proben mit ^{13}C -HRMAS NMR.

Besonders danke ich Michael Gröger und Baldur Schröter für den Mut zur gründlichen Korrekturarbeit dieser Arbeit.

Doris Wong danke ich für die Bereitschaft zur eifrigen Hilfestellung.

Dr. Andrey Dugin danke ich für mehr als hier erwähnt werden kann.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern für die mächtige Motivation durch ständige Erinnerung, dass ich noch keine Doktorin bin. Und ich danke mir selbst für die Kraft, das Selbstvertrauen und die Anfertigung vorliegender Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

ABKÜRZUNGS- UND SYMBOLVERZEICHNIS.....	III
ZUSAMMENFASSUNG.....	1
SUMMARY.....	8
1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG.....	14
2 EMULSIONSPOLYMERISATION: MECHANISMUS UND VERFAHREN.....	18
2.1 Grundlagen der Emulsionspolymerisation.....	18
2.2 Sicherheit des Polymerisationsverfahrens.....	23
3 VERSUCHSDESIGN: APPARATUR UND REZEPTUR.....	27
3.1 Reaktionskalorimetrie als quantitative Methode.....	27
3.1.1 Kalorimeter RC1 HP 60.....	30
3.1.2 Anpassung der Reaktionsdurchführungsparameter.....	33
3.2 Durchführung und Reproduzierbarkeit der Experimente.....	38
3.3 Tenseigenschaften bei erhöhten Temperaturen.....	45
3.3.1 Temperatureinfluss auf Mizellbildungskonzentration.....	45
3.3.2 Temperaturstabilität der Emulgatoren.....	49
4 HOCHTEMPERATUR-EMULSIONSCOPOLYMERISATION: ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	53
4.1 Kinetische Aspekte der Copolymerisation bei steigender Temperatur.....	53
4.1.1 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur und dem Monomerverhältnis.....	53
4.1.2 Molmassenverteilung und Partikelgröße.....	60
4.1.3 Ceiling-Temperatur und Polymerisationsmechanismusänderung.....	63

4.2	Reaktivität der Monomere	70
4.2.1	Copolymerisationsverhalten der Monomere.....	70
4.2.2	Temperatureinfluss auf die Copolymerisationsparameter.....	78
4.3	Sekundäre Reaktionen bei der Copolymerisation	88
4.3.1	Selbstinitiierung der Monomere.....	89
4.3.2	Verzweigung in den Copolymeren.....	93
5	ALTERNATIVE VERWENDUNG DER LATEX-EMULSIONEN	103
5.1	Isolierungsarbeiten bei der Erdölgewinnung: Stand des Wissens	103
5.1.1	Latex-Emulsion als Isolierungsmaterial: Ergebnisse und Diskussion.....	109
5.1.2	Einfluss der Ölfeldwasser- und Erdölkomposition: Ergebnisse und Diskussion 115	
5.2	Additive zur Gefrierpunkterniedrigung: Stand des Wissens	121
5.2.1	Styrol-Butylacrylat-Copolymere als Additive zur Stockpunkterniedrigung: Ergebnisse und Diskussion	124
	LITERATUR	131
	ANHANG	139
	Beurteilen des thermischen Gefahrenpotentials	139
	Offline-Methode zur Reaktionsverfolgung	142
	Chemikalienverzeichnis	144
	Geräteverzeichnis	146
	Veröffentlichungen	148

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Symbole

Symbol	Bedeutung
\bar{n}	mittlere Radikalanzahl in der Partikel
$[M_p]$	Monomerkonzentration
N_p	Partikelanzahl
V_s	Volumen einer mit Monomer gequollenen Partikel
N_A	Avogadro Zahl
R_p	Reaktionsgeschwindigkeit
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
E_a	Aktivierungsenergie
R	universale Gaskonstante
Q_{Kond}	Konduktiver Wärmestrom
Q_{Konv}	Konvektiver Wärmestrom
Q_{Akku}	Wärmespeicherung
Q_{Ver}	Wärmeverlust an die Umgebung
Q_{Reakt}	Wärmestrom der chemischen Reaktion
$P_{Rühr}$	Wärmeeintrag durch das Rühren
P_{Heiz}	Wärmeeintrag durch elektrische Heizleistung

Symbol	Bedeutung
V_R	Reaktionsvolumen
ΔH_R	Reaktionsenthalpie
U	Wärmedurchgangskoeffizient
A	Wärmeaustauschfläche
m_{Dos}	Massenstrom
c_p	Wärmekapazität
X_{Kal}	thermischer Umsatz
X_{Kor}	Umsatzkorrekturfaktor
T_R	Reaktortemperatur
T_M	Manteltemperatur
ΔT_{ad}	adiabatischer Temperaturanstieg
n_S, n_{BA}	Styrol, Butylacrylat Monomeranteil
σ	Grenzflächenspannung
M_w	massenmittlere Molmasse
M_n	zahlenmittlere Molmasse
Z_{ave}	Partikelgröße
ΔG	Gibbs-Energie
k_p, k_d	Kettenwachstum- und Abbaugeschwindigkeitskonstanten

Symbol	Bedeutung
ΔS	Entropie
k_g	Gleichgewichtskonstante
T_c	Ceiling-Temperatur
F_{Styrol}	Molenbruch des Styrols im Copolymer
f_{Styrol}	Molenbruch des Styrols in der Comonomermischung
S_s	Integral der Protonresonanzen des Styrolrings
χ_{iP}	Flory-Huggins Interaktionsparameter
S_{BA}	Integral der Protonresonanzen der O-CH ₂ -Gruppe des Butylacrylats
r_1, r_2	Copolymerisations-parameter
η, ζ, α	Kelen-Tüdös Parameter
ϕ_P	Monomervolumenanteil im gequollenen Polymerpartikel

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
APS	Ammoniumperoxodisulfat
SDBS	Natriumdodecyl-benzolsulfonat
TBHP	tert-Butylhydroperoxid
CMC	Mizellbildungs-konzentration
BA	Butylacrylat
S	Styrol
NMR	Nuclear magnetic resonance
HRMAS-NMR	high resolution magic angle spinning NMR
MALDI-ToF-MS	Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry
SEC	Size-Exclusion Chromatography
HLB	hydrophilic lipophilic balance
GC	Gaschromatographie
DLS	Dynamic light scattering
MKA	Morton-Kaizerman-Altier
ESI/MS	Elektrosprayionisation Massenspektroskopie
GIPAN	hydrolysiertem Polyacrylnitril
PAA	Polyacrylamid

Abkürzung	Bedeutung
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
ASTM	American Society for Testing and Materials

Zusammenfassung

Die Emulsionscopolymerisation ist einer der wichtigsten und vielseitigsten Prozesse für die Herstellung von Polymeren. In Hinblick auf ständig wachsende Märkte, entsprechendes Konsumwachstum und steigende Anforderungen an die Eigenschaftsprofile der Produktlatices ist die verfahrenstechnische Optimierung dieses Prozesses von großer wirtschaftlicher Bedeutung.

Eine Möglichkeit zur Prozessintensivierung der Emulsionscopolymerisation liegt in der Reaktionsführung bei höheren Temperaturen. Die Emulsionscopolymerisation von Styrol und Butylacrylat wird typischerweise im Temperaturbereich von 60 bis 90 °C durchgeführt, so dass die Reaktion bei Umgebungsdruck oder nur geringfügig erhöhtem Druck gefahren werden kann. Für höhere insbesondere über dem Siedepunkt liegende Reaktionstemperaturen liegen bisher in der Literatur kaum Daten vor. Dies erklärt sich aus dem bei höheren Temperaturen zu erwartenden erhöhten Druck, einer entsprechend erhöhten MTSR (maximale Temperatur der Synthesereaktion) sowie weiterer sicherheitstechnisch relevanter Kenngrößen, dem zunehmenden Auftreten unerwünschter Neben- und Folgereaktionen und der folglich höheren Komplexität des Prozesses.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Reaktionsverläufe und Latexeigenschaften einer Emulsionscopolymerisation von Styrol und Butylacrylat in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur im Bereich von 70 °C bis 180 °C untersucht. Durch die Variation der Comonomeren-Zusammensetzung von Styrol/Butylacrylat mit den Molanteilen von 80/20, 50/50 oder 20/80 und der Temperatur wurde deren Einfluss auf die Copolymerzusammensetzung und den Reaktionsverlauf ermittelt.

Es wurden die für die Prozessdurchführung erforderlichen verfahrenstechnischen Parameter des Kalorimeters RC1 von Mettler Toledo und die sicherheitsrelevanten Parameter der Copolymerisationsreaktion untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse wurden zur Optimierung des Versuchsdesigns und der Prozessbedingungen für die Hochtemperatur-Emulsionspolymerisation verwendet, um einen sicheren und reproduzierbaren Prozess zu gewährleisten. Der Gesamtfestkörper war daher auf einen Massenanteil von 11 % beschränkt, um den gesamten Temperaturbereich von 70 °C bis

180 °C sicher untersuchen zu können. Die Einhaltung des sicherheitstechnisch zulässigen Drucks und der zulässigen Temperatur des Reaktors war damit stets sichergestellt.

Die eingesetzten weiteren Reaktionskomponenten wie Initiatoren und Tenside sind bei der Emulsionspolymerisation von zentraler Bedeutung für die späteren Produkteigenschaften. Da die untersuchten Temperaturen viel höher sind als konventionelle Temperaturen für die Emulsionspolymerisation, wurden insbesondere auch die Eigenschaften der Initiatoren und Emulgatoren bei höheren Temperaturen und der Einfluss auf den Polymerisationsverlauf und die Produkteigenschaften untersucht. Da die Halbwertszeiten der Initiatoren von der Temperatur abhängen, wurde das Ammoniumperoxodisulfat für die Reaktionstemperaturen bis 130 °C und das tert.-Butylhydroperoxid für die Reaktionen oberhalb 130 °C eingesetzt.

Wie aus der Literatur bekannt, haben alle kommerziell zugänglichen Emulgatoren einen temperaturabhängigen Anwendungsbereich. Nichtionische Emulgatoren besitzen einen Trübungspunkt, und ionische Tenside verlieren die Fähigkeit zur Mizellbildung oberhalb einer bestimmten Temperatur. Daher wurde die Stabilität der nichtionischen Tenside Pluriol E 9000 und Pluronic PE 10500, die laut Literatur einen Trübungspunkt oberhalb von 100 °C aufweisen, und das konventionell verwendete ionische Tensid Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS) untersucht. Es wurde festgestellt, dass Pluronic PE 10500 bis 150 °C stabil blieb, während Pluriol E 9000 zwischen 100 °C und 110 °C ausfiel. Beim Einsatz der SDBS-Lösung konnte nach optischer Beobachtung keine Änderung festgestellt werden. Als weiterer wichtiger Parameter wurde der Temperatureinfluss auf die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) der Tenside bestimmt. Sowohl SDBS als auch Pluronic PE 10500 wiesen eine leichte Verschiebung hin zu niedrigen Konzentrationen auf. Von 1,72 mmol/L bei 25 °C bis zu 1,55 mmol/L bei 60 °C im Fall von SDBS und im Fall des Pluronic PE 10500 von 0,090 mmol/L bei 25 °C bis zu 0,070 mmol/L bei 60 °C. Trotz der höheren Temperaturstabilität von Pluronic PE 10500 ist die Grenzflächenspannung zwischen den Polymerpartikeln und Wasser nicht ausreichend groß, um die Emulsion bei erhöhter Reaktionstemperatur zu stabilisieren. Aufgrund der experimentell ermittelten Daten wurde für die Hochtemperatur-Polymerisation das ionische Tensid SDBS verwendet.

Zur Bewertung des Einflusses auf den Verlauf der Emulsionspolymerisation wurden thermische Umsätze verwendet. Thermische Umsätze wurden aus den kalorimetrischen Wärmestromdaten ermittelt und durch GC-Umsätze validiert. Unabhängig von der

Reaktionstemperatur blieb das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit bei einem mittleren Umsatzwert von ca. 43 %. Dieses Ergebnis stimmt mit publizierten Werten von RASENACK für die Reaktionstemperatur von 60 °C überein^[94]. Dieses Maximum in der Reaktionsgeschwindigkeitskurve bezeichnet das Ende des kinetischen Intervalls II (Partikelwachstumsperiode) und den Anfang des Intervalls III (Monomerverarmungsperiode). Der Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Styrol-Butylacrylat-Verhältnis zeigte, dass die Reaktion umso schneller verlief, je höher der BA-Anteil war. Bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C betrug die maximale Reaktionsgeschwindigkeit 0,80 mmol/L·s für die Monomermischung mit 20 Mol-% BA bis 1,33 mmol/L·s für die Monomermischung mit 80 Mol-% BA. Bei einer Reaktionstemperatur von 110 °C betrug die maximale Reaktionsgeschwindigkeit 7,34 mmol/L·s für die Monomermischung mit 20 Mol-% BA und 8,64 mmol/L·s für die Monomermischung mit 80 Mol-% BA. Dieser Effekt resultiert aus dem bevorzugten Einbau des Styrols in Polymerketten mit Styrol in vorletzter Position. Somit wird zuerst Styrol aufgebraucht, und die Homopolymerisation des Butylacrylats verursacht den Geschwindigkeitsanstieg. Durch den Copolymerzusammensetzungsvergleich der Copolymere mit den Molanteilen Styrol/Butylacrylatanteil von 80/20, 50/50 und 20/80 wurde ein bevorzugter Styroleinbau experimentell bestätigt.

Die mittlere Molmasse und die mittlere Partikelgröße nehmen, wie erwartet, mit steigender Temperatur ab. Dabei steigt die Polydispersität der Molmassenverteilung von ca. 1,7 bei den Reaktionen mit der Temperatur von 70 °C auf 3 für die bei 110 °C hergestellten Copolymere.

Für die Bestimmung des Temperatureinflusses auf die Copolymerisationsparameter des Comonomerenpaars wurden die Copolymerisationsparameter von Styrol und Butylacrylat nach der KELEN-TÜDÖS-Methodik^[65] in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bestimmt. Der ermittelte Copolymerisationsparameter r_{BA} von Butylacrylat stieg von 0,19 bei 90 °C auf 0,35 bei 160 °C, wobei der Copolymerisationsparameter r_S von Styrol bei ca. 0,80 für alle untersuchten Temperaturen blieb. Da diese Werte mit den Literaturwerten einer Styrol-Butylacrylat-Massenpolymerisation übereinstimmen, konnte festgestellt werden, dass die steigende Temperatur unabhängig vom Polymerisationsverfahren zur verstärkten Anlagerung des Butylacrylats führt.

Es wurde experimentell nachgewiesen, dass mit steigender Temperatur der Anteil an Polymerisationsreaktionen zunimmt, die durch Bildung des Styrolradikals initiiert wurden. Obwohl die rein thermisch initiierte Copolymerisationsreaktion oberhalb von 130 °C einen langsamen Verlauf (Umsatz nach 5 Minuten ca. 20 %) im Vergleich zur Reaktion mit chemischen Initiatoren (Umsatz nach 5 Minuten ca. 70 %) zeigte, wurde diese Geschwindigkeitsdifferenz in den späteren Reaktionsphasen deutlich verkleinert. Der Endumsatz bei den Reaktionen betrug zumeist ca. 98 %. Bei dem Vergleich der Reaktionen bei 180 °C wurde kein signifikanter Unterschied in den Umsatzkurven zwischen thermisch und chemisch initiierten Reaktionen festgestellt. Wie KATZER^[54] berechnete, können die Polymerisations- und Depolymerisationsreaktionen in der wässrigen Phase ab 120°C im Gleichgewicht sein und deswegen können die Radikalmoleküle nicht die notwendige Länge erreichen, um in die hydrophobe Phase eintreten zu können. Aufgrund der ermittelten Ergebnisse wird vermutet, dass 180 °C die Ceiling-Temperatur der Polymerisationsreaktionen in wässriger Phase für das Stoffsystem Styrol-Butylacrylat ist. Aufgrund dessen funktionierten die wasserlöslichen Initiatoren nicht mehr. Obwohl sie direkt beim Erreichen von 180 °C zugegeben wurden, resultiert keine Reaktionsbeschleunigung. Vermutlich wurde die Emulsionspolymerisation exklusiv durch die thermisch gebildeten Monomerradikale in den Monomertröpfchen fortgesetzt.

Zusätzlich zur Selbstinitiierung von Styrol wurde die Selbstinitiierung des Butylacrylats bei der Temperatur von 180 °C festgestellt. In Literatur wurde keine ausführliche Untersuchung der Selbstinitiierung des Butylacrylats dargestellt, das Auftreten ist aber nicht ausgeschlossen. Butylacrylat wurde destilliert und anschließend die Reinheit des Butylacrylats wurde mittels ¹H-NMR geprüft, um die Möglichkeit des Reaktionstriggers durch die im Monomer enthaltenen Verunreinigungen auszuschließen. Es wurde eine Reihe der Emulsionshomopolymerisationen mit dem Butylacrylat Massenanteil von 11 % durchgeführt, in der entweder die Zeit-Umsatz-Abhängigkeit oder nur der Endumsatz bestimmt wurde. Bei allen durchgeführten Reaktionen wurde ein Umsatz von mindestens 43 % bestimmt. Anhand der während der Reaktion gezogenen Proben wurde der Monomerumsatz bestimmt und grafisch dargestellt. Ermittelte Umsatzkurven bestätigten einen Homopolymerisationsverlauf. Daraus konnte geschlossen werden, dass eine höhere Temperatur die BA-Radikalbildung auslösen kann.

Im Gegensatz zur kaum untersuchten Selbstinitiierung des Butylacrylats sind die sekundären Prozesse, wie β -Spaltung und *Backbiting*, die zur Verzweigung des Acrylatpolymers führen, umfangreich beschrieben. Diese können schon bei konventionellen Betriebstemperaturen von 70 °C auftreten, und mit einer Erhöhung der Temperatur wird der Anteil solcher Reaktionen wachsen. Aber im Gegensatz zur Temperatur kann eine Erhöhung der Styrolkonzentration die sekundären Reaktionen des Butylacrylats unterdrücken. Die *Backbiting*-Reaktionen erfordern das Acrylat in der vorvorletzten Position in der Polymerkette. Um festzustellen, welcher der beiden Parameter (Temperaturanstieg oder Styrolkonzentrationserhöhung) einen überwiegenden Einfluss auf das Auftreten der sekundären Reaktionen aufweist, wurden die oberhalb von 130 °C hergestellten Copolymere auf die Verzweigung mittels Feststoff ^{13}C -NMR- und ^{13}C -HRMAS-NMR-Methoden untersucht. Da der Verzweigungsgrad im Copolymer von der Butylacrylat-Konzentration abhängig ist, wurden die Copolymere mit dem molaren Butylacrylat-Anteil von mindestens 50 % untersucht. Es wurden mittels ^{13}C -NMR-Untersuchung keine Spuren von quartären Kohlenstoffatomen beobachtet. Mittels der sensibleren ^{13}C -HRMAS-NMR-Methode wurde der Verzweigungsgrad von ca. 0,7 % (sieben quartäre Kohlenstoffatome pro 1000 Kohlenwasserstoffatome) bei dem Copolymer mit dem Butylacrylat-Anteil von 80 % und der Herstellungstemperatur von 180 °C festgestellt. Die Größenordnung der ermittelten Verzweigungsgrad stimmt mit den Literaturdaten überein. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der Molanteil des Styrols ein stärkerer Einflussparameter als die steigende Reaktionstemperatur ist.

Das weitere Ziel der vorliegenden Dissertation bestand in der Untersuchung neuer Anwendungsgebiete des Styrol-Butylacrylat-Copolymers in den Erdölförderungsprozessen. Bei der sekundären bzw. tertiären Erdölförderung werden teilweise ca. drei Tonnen Wasser pro Tonne Erdöl gefördert. Eine Bewässerung des Förderprodukts wird durch die unkontrollierbaren Wasserdurchbrüche und durch verschiedene Wasserzuflüsse verursacht und führt zu unwirtschaftlich hohen Kosten für die Abtrennung des Wassers, das zumeist auch noch kontaminiert ist, und einer Klärung zugeführt werden müsste. Um diese Wasserfelder von der Erdölproduktion auszuschließen, werden Isolierungsarbeiten benötigt. Dafür werden heutzutage häufig hochmolekulare wasserlöslich Polymere, u.a. Polyacrylsäuren angewendet, die unter Einführung mehrwertiger Metalle (z. B. Cr^{3+} , Ca^{2+}) die vernetzten Polymersysteme bilden und die Wasserschichten von der Förderung abschließen.

Es wurde nachgewiesen, dass die Styrol-Butylacrylat-Copolymerdispersion die notwendige Selektivität aufweist. Dieser Latex zeigte eine gute Löslichkeit der Copolymerketten in den Erdölen und bildete eine dichte Masse beim Kontakt mit Salzlösungen von Fe^{3+} und Ca^{2+} , ähnlich zu den konventionell verwendeten Polymeren. Dieses Stoffsystem besitzt jedoch mehrere Vorteile im Vergleich zu heutzutage verwendeten Materialien. Eine besonders wichtige Eigenschaft ist der kleinere Partikeldurchmesser. Er ermöglicht die Verwendung einer Latexemulsion in gering durchlässigen Reservoirs. Als gering durchlässige Reservoirs gelten solche mit einer Permeabilität von 0,01 mD ($1 \text{ D (Darcy)} = 9,86923 \times 10^{-13} \text{ m}^2$). Es gibt nur eine sehr geringe Anzahl bekannter Isoliersysteme, die für solche Reservoirs geeignet sind. Da der mittlere Durchmesser der Latices steuerbar ist und deutlich unter 100 nm liegen kann, können diese einwandfrei in die Schicht gepumpt werden. Die zudem enge Partikelgrößenverteilung begünstigt einwandfreies Einpumpen und eine gute Stoffverteilung in den Wasserschichten. Darüber hinaus können durch die Variation des Feststoffgehalts und der Copolymerzusammensetzung die Emulsionen an verschiedene Erdöltypen angepasst werden. Für das untersuchte Stoffsystem wurde festgestellt, dass das Erdöl mindestens 25 % Aromaten enthalten sollte, damit vernetzte Polymersysteme vollständig im Erdöl aufgelöst werden können.

Außerdem wurde die Fähigkeit zur Stockpunkterniedrigung nachgewiesen. Da die Alkane des Erdöls die Erstarrungstemperatur bestimmen, wurden erdölähnliche Mischungen aus Paraffinen, n-Heptan und Toluol für die Untersuchung vorbereitet. Hierbei sind die Molmassenverteilungen und Strukturen sowohl von Paraffinen als auch von Copolymeren von entscheidender Bedeutung. Für eine effiziente Funktion sollen sich die mittleren Molmassen der Additive und Rohölparaffine gleichen. Untersucht wurden die Copolymere mit der Herstellungstemperatur von 90 °C, 110 °C und 130 °C, da sie eine relativ engere Molmassenverteilung zeigten. Bei den untersuchten Copolymeren wurden höhere Temperaturdifferenzen für die Modellmischungen „Paraffin 1“ und „Paraffin 2“ erhalten. Diese Mischungen besitzen einen höheren Anteil an n-Alkanen und eine engere Paraffinlängenverteilung. Die Erniedrigung des Stockpunktes wurde bei allen drei Modellmischungen nachgewiesen und variierte von 2 °C bis 10 °C in Abhängigkeit von der Herstellungstemperatur.

Ein anderer wichtiger Faktor bei der Stockpunkterniedrigung ist das Verhältnis von polaren zu unpolaren Gruppen im Additiv. Der polare Teil des Additivs hat eine ähnliche

Struktur wie das Paraffinkristall und begünstigt den Additiveinbau in das Paraffinnetz. Der langkettige unpolare Teil verhindert die Annäherung der n-Alkankristalle aneinander und die Bildung eines unbeweglichen Kristallgitters. Aufgrund dessen wurde der Einfluss der Copolymerzusammensetzung auf die Effizienz der Copolymere als Additiv untersucht. Die maximale ermittelte Erniedrigung von 12 °C zeigte das Copolymer mit 80 % Butylacrylat und einer Herstellungstemperatur von 130 °C bei dem „Paraffin 1“. Die maximale Effizienz bei allen drei untersuchten Modellmischungen wurde bei Copolymeren mit einem molaren Styrol-Butylacrylat-Verhältnis von 50:50 festgestellt. Die Temperaturdifferenzen variierten zwischen 5 °C und 10 °C. Diese Zusammensetzung stellte das optimale Verhältnis für die untersuchten Modellmischungen dar, kann aber für die Rohöle mit anderer Zusammensetzung ungeeignet sein. Um ein effektives Additiv zur Stockpunkterniedrigung zu synthetisieren, müssen die Eigenschaften des Rohöls berücksichtigt werden.

Summary

Emulsion co-polymerisation is one of the most important and versatile processes for polymer synthesis. In the light of constantly growing markets, concomitant growth in consumption, and increasing demands on the property profiles of the product latexes, the optimisation of this process is of great economic importance.

One possibility for the process intensification of emulsion co-polymerisation lies in the control of reactions at higher temperatures. Emulsion co-polymerisation of styrene and butyl acrylate (BA) is typically performed in the temperature range of 60 to 90 °C, so that the reaction can be performed at ambient or only slightly elevated pressures. So far there is scarce data in the literature for higher reaction temperatures, particularly those that lie above the boiling point. This can be explained by the higher pressures which would be expected at higher temperatures, a correspondingly increased MTSR (Maximum Temperature of the Synthesis Reaction), as well as other safety-related parameters, the increasing occurrence of undesirable side reactions and secondary reactions, and the consequent higher complexity of the process.

In the present work, the reaction process and latex properties of an emulsion co-polymerisation of styrene and butyl acrylate are studied as a function of temperature between 70 and 180 °C. By varying the styrene / butylacrylate co-monomer composition (molar ratios of 80/20, 50/50 or 20/80) and the temperature, the influence of these two parameters on the co-polymer composition and the reaction process was determined.

The process parameters required to carry out the synthesis were investigated using a Mettler Toledo RC1 calorimeter, along with the safety-related parameters of the co-polymerisation reaction. The obtained results were used for the optimisation of the experimental design and the process conditions for high temperature emulsion co-polymerisation, in order to facilitate a safe and reproducible process. The mass fraction of total solids was limited to 11 % in order to safely study the entire temperature range from 70 to 180 °C. In this way, compliance with the safety limits for pressure and the permitted temperature of the reactor was always ensured.

The other components added to the reaction, such as initiators and surfactants, are of prime importance for the properties of the synthesised material. As the investigated

temperatures are much higher than those conventionally used for emulsion copolymerisation, particular attention was paid to the properties of the initiators and emulsifiers at elevated temperatures, and their influence on the polymerisation process and product properties. Since the initiator half-lives are temperature dependent, ammonium persulphate was used for reaction temperatures up to 130 °C, and *tert*-butyl hydroperoxide for reactions above 130 °C.

As is known from the literature, the scope of applicability of all commercially available emulsifiers is dependent on temperature. Nonionic emulsifiers have a clouding temperature, and ionic surfactants lose the ability to form micelles above a certain temperature. Therefore, the stability of the nonionic surfactants Pluriol E 9000 and Pluronic PE 10500, which according to the literature show a clouding temperature above 100 °C, was studied, alongside that of the conventionally used ionic surfactant sodium dodecyl benzene sulphonate (SDBS). It was determined that Pluronic PE 10500 is stable to 150 °C, while Pluriol E 9000 breaks down between 100 and 110 °C. When using SDBS solution, no changes were apparent under optical observation. The influence of temperature on the critical micelle concentration (CMC) of the surfactant, which is another important factor, was determined. Both SDBS and Pluronic PE 10500 showed a slight shift towards lower concentrations; from 1.72 mmol/L at 25 °C to 1.55 mmol/L at 60 °C for SDBS, and from 0.090 mmol/L at 25 °C to 0.070 mmol/L at 60 °C for Pluronic PE 10500. Despite the higher temperature stability of Pluronic PE 10500, the interfacial tension between the polymer particles and water is not high enough to stabilise the emulsion at higher reaction temperatures. Based on the experimentally obtained data, the ionic surfactant SDBS was used for the high temperature polymerisation.

Thermal conversion was used to evaluate the influence on the emulsion polymerisation process. This was determined from calorimetric temperature data, and validated by GC conversion. The maximum reaction rate remained at an average conversion value of around 43 %, independent of reaction temperature. This result agrees with values published by RASENACK^[94] for a reaction temperature of 60 °C. This maximum in the reaction rate curve signifies the end of kinetic Interval II (particle growth) and the start of Interval III (monomer depletion). Comparison of the reaction rates as a function of styrene / butyl acrylate ratio showed that the reaction proceeded faster with higher BA contents. The maximum reaction rate at a reaction temperature of 70 °C was 0.80 mmol/L·s for the monomer mixture with 20 mol% BA, and 1.33 mmol/L·s for the

monomer mixture with 80 mol% BA. The maximum reaction rate at 110 °C was 7.34 mmol/L·s for the monomer mixture with 20 mol% BA, and 8.64 mmol/L·s for the monomer mixture with 80 mol% BA. This effect arises from the preferential incorporation of styrene in the penultimate position in the polymer chain. This means that styrene is consumed first, and the homopolymerisation of butyl acrylate causes the increase in reaction rate. By comparison of co-polymer compositions with styrene/butyl acrylate ratios of 80/20, 50/50 and 20/80, preferential styrene incorporation was confirmed experimentally.

As expected, the average molar mass and average particle size decreased with increasing temperature. The polydispersity of the molecular mass distribution increased from approximately 1.7 for the reaction at a temperature of 70 °C to 3 for the copolymers synthesised at 110 °C.

To identify the influence of temperature on the co-polymerisation parameters of the co-monomer pairs, the KELEN-TÜDÖS^[65] method was used to determine the co-polymer parameters of styrene and butyl acrylate as a function of reaction temperature. The obtained co-polymerisation parameter of butyl acrylate, r_{BA} , increased from 0.19 at 90 °C to 0.35 at 160 °C, while the co-polymerisation parameter of styrene, r_S , remained at approximately 0.80 for all investigated temperatures. Since these values agree with literature values for bulk polymerisation of styrene and butyl acrylate, it is reasoned that increasing the temperature leads to increased accumulation of butyl acrylate, regardless of the polymerisation process.

It has been demonstrated experimentally that the proportion of polymerisation reactions initiated by the formation of the styrene radical increases with increasing temperature. Although the purely thermally initiated co-polymerisation reaction proceeded slowly above 130 °C (conversion of around 20 % after 5 minutes) in comparison to the reaction with chemical initiators (conversion of around 70 % after 5 minutes), the difference in rates is significantly lower in the later phases of the reaction. The final conversion of the reactions reached approximately 98 % in most cases. No significant differences were observed between the conversion curves for thermally and chemically initiated reactions at 180 °C. As calculated by KATZER^[54], the polymerisation and depolymerisation reactions in the aqueous phase can be in equilibrium up to 120°C, and so the radical molecules may not reach the necessary length to enter the hydrophobic phase. Based on the obtained results, it is assumed that 180 °C is the ceiling temperature for aqueous phase

polymerisation reactions in the styrene-butyl acrylate system. Because of this, the water soluble initiators did not work anymore. Although they were added directly upon reaching 180 °C, they did not give rise to any acceleration of the reaction. It is presumed that the emulsion co-polymerisation proceeded solely through thermally formed monomer radicals in the monomer droplets.

As well as self-initiation by styrene, self-initiation by butyl acrylate was detected at a temperature of 180 °C. No detailed study of the self-initiation of butyl acrylate has been reported in the literature, but its occurrence has not been excluded. Butyl acrylate was distilled and its purity subsequently checked by means of ¹H-NMR, in order to exclude the possibility that the reaction was triggered by impurities contained in the monomer. A series of emulsion homopolymerisations were carried out with a butyl acrylate mass fraction of 11 %, in which either the time-conversion dependence or only the final conversion was determined. A conversion of at least 43 % was obtained for all reactions performed. Based on samples taken during the reaction, monomer conversion was determined and plotted. The obtained conversion curves substantiated a homopolymerisation process. From this it could be concluded that a higher temperature can produce BA radical formation.

In contrast to the rarely studied self-initiation of butyl acrylate, secondary processes such as beta scission and backbiting, which lead to branching of acrylate polymers, have been extensively studied. These can already occur at conventional process temperatures of 70 °C, and the proportion of such reactions will increase with temperature. In contrast to increasing temperature, an increase in the concentration of styrene can suppress the secondary reactions of butyl acrylate. The backbiting reaction requires acrylate in the last but two position of the polymer chain. In order to determine which of the two parameters (raising the temperature or increasing the concentration of styrene) has a dominant influence on the occurrence of secondary reactions, copolymers synthesised above 130 °C were studied using solid state ¹³C-NMR and ¹³C-HR-MAS (high resolution magic angle spinning) NMR methods. Since the degree of branching in the co-polymer is dependent on the concentration of butyl acrylate, copolymers with a molar content of at least 50 % butyl acrylate were studied. No trace of quaternary carbon atoms was observed in the ¹³C-NMR measurements. Using the sensitive ¹³C-HR-MAS NMR technique, a branching degree of around 0.7 % (seven quaternary carbon atoms per 1000 butyl acrylate units) was determined for the co-polymer with a butyl acrylate content of 80 % and a synthesis

temperature of 180 °C. The order of magnitude of the obtained degree of branching agrees with literature data. From this result, it can be concluded that the molar ratio of styrene has a stronger influence than increasing the reaction temperature.

The other aim of the present dissertation was to investigate new areas of application of styrene–butyl acrylate copolymers in oil production processes. In some cases of secondary and tertiary oil production, three tonnes of water are extracted for each tonne of crude oil. Water inclusions in the product are caused by uncontrollable water breakthroughs and various water flows, and lead to uneconomically high costs for the separation of the water, which is usually also contaminated and thus has to be treated. To exclude these water fields from crude oil production, insulation work is needed. At present, water soluble polymers with high molecular weights, such as poly acrylic acid, are used in many cases. These form cross linked polymer systems after the introduction of multivalent metals (e.g. Cr^{3+} , Ca^{2+}) and isolate the water layers from the production site.

It was noted that the styrene–butyl acrylate co-polymer dispersion exhibits the necessary selectivity. This latex shows a good solubility of the co-polymer chains in the crude oil and forms a dense mass upon contact with solutions of Fe^{3+} and Ca^{2+} salts, in a similar way to conventionally used polymers. However, this material system has various advantages in comparison to the materials currently in use. A particularly important property is its small particle diameter. This enables the application of a latex emulsion in reservoirs with limited permeability, taken to be those with permeabilities of around 0.01 mD (1 D (Darcy) = $9.86923 \times 10^{-13} \text{ m}^2$). Only a very limited number of isolation systems suitable for such reservoirs are known. Since the average diameter of the latex is controllable, and can be significantly less than 100 nm, it can be readily pumped into the shaft. In addition, the narrow particle size distribution promotes proper pumping and good dispersion of the material in the water layers. Furthermore, the emulsion can be adapted to different types of crude oil by varying the solids content and the composition of the copolymers. It was shown for the investigated material system that the crude oil should have an aromatic compound content of at least 25 %, so that the crosslinked polymer system can be completely dissolved in the crude oil.

In addition, the ability to reduce the pour point has been demonstrated. Since the alkanes in the crude oil determine its solidification temperature, model mixtures of paraffin, n-heptane and toluene were prepared as substitutes for crude oil. Here, the molecular mass distribution and structure of both the paraffin and the copolymers are critically

important. For efficient operation, the average molar masses of the additive and the paraffin in the crude oil should be the same. Copolymers produced at reaction temperatures of 90, 110 and 130 °C were investigated, since these showed a relatively low molecular mass distribution. For the investigated copolymers, larger temperature differences were obtained for the “paraffin 1” and “paraffin 2” model mixtures. These mixtures had a higher proportion of n-alkanes and a narrow distribution of paraffin chain lengths. A decrease in the pour point was demonstrated in all three model mixtures, and varied between 2 and 10 °C, depending on the synthesis temperature.

A further important factor in the reduced pour point is the ratio of polar to nonpolar groups in the additive. The polar part of the additive has a similar structure to the paraffin crystal and favours the incorporation of the additive in the paraffin network. The long chain nonpolar part prevents the n-alkane crystals approaching each other and forming a rigid crystal lattice. Based on this, the influence of co-polymer composition on the efficiency of the copolymers as additives was studied. The co-polymer with 80 % butyl acrylate and a synthesis temperature of 130 °C showed the highest measured decrease of 12 °C in the “paraffin 1” model mixture. The maximum efficiency in all investigated model mixtures was demonstrated for styrene–butyl acrylate copolymers with a 50/50 molar ratio. The temperature differences varied between 5 and 10 °C. While these compositions demonstrated the optimal ratio for the model mixtures studied, they may not be suitable for crude oils with different compositions. In order to synthesise an efficient additive for pour point reduction, the properties of the crude oil have to be taken into account.

1 Einleitung und Problemstellung

Die Emulsionspolymerisation ist ein sehr vielseitiges Produktionsverfahren von großer industrieller Bedeutung. Produkte der Emulsionspolymerisation zeigen im Vergleich mit anderen Arten der Polymerisation einige Vorteile: die Unbrennbarkeit, die Abwesenheit von toxischen Lösungsmitteln, die relativ niedrige Viskosität. Zudem ist Wasser ein optimales Medium zur Abfuhr von Wärme und bei der Trocknung von Latexpolymeren unproblematisch. Synthetische Latizes werden als Dispersion unter anderem in Beschichtungsmaterialien, Klebstoffen, Farben oder durch Flockung zur Herstellung von synthetischem Kautschuk eingesetzt.

Bei einer Emulsionspolymerisation besteht die Möglichkeit, die Polymerisation durch die Variation von physikalischen (Temperatur, Wasser-Monomergrenzfläche etc.) oder chemischen (Emulgator-, Initiatorgehalte etc.) Parametern zu regulieren. Durch die hohe spezifische Wärmekapazität des Dispersionsmittels Wasser und die geringe Dispersionsviskosität kann eine hinreichende Wärmeabfuhr realisiert und folglich können auch stark exotherme Reaktionen im Vergleich zu anderen Medien mit höherer Sicherheit durchgeführt werden.

Obwohl erste Erwähnungen über gummiartige Produkte aus den Säften einiger Bäume in der Geschichte der Maya vorkommen, wurde die Verwendung von wässrigen Emulsionen erst 1912 patentiert.^[1] Damit wurde der Anfang der Heterophasenpolymerisation gemacht, und Kurt Gottlob kann als erster Forscher in diesem Gebiet gelten. Die Reaktionen konnten mehrere Tage und sogar Wochen verlaufen und wurden thermisch gestartet. Als Reaktoren wurden meistens Rührautoklaven verwendet, die von außen temperiert wurden. Die für die Phasenstabilisation verwendeten Biopolymere wie Gelatine, Eialbumin, Stärke, Milch und Blutserum konnten nicht den Tensiden zugeordnet werden, sondern zu den hydrophilen Schutzkolloiden. Der wesentliche Durchbruch in der Entwicklung der Emulsionspolymerisationstechniken erfolgte in den 1920er Jahren mit den ersten verwendeten Emulgatoren und Initiatoren.^[2,3]

Sobald die strategische und wirtschaftliche Bedeutung dieser Polymerisationstechnik erkannt wurde, wurde eine weitere Entwicklung unterstützt, und zwar durch staatliche Finanzierung vor allem in Deutschland („Kunststoffkommission“)^[4] und den USA („Rubber Reserve Company; Synthetic Rubber Program of the United States

Government“)^[5]. Während in den 1930er Jahren eine geringere Polymermenge durch die heterogene Polymerisation produziert wurde, wurden in den 1950er Jahren bereits mehr als 200 Latexsorten kommerziell verwendet. Heutzutage kann Heterophasenpolymerisation der Produkte in fast allen Branchen, von der Automobil- und Medizin- bis zur Bauindustrie, gefunden werden.

Die Möglichkeit der Regulierung von Polymereigenschaften sowie der sicheren Prozesssteuerung macht die Emulsionspolymerisation zu einem der wichtigsten Industrieprozesse. Beinahe 7 % (ca. 10^7 Tonnen) aller heutzutage verwendeten Polymere sind mittels einer Heterophasenpolymerisation produziert^[6].

Einen guten Überblick über die Emulsionspolymerisation in den letzten zwanzig Jahren liefern Monografien und Übersichtartikel^[7,8,9,10,11,12,13]. Die aktuellsten Schwerpunkte der Emulsionspolymerisationsforschung an dem Styrol-Butylacrylat-System liegen in den Bereichen der Reaktionskinetik, Monomer- sowie Systemeigenschaften während der Polymerisation und der Prozessmodellierung.

Bei der Untersuchung der Kinetik brachte einen wesentlichen Durchbruch die Entwicklung der *Pulsed Laser Polymerization* (PLP)^[14,15,16], die oft mit der *Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry* (MALDI-ToF-MS) und der *Size-Exclusion Chromatography* (SEC) kombiniert wird.^[17,18] Die Anwendung dieser Techniken ermöglichte die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die gewünschten Reaktionsschritte wie Propagation und Termination sowie die Beschreibung von auftretenden Nebenreaktionen wie Verzweigungen bei Acrylaten. Zusammen mit PLP und MALDI-ToF-MS Methoden ist Kalorimetrie eine der oft angewendeten Methoden zur Bestimmung der Reaktionskinetik^[19,20,21].

Bei Studien zur Modellierung von Polymerisation ist eine Vielzahl von Publikationen für homogene Systeme zu finden. Heterogene Systeme wie Emulsionspolymerisation sind aufgrund des Mangels an experimentell ermittelten Daten und aufgrund der höheren Komplexität des Prozesses schwer zu beschreiben. Wenn aber Emulsionspolymerisation mathematisch beschrieben wird, handelt es sich meistens um Saatpolymerisationen, weil bei solchen Systemen die Partikelbildungsperiode ausgelassen wird^[22] oder die Modelle viele Vereinfachungen und Annahmen über die verlaufenden Prozesse enthalten.^[23]

Wie oben erwähnt, wurden aufgrund der Komplexität von Emulsionspolymerisation verschiedene Prozesse selten oder gar nicht in der Literatur behandelt, besonders gilt das

für die Copolymerisationen mit Reaktionstemperaturen oberhalb von 70 °C, insbesondere oberhalb der Siedetemperatur. Es wird eine Erhöhung der Geschwindigkeit erwartet, aber es können neue Faktoren durch die Nebenreaktionen entstehen, die den Prozess stark beeinflussen können. Vor allem nimmt der Anteil von rein thermischen Styrolpolymerisationen zu, die die Funktion von Initiatoren zumindest teilweise übernehmen können. In Zusammenhang mit der Selbstinitiierung von Styrol können *Backbiting*- und *β-Scission*-Reaktionen in Rezepturen mit Acrylaten (in der vorliegenden Arbeit mit Butylacrylat) verlaufen, die zur Verzweigung der Polymerkette führen. Es stellt sich die Frage, ob diese Prozesse den Reaktionsmechanismus ändern oder ob die *Ceiling*-Temperatur erreicht wird, bei der sowohl weitere Temperatursteigerungen als auch eine Erhöhung der Initiatorkonzentration keinen Einfluss zeigen.

Außerdem besitzt die Polymerisation selbst ein hohes Gefahrenpotenzial. Das unten folgende Diagramm veranschaulicht die Ursachen, die zu „*Worst case*“-Szenarien in der chemischen Industrie führten.^[24] Die reaktions- und temperaturbedingten Ereignisse verursachten einen großen Teil aller bekannten Störfälle. Deswegen sind Untersuchung der Hochtemperaturpolymerisation und zur Verbesserung des Verständnis des Prozesses, um unter anderem eine sichere Reaktionsdurchführung zu gewährleisten, ein Teil der vorliegenden Arbeit.

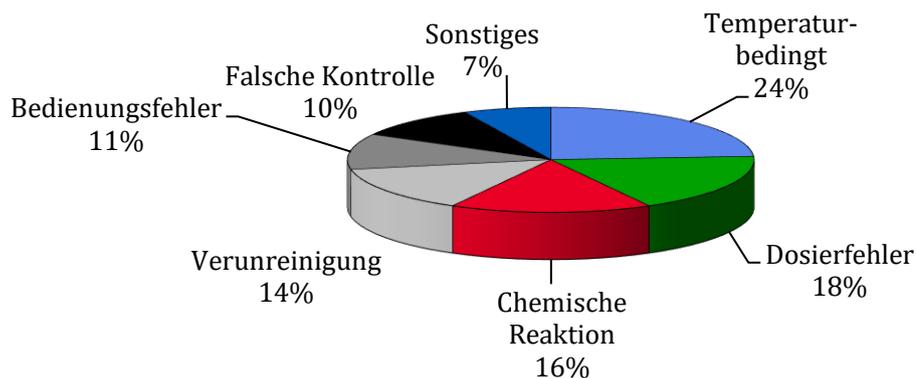


Abbildung 2.1.1 Ursachen der durchgehenden Reaktionen (Batch-Verfahren) in chemischer Industrie^[24]

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist eine Untersuchung der Hochtemperatur-Copolymerisation unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Fragestellungen und eine Untersuchung der möglichen neuen Anwendungsgebiete. Als Modellsystem wird eine wässrige Emulsionscopolymerisation von Styrol und Butylacrylat betrachtet.

Als Erstes wurden folgende Aufgabenstellungen definiert:

- Festlegung der Reaktionsparameter für die Durchführung der sicheren und reproduzierbaren Reaktionen.
- Ermittlung zuverlässiger kinetischer Daten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Comonomerenmischung und der Reaktionstemperatur wie Reaktionsgeschwindigkeit, *Ceiling-Temperatur*, Molmassenverteilung oder Partikelgröße zusammen mit Polymereigenschaften wie Copolymerzusammensetzung oder Copolymerisationsparametern.
- Untersuchung des Temperatureinflusses auf Reaktionskomponenten wie Emulgator- und Initiatoreffektivität bei erhöhter Temperatur.
- Untersuchung der temperaturabhängigen Reaktionen wie Monomer-Selbstinitiierung und Verzweigungsreaktionen.

Da die Polymerproduktion wächst und neue Anwendungsgebiete angefragt werden, werden zusätzlich im Rahmen dieser Arbeit neue Anwendungsgebiete für die Styrol-Butylacrylat-Copolymere in der Erdölindustrie untersucht. Ausgehend von Systemeigenschaften wurden folgende Gebiete ausgewählt:

- Styrol-Butylacrylat-Latex als Stoffsysteme für die Wasserschichtisolierung bei der Erdölförderung.
- Styrol-Butylacrylat-Copolymere als Additive zur Stockpunkterniedrigung von Erdöl.

2 Emulsionspolymerisation: Mechanismus und Verfahren

In diesem Kapitel werden theoretische Grundlagen einer Emulsionspolymerisation kurz zusammengefasst. Einige kinetik- und mechanismusrelevante Gebiete werden nachfolgend in den entsprechenden Kapiteln ausführlicher betrachtet.

2.1 Grundlagen der Emulsionspolymerisation

Das Prinzip einer Emulsionspolymerisation basiert auf der Benutzung geringlöslicher Monomere, die in der kontinuierlichen Wasserphase verteilt sind. Um die Monomertropfen zu stabilisieren, werden Emulgatoren eingesetzt, die von der Monomeroberfläche absorbiert werden und damit die Grenzflächenenergie verkleinern. Häufig werden dafür ionische Tenside verwendet, die mittels elektrostatischer Abstoßung gleichgeladene Oberflächen stabilisieren. Alternativ zu diesen werden nichtionische Tenside eingesetzt, die die Teilchen sterisch stabilisieren.^[25] Bei der Verwendung der nichtionischen Tenside muss der HLB-Wert (*hydrophilic lipophilic balance*) beachtet werden. Hydrophobe Monomere wie Styrol und Butylacrylat werden von Tensiden mit einem niedrigen HLB-Wert besser emulgiert als von jenen mit einem hohen HLB-Wert. Wenn die Emulgatormenge die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) übersteigt, bilden sich Mizellen, Aggregate von etwa 10^2 Tensidmolekülen.

Als chemische Starter werden meistens wasserlösliche Initiatoren wie Peroxide, Azoverbindungen, Hydroperoxide eingesetzt^[26]. Bei Temperaturen von ca. 60 °C spalten sich die Initiatoren thermisch unter Bildung von Radikalen. Diese Radikale sind zu hydrophob, um direkt in die Monomertropfen eintreten zu können. Deswegen reagieren sie mit den in Wasser gelösten Monomeren zu Oligomeren. Aufgrund der geringeren Konzentration der Monomere in der wässrigen Phase wachsen die Oligoradikale langsam. Die gebildete aktive Spezies kann in Mizellen, Monomertropfen und Latices eintreten, weiter anwachsen oder in wässriger Phase terminieren.

Nach dem Eintritt in die Mizelle wird das Oligoradikal vorhandene Monomermoleküle addieren, damit werden Polymerketten gebildet. Jedes Polymerpartikel besteht aus mehreren Ketten, die unterschiedliche Längen haben können. Ein solcher Mechanismus

wird als mizellarer Nukleierungsmechanismus bezeichnet und wurde erstmals von HARKINS sowie SMITH und EWARTS postuliert^[27,28,29].

Da die Gesamtfläche der Mizellen vielfach größer als die der Monomertropfen und Latices ist, wird das Einfangen der Oligoradikale durch Mizellen mehr bevorzugt. Auch die Geschwindigkeit des Oligoradikaleintritts in die Mizelle ist größer als die in Monomertropfen und Latices. In Tabelle 2.1-1 werden die Kennwerte von Emulsionsbestandteilen präsentiert^[30].

Tabelle 2.1-1 Kennwerte der Teilchen einer Emulsion

Charakteristik	Monomertropfen	Mizellen	Latices
Anzahl (mL^{-1})	10^7	10^{18}	10^{15}
Durchmesser (nm)	10^5	10^1	10^2
Eintrittsgeschwindigkeit des Oligomerradikals (s^{-1})	10^1	10^8	10^6

Zusammen mit dem Partikelwachstum adsorbieren sich mehr Emulgatormoleküle auf deren Oberfläche, und die Konzentration von freiem Tensid sinkt unter die CMC. Damit lösen sich die Mizellen auf, und eine weitere Bildung neuer Partikel in den übrig gebliebenen Mizellen ist unwahrscheinlicher als der Oligomereintritt in die existierenden Partikel. Zudem können Oligomere weiter propagieren, in die Monomertropfen eintreten oder in wässriger Phase terminieren. Damit endet die Partikelbildungsperiode und die Wachstumsphase startet, in der die Polymere so lange wachsen, bis die Monomertropfen sich komplett durch die Diffusion von Monomeren auflösen. Die Schlussphase der Emulsionspolymerisation wird durch Abklingen von Wachstumsreaktionen charakterisiert.

FITCH und TSAI^[31] haben die Emulsionspolymerisationstheorie um den Fall der Abwesenheit von Mizellen (*surfactant-free emulsion polymerisation*) erweitert. Der Mechanismus der Partikelbildung nach FITCH und TSAI, oder homogene Nukleierung, wird durch das Erreichen einer kritischen Kettenlänge von Oligoradikalen in wässriger Phase („*coil-to-globule transition*“) erfolgen. Nach der Partikelbildung erfolgen die gleichen Prozesse wie bei der mizellaren Nukleierung.

Eine Zusammenfassung der aktuellen Kenntnisse über den Mechanismus der Emulsionspolymerisation ist in Abbildung 2.1.1 grafisch dargestellt.

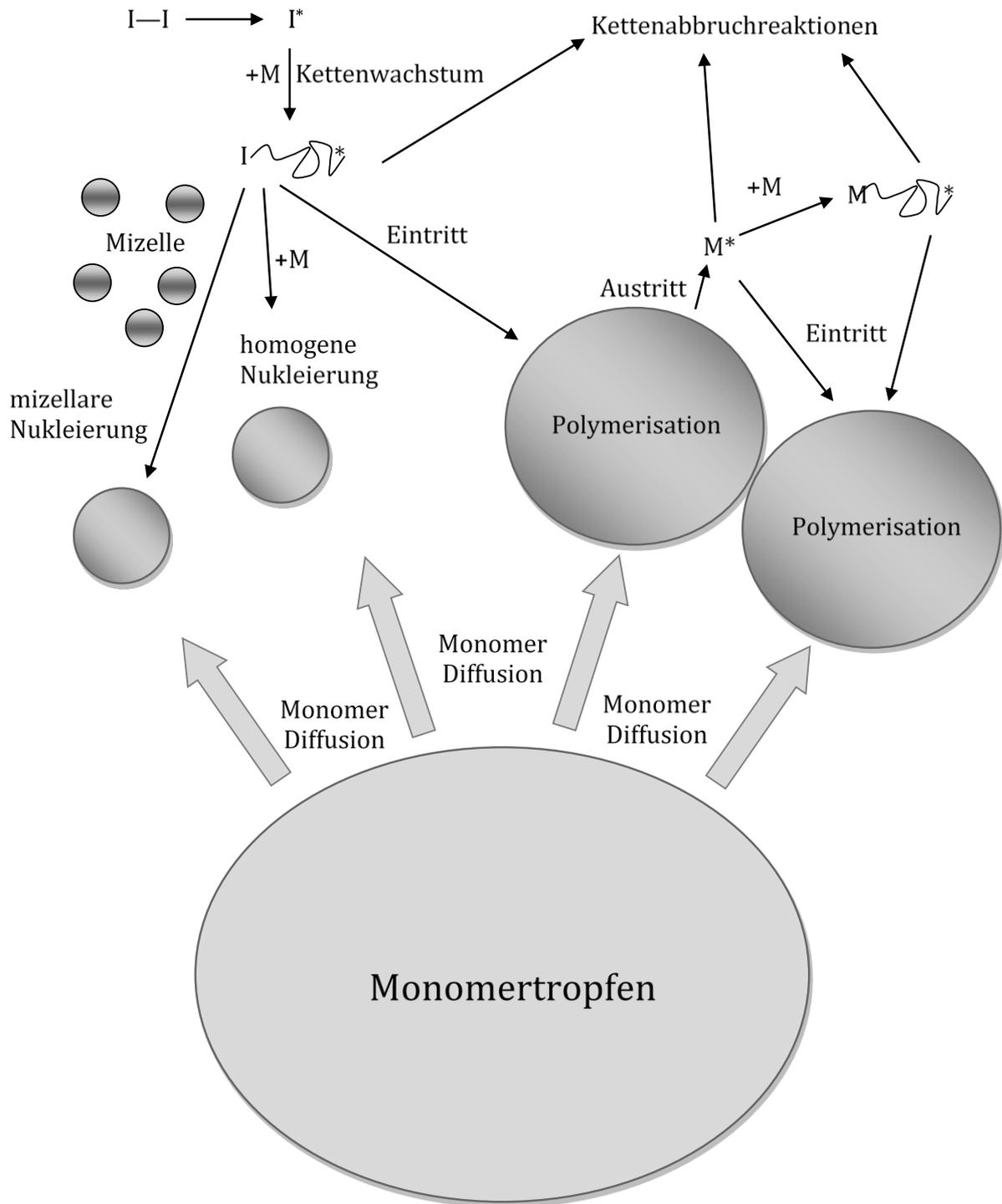


Abbildung 2.1.1 Schematische Darstellung der Prozesse bei einer Emulsionspolymerisation^[19]

Der zeitliche Verlauf einer Emulsionspolymerisation lässt drei Perioden nach Änderung solcher prozessbedingter Parameter wie Reaktionsgeschwindigkeit, Teilchenanzahl und Oberflächenspannung unterscheiden:

- Phase I Partikelbildungsperiode: Zahl der Reaktionsorte, die Partikelgröße sowie Reaktionsgeschwindigkeit steigen rapide an, Kinetik 1. Ordnung. Durch Tensidanwesenheit zeigt die Oberflächenspannung einen niedrigeren Wert.
- Phase II Partikelwachstumsperiode: keine Bildung neuer Reaktionsorte, die Reaktionsgeschwindigkeit und Teilchenzahl bleiben konstant, Kinetik 0. Ordnung. Durch Tensidverbrauch (Stabilisation wachsender Oberflächen der Partikel) steigt die Oberflächenspannung.
- Phase III Monomerverarmungsperiode: Monomertröpfchen sind verbraucht, die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt ab, Kinetik 1. Ordnung. Oberflächenspannung steigt ganz gering an.

Durch eine Viskositätssteigerung bei höherem Monomerumsatz kann eine Reaktionsgeschwindigkeitszunahme auftreten. Dieser Effekt ist als Gel-Effekt oder Tromsdorff-Effekt bekannt. Beweglichkeit der Polymerketten und dadurch auch die Abbruchreaktionen werden beschränkt, wobei die Monomermoleküle leichter in die Partikel diffundieren und weiter reagieren können.

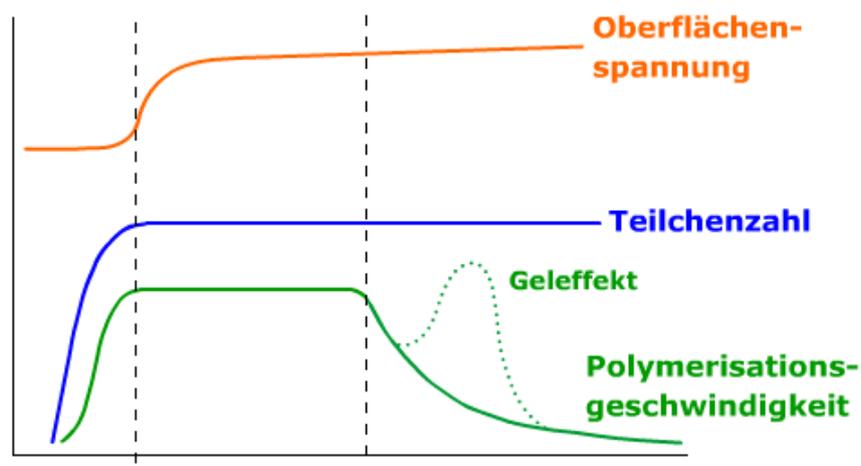


Abbildung 2.1.2 Zeitlicher Verlauf einer Emulsionspolymerisation^[30]

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer Emulsionspolymerisation kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$R_p = k_p [M_p] \bar{n} N_p / N_A V_s \quad 2.1-1$$

Hierbei ist \bar{n} die mittlere Radikalanzahl in den Partikeln, $[M_p]$ ist die Monomerkonzentration, N_p ist die Partikelanzahl, V_s ist das Volumen eines mit einem Monomer gequollenen Partikels.

Die Partikelanzahl und das Volumen können aus der Partikelgröße berechnet werden, die Werte der Geschwindigkeitskonstante k_p wurden ausreichend mittels PLP bestimmt und können in der Literatur gefunden werden. Die Schwierigkeit bei der Berechnung einer Reaktionsgeschwindigkeit liegt in der Notwendigkeit des \bar{n} -Werts. Aufgrund der hohen Komplexität der Prozesse bei einer Polymerisationsreaktion wurde die Kinetik der Emulsionspolymerisation in zwei Klassen geteilt: *Zero-One*- und *Pseudo-Bulk*-Kinetik.

Zero-One-Kinetik beschreibt Systeme, in denen der Radikaleintritt in die Partikel in der Terminierung resultiert. Der Polymerisationsgrad bleibt dabei niedrig, und die Radikaltermination ist nicht geschwindigkeitsbestimmend. Der \bar{n} -Wert kann nicht größer als 1 sein. Dieses Modell entspricht dem Fall 1 und dem Fall 2 der klassischen Theorie von SMITH und EWARTS^[29]. Es beschreibt üblicherweise kleine Partikel, deren Partikelgröße von Monomeren und Reaktionsbedingungen abhängig ist.

Pseudo-Bulk-Kinetik behandelt zwei Fälle, wobei entweder die Radikalenanzahl in den Partikeln so hoch ist, dass die Partikel selbst einen Reaktionsreaktor darstellen oder umgekehrt, die Anzahl \bar{n} so niedrig ist, dass Radikaleintritt und -austritt quasi unverzüglich erfolgen und dadurch ein höherer Polymerisationsgrad erreicht wird. Für das Modell ist \bar{n} immer kleiner als 0,5, und die *Pseudo-Bulk*-Kinetik entspricht nicht dem Fall 3 aus der Theorie von SMITH und EWARTS^[29].

Abbildung 2.1.3 veranschaulicht die Wahrscheinlichkeit einer Nicht-Terminierung des Radikals beim Partikeleintritt für Styrol und Butylacrylat. Wie zu sehen ist, ist die Wahrscheinlichkeit einer Terminierung für Styrolsysteme allgemein höher und steigt mit dem Partikeldurchmesser und Polymerisationsgrad.

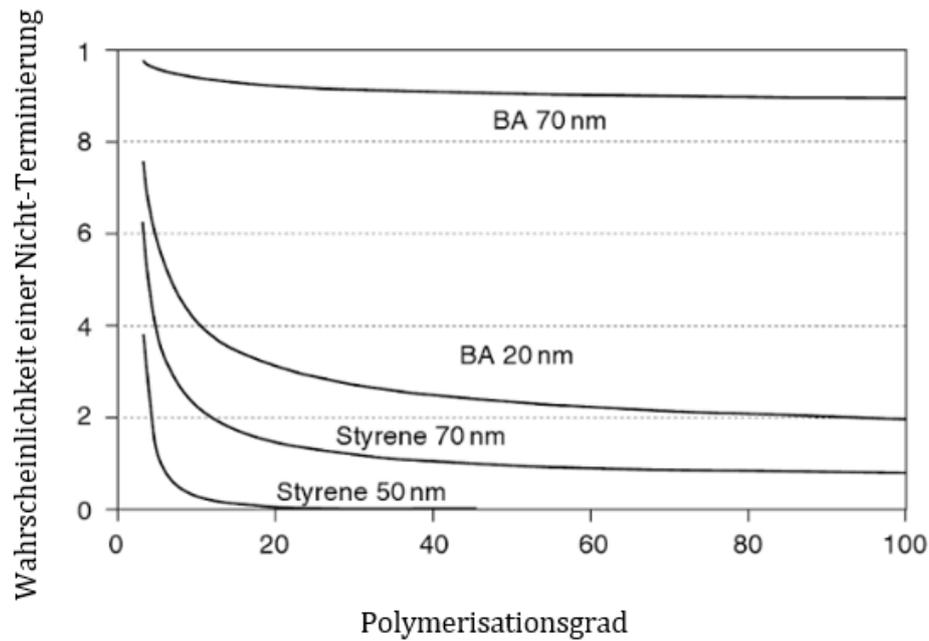


Abbildung 2.1.3 Berechnete Wahrscheinlichkeit einer Nicht-Terminierung des Radikals als die Funktion des Polymerisationsgrads für Styrol und Butylacrylat^[30]

2.2 Sicherheit des Polymerisationsverfahrens

Batch-Prozesse besitzen keinen stationären Zuständen, alle Parameter der Reaktion ändern sich als Zeitfunktion. Die Reaktionsleistung und die Stabilität der Reaktionsmischung können sich während der Reaktion wesentlich ändern und dadurch werden höhere Anforderungen an das Prozessdesign gestellt.

Polymerisationsprozesse haben charakteristische Besonderheiten im Vergleich zu niedermolekularen Reaktionen, die die Gefahr eines unkontrollierbaren Verfahrens verstärken. Laut einer Unfallanalyse in der chemischen Industrie in dem Zeitraum von 1962 bis 1987 bei Batch- und Semibatch-Prozessen entfielen 48 % der Unfälle auf die Polymerisation^[32].

Außer möglichen Sicherheitsventil- und Rohrverstopfungen oder schlechter Wärmeabfuhr wegen der Belagsbildung kann die größte Gefahr durch die Monomere und deren Eigenschaften während einer Reaktion verursacht werden. Vor allem sind die Gel- und Glas-Effekte gut bekannt, die in der späteren Phase der Polymerisation für einen

unkontrollierten Temperaturanstieg aufgrund einer Viskositätserhöhung verantwortlich sein können. Hierbei wird der Anstieg durch den Verbrauch der Monomere verschärft, die als zusätzliche Lösungsmittel für die Makromoleküle vorlagen. Mit dem Monomerverbrauch geht dieses Potenzial verloren, und dadurch nimmt die Viskosität stärker zu als bei einem Polymerkettenaufbau.

Ein Vorteil des Monomer-Polymer-Systems ist die Erhöhung des Siedepunkts der Mischung im Monomer gelöster Polymere. Aber bei erhöhten Temperaturen kann diese Eigenschaft verloren gehen. Beim Erreichen der *Ceiling*-Temperatur (Kap. 4.1.3) kehrt sich die Polymerisation um, wobei der Anteil der Polymerketten sowie der Siedepunkt sinken und die Monomerkonzentration steigt. Dadurch kann die Mischung plötzlich überhitzt werden, was zur Verdunstung der Monomere mit begleitender Druckerhöhung oder Volumenexpansion und Bildung schwer kontrollierbarer Zweiphasengemische führt.

Zudem treten bei den hohen Temperaturen selbstinitiierte Reaktionen bei der Styrolpolymerisation auf. All diese Eigenschaften zusammen mit einer hohen Reaktionsenthalpie der Monomere erfordern ausführliche Sicherheitskontrollen^[33].

Zusätzlich ist bei solchen Reaktionen die Temperatur der Polymerisation von besonderem Interesse, da nach Arrhenius die Geschwindigkeitskonstante exponentiell von der Temperatur abhängig ist. Mit steigender Temperatur erhöhen sich Reaktionsgeschwindigkeit sowie freigesetzte Wärme pro Zeiteinheit, was zum Überschreiten der Temperaturgrenze des Geräts führen kann.

$$k = e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad 2.2-1$$

Allerdings hängt das thermische Durchgehen (*thermal runaway*) nicht nur von der Rate der Wärmeerzeugung, sondern auch von der Geschwindigkeit des Wärmeverlustes aus dem System ab. Dieser Zusammenhang ist in dem Semenov-Diagramm dargestellt.

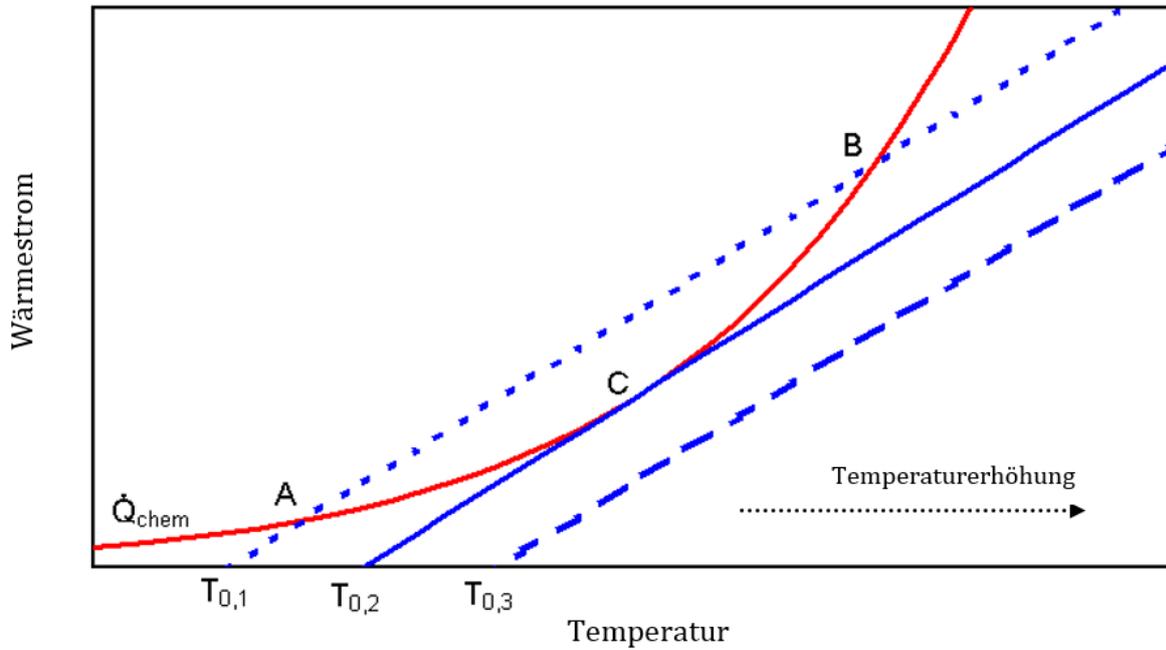


Abbildung 2.2.1 Semenov-Diagramm für eine Reaktion nullter Ordnung. Abhängigkeit der dimensionslosen Wärmeabfuhr von Wärmeerzeugung als Funktion der dimensionslosen Temperatur

Unter Annahme idealer Durchmischung und bei konstantem Volumen für die Reaktion nullter Ordnung können folgende Fälle betrachtet werden^[34]:

- Die Gerade niedriger Kühlmitteltemperatur $T_{0,1}$ ergibt beim Durchschnitt mit der Wärmeerzeugungskurve zwei Punkte A und B, wobei A den stabilen Betrieb darstellt. Eine Erhöhung der Temperatur wird durch die Kühlung kompensiert und das System in den Punkt A zurückgebracht. Da im Punkt B die Steigung der Wärmekurve größer als die der Abfuhrgerade ist, ist jegliche Temperaturerhöhung durch das Kühlmittel nicht kompensierbar, was zum thermischen Durchgehen der Reaktion führen würde. Deswegen stellt der Punkt B einen instabilen Stand des Systems dar.
- Punkt C stellt ebenso einen instabilen Zustand bzw. einen kritischen Arbeitspunkt dar. Bei der Kühlmitteltemperatur $T_{0,2}$ wird eine geringe Erhöhung des Wärmestroms zum thermischen Durchgehen führen.
- Für die Kurve $T_{0,3}$ übersteigt die Wärmeproduktionsrate immer die Kühlrate. Dies führt in jedem Fall zu einem thermischen Durchgehen.

Um eine sichere Reaktionsführung zu gewährleisten, soll die produzierte Wärme durch Kühlung vollständig abgeführt werden. In technischen Maßstäben ist die Reaktionsdurchführung in einem isothermen Betrieb wegen eines höheren Gefahrenpotenzials nicht denkbar, während unter Laborbedingungen gut realisierbar ist und günstig für die Reaktionsverfolgung. Hierbei kann die Verwendung eines Kalorimeters als Reaktor zusätzliche Kenntnisse über den Verlauf und einige thermische Reaktionsbesonderheiten liefern.

3 Versuchsdesign: Apparatur und Rezeptur

3.1 Reaktionskalorimetrie als quantitative Methode

Reaktionskalorimetrie ermöglicht es, eine zeitaufgelöste Wärmeentwicklung einer relevanten Reaktion zu erfassen. Die gemessenen Wärmedaten bzw. Wärmeströme lassen die Bestimmung von wichtigen Reaktionsparametern wie Geschwindigkeit oder spezifische Wärmekapazität zu. Einen guten Überblick über den Stand der labormaßstäblichen isothermen Kalorimeter und deren Verwendung für die Polymerisation hat MORITZ^[35] geliefert.

Die Möglichkeit der kontinuierlichen und genauen Reaktionsverfolgung macht die Reaktionskalorimetrie zu einer ansprechenden Methode zur Durchführung von Polymerisationsreaktionen. Es wurden mehrere Reaktorsysteme auf kalorimetrischer Basis zur Untersuchung verschiedener Polymerisationsreaktionen entwickelt und im Labor angewandt. NILSSON^[36] hat ein isothermes kalorimetrisches Reaktorsystem zur Untersuchung der Vinylchlorid-Polymerisation entwickelt. MORITZ^[37] hat ein mikrocomputergesteuertes Kalorimeter mit der Möglichkeit einer Online-Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit und des Monomerumsatzes entwickelt, in dem Batch- und Semibatch-Polymerisationen von Vinylacetaten untersucht wurden. Zusätzlich zur Umsatzbestimmung wurde von URRETABIZKAIA^[38] ein Vorgehen zur Copolymerzusammensetzung aus den kalorimetrischen Daten vorgeschlagen. Heutzutage hat die Anwendung von Reaktionskalorimetern immer noch eine große Bedeutung bei der Verfolgung von Polymerisationsreaktionen.

Alle Reaktionskalorimeter können nach Betriebsart in drei Gruppen unterteilt werden:

- Adiabatische Betriebsart, bei der die Manteltemperatur entsprechend der Reaktortemperatur eingestellt wird, sodass kein Wärmeaustausch mit der Umgebung auftreten wird. In diesem Fall wird der Umsatz proportional zu dem Wärmestrom.
- Isoperibole Betriebsart oder passive Wärmeflusskalorimetrie, bei der die Manteltemperatur konstant gehalten wird. Hierbei wird der Wärmedurchgang

durch die Regelung nicht beeinflusst, und die akkumulierte Wärme kann die Reaktion beschleunigen.

- Isotherme Betriebsart oder aktive Wärmeflusskalorimetrie, bei der durch die intensive Regelung der Manteltemperatur die Reaktortemperatur konstant gehalten werden soll. Es erfordert einen unendlich hohen Wärmeübergang und ist praktisch nicht realisierbar. Nichtsdestotrotz, obwohl die heutigen Sensoren und Regelungen nur quasi-isotherme Bedingungen zu verwirklichen erlauben, können die dabei ermittelten geringen Temperaturschwankungen minimal die Reaktionskinetik beeinflussen und deswegen vernachlässigt werden.

Wie aus der vorhergehenden Betriebsartenbeschreibung erschlossen werden kann, basieren alle kalorimetrischen Verfahren auf der Wärmebilanzierung des Systems. Die allgemeine Wärmebilanz der Wärmeflusskalorimetrie für einen in Abbildung 3.1.1 dargestellten Rührkessel lautet:

$$Q_{Kond} + Q_{Konv} + Q_{Akk} + Q_{Ver} - Q_{Reakt} - P_{Rühr} - P_{Heiz} = 0 \quad 3.1-1$$

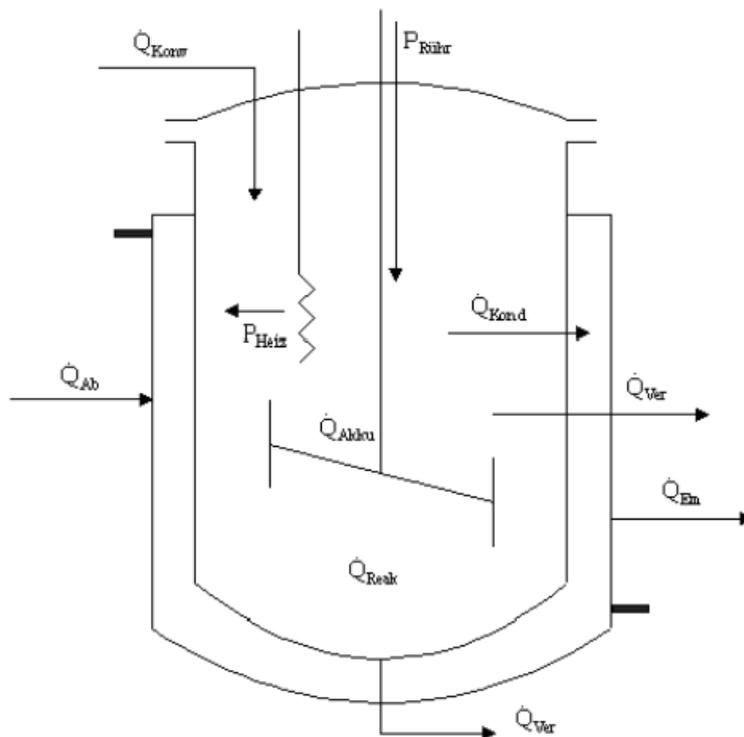


Abbildung 3.1.1 Schematische Darstellung eines Rührkessels mit den möglichen darin auftretenden Wärmeströmen

Q_{Reakt} ist der Wärmestrom der chemischen Reaktion, d. h., der Term, der durch kalorimetrische Untersuchung ermittelt werden soll. $P_{Rühr}$ ist der Wärmeeintrag durch das Rühren, und P_{Heiz} ist die eingetragene elektrische Heizleistung. Diese drei Größen ergeben den im Reaktor entstehenden Wärmestrom,

$$Q_{Reakt} = V_R \sum r_i \cdot (-\Delta H_R)_i \quad 3.1-2$$

$$P_{Rühr} = 2\pi N M_d \quad 3.1-3$$

$$P_{Heiz} = UI \quad 3.1-4$$

wobei V_R ein Reaktionsvolumen ist, r_i die Reaktionsgeschwindigkeit aller Elementarreaktionen mit der entsprechenden Enthalpie $(-\Delta H_R)_i$; N ist die Rührdrehzahl, M_d Drehmoment, U und I sind demgemäß die Spannung und elektrischer Strom.

Der Term Q_{Kond} gibt den Wärmestrom an, der an der Reaktorwand ausgetauscht wird und abhängig von der Temperaturdifferenz $(T_R - T_M)$ sowie dem Wärmedurchgangskoeffizienten U und der Wärmeaustauschfläche A ist.

$$Q_{Kond} = UA \cdot (T_R - T_M) \quad 3.1-5$$

Konvektiver Wärmestrom ist Q_{Konv} , der bei Zudosierung von Reaktanten zu- oder abgeführt werden kann. Dieser Term enthält den Massenstrom m_{Dos} , die spezifische Wärmekapazität $c_{p,Dos}$ und eine Temperaturdifferenz Reaktor-Medium $(T_R - T_{Dos})$.

$$Q_{Konv} = m_{Dos} \cdot c_{p,Dos} \cdot (T_R - T_{Dos}) \quad 3.1-6$$

Der Akkumulationsterm Q_{Akku} berücksichtigt die Wärmespeicherung und erfasst die Massen einzelner Reaktanten sowie der Bauteile mit ihren spezifischen Wärmekapazitäten und zeitaufgelösten Temperaturänderungen.

$$Q_{Akku} = \sum (m_{R,i} \cdot c_{p,R,i}) \frac{dT_R}{dt} + \sum (m_{Baut,i} \cdot c_{p,Baut,i}) \frac{dT_R}{dt} \quad 3.1-7$$

In Fall eines isothermen Verfahrens kann der Akkumulationsterm vernachlässigt werden, da keine Wärme akkumuliert wird.

Q_{Ver} beschreibt den Wärmeverlust an die Umgebung.

Kalorimetrische Auswertungen erfolgen bei einigen Annahmen: spezifische Wärmekapazitäten, Volumen der Reaktionsmasse und Zulauf- sowie Ablaufmanteltemperatur ändern sich nicht beim ausgewählten Temperaturbereich, es entsteht zugleich kein Temperaturgradient aufgrund der turbulenten Durchmischung, und Wärmeleitung ist nur senkrecht zu den Wänden möglich.

Da der durch die Kalorimetrie ermittelte Wärmestrom zur Reaktionsgeschwindigkeit und dementsprechend zur thermischen Umsatzänderung proportional ist, kann der thermische Umsatz X_{Kal} berechnet werden:

$$Q_{Reakt} = n_0 \cdot (-\Delta H_R)_i \frac{dX}{dt} \quad 3.1-8$$

$$X_{Kal} = \frac{\int_0^t Q_{Reakt} dt}{Q_{Reakt,gesamt}} \quad 3.1-9$$

Dabei wird bei der Reaktionszeit $t = t_{end}$ der thermische Umsatz X_{Kal} immer einen Wert von 1 annehmen, was mit dem realen Umsatz nicht immer übereinstimmen wird. Deswegen ist die Einführung eines Korrekturfaktors X_{Kor} notwendig, um den aktuellen kalorimetrischen Umsatz zu bestimmen. Dieser Korrekturfaktor X_{Kor} entspricht dem Endumsatz, der durch GC oder gravimetrische Messungen ermittelt wurde. Dann ergibt sich der reale thermische Umsatz beim Multiplizieren der beiden Umsatzwerte.

$$X = X_{Kal} \cdot X_{Kor} \quad 3.1-10$$

3.1.1 Kalorimeter RC1 HP 60

Reaktionen bei höherer Temperatur werden zusammen mit der größeren Menge an freier Wärme auch von steigendem Druck begleitet, deswegen wurde das Hochdruck-Reaktionskalorimeter RC1 HP 60 von Mettler Toledo zur Durchführung aller Reaktionen ausgewählt. Es gibt mehrere Vorteile der Verwendung dieses Kalorimeters^[21]:

- Das Reaktorsystem RC1 ermöglicht es, mittels Software *iControl 4.0* und Regler-Geräten den Reaktor von fern zu betreiben und Reaktionsverfahren industrieneah zu entwickeln.
- Die Reaktionsdaten werden alle zwei Sekunden gemessen und können online verfolgt werden.
- Thermischer Umsatz und Reaktionsgeschwindigkeit können direkt aus der freigesetzten Wärme berechnet werden.

Abbildung 3.1.2 veranschaulicht den Aufbau eines Kalorimeters. Der Reaktor besteht aus dem isolierten Doppelmanteldruckgefäß HP 60 und einem extern angeschlossenen thermostatbeheizbaren Deckel. Die Reaktortemperatur wiederum wird in einem geschlossenen Kreislauf gesteuert; das Temperieröl wird kontinuierlich durch den Mantel gepumpt. Dieser Wärmeträgerkreislauf ist in zwei separate Kreisläufe geteilt: in einen intern geheizten und in einen mit extern angeschlossenem Kryostat gekühlten Kreislauf, die durch ein Ventil zur Soll-Temperatur gemischt werden können.

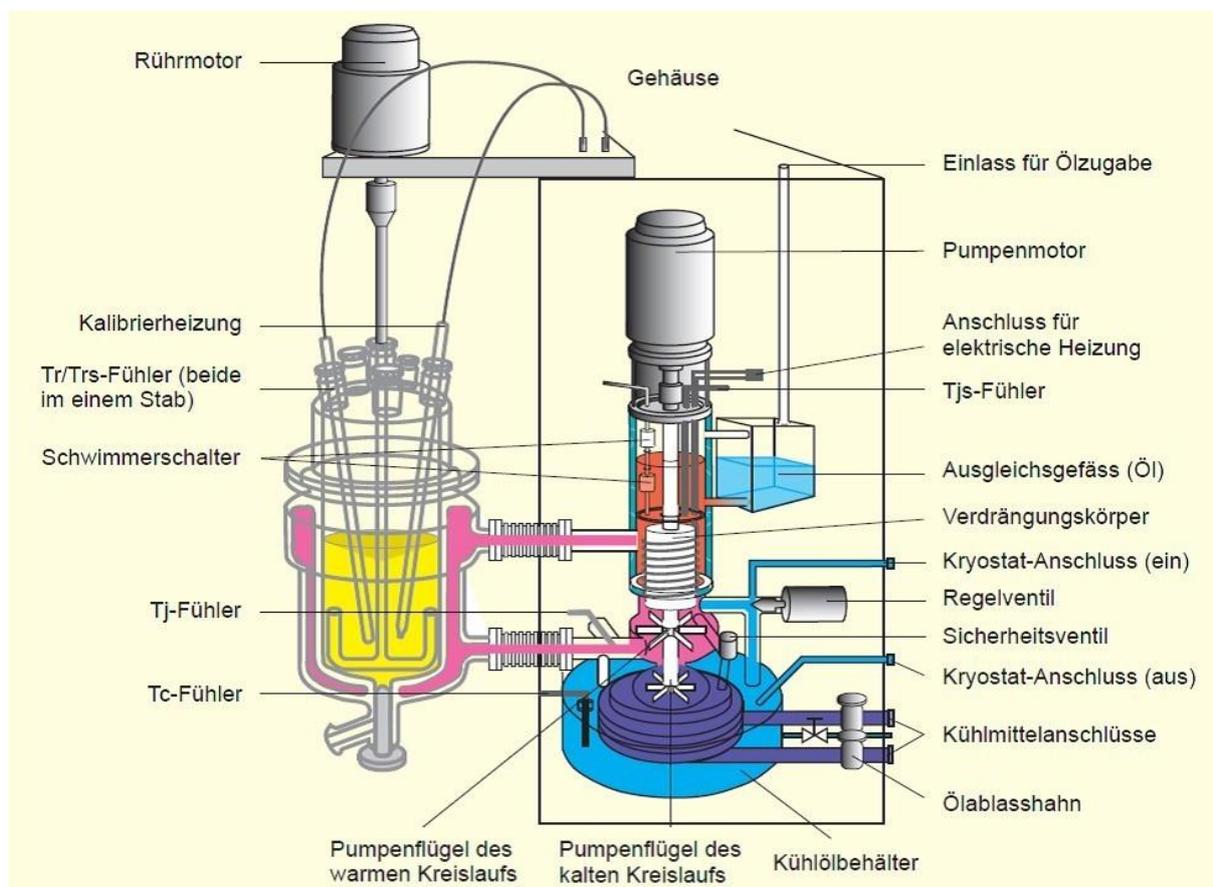


Abbildung 3.1.2 Aufbau des Reaktionskalorimeters RC1 HP 60 von Mettler Toledo^[39]

Das Edelstahlreaktorgefäß ermöglicht eine Reaktionsdurchführung bei einem Druck bis zu 60 bar und einer Betriebstemperatur bis 210 °C. Das maximale Reaktorvolumen beträgt 1,8 L, während das Arbeitsvolumen auf 1,5 L begrenzt ist. Der Deckel ist mit eingeschraubten T_R -Fühlern, Kalibrierheizung und Anschlüssen für Manometer, Ablassventil, Gaseinlass und Verschraubungen für Dosierung oder Probenahme ausgerüstet. Bei Dosierungsbedarf stehen programmierbare Pumpe-Waagen-Linien zur Verfügung. Eine Durchmischung der Reaktionsmassen erfolgt über eine mit einem Motor betriebene Rührer-Magnetkupplung.

Eine typische Reaktionsverfolgungsdarstellung ist in Abbildung 3.1.3 veranschaulicht. Während der Reaktion werden Reaktortemperatur T_R und Manteltemperatur T_M sowie die Änderung der Wärmedurchgangskoeffizienten U und der Wärmeaustauschfläche A aufgezeichnet. Infolge veränderter Wärmekapazität sind zwei Kalibrierungen während der Reaktion erforderlich, eine vom Start der Polymerisation und eine nach dem Ende der Reaktion, um zutreffende Wärmeströme berechnen zu können. Aufgrund dieser Daten wird der Wärmestrom Q ausgerechnet, dessen Integral die gesamte freigesetzte Wärme ergibt.

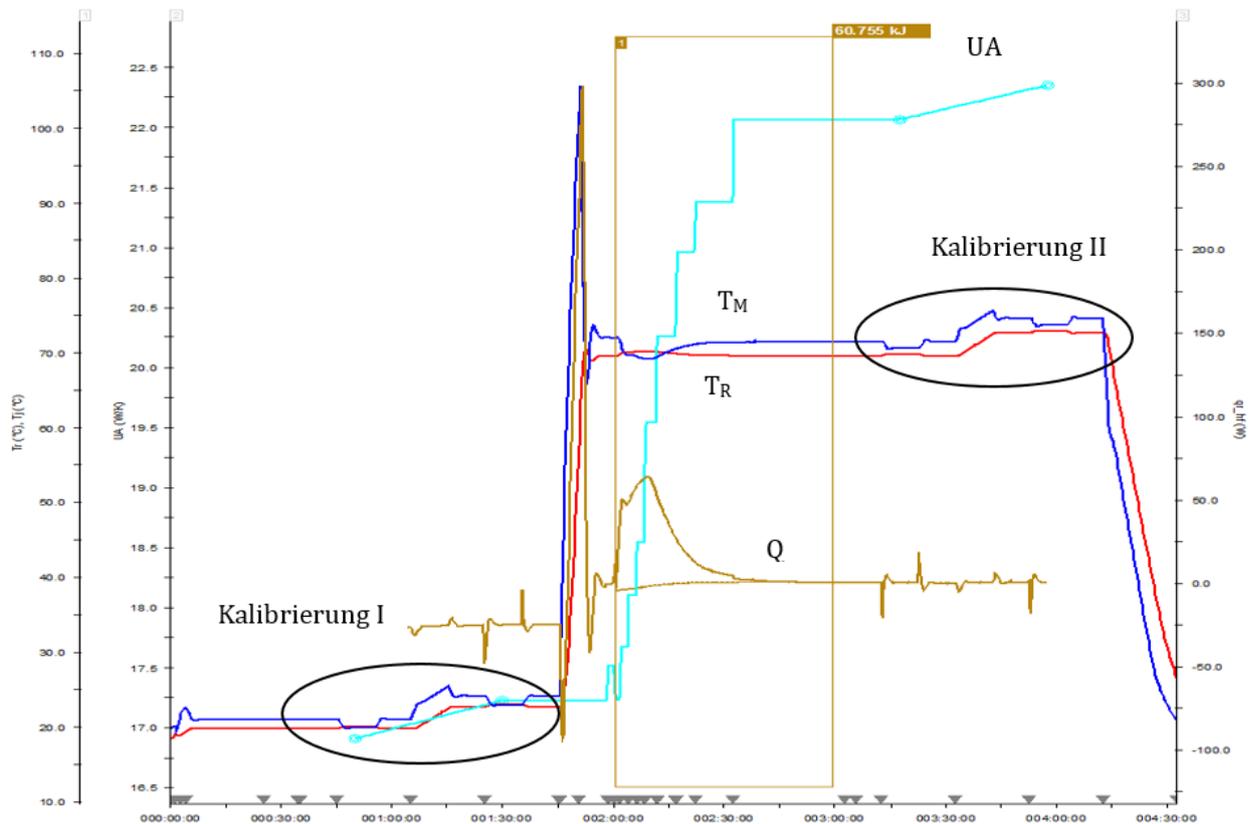


Abbildung 3.1.3 Auswertungsgrafik einer isotherm durchgeführten in Rahmen dieser Arbeit Copolymerisationsreaktion

Trotz des automatisierten Reaktorsystems und schneller Temperaturregelung werden einige Nachbearbeitungen der Reaktionsdurchführung benötigt, um ein sicheres Reaktionsverfahren zu entwickeln und repräsentative Ergebnisse zu ermitteln.

3.1.2 Anpassung der Reaktionsdurchführungsparameter.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Kalorimeter isotherm betrieben. Da die Polymerisationsreaktionen mit Wärmeentwicklung einhergeht, ist es wichtig, den Wärmeverlust zu minimieren. Die Temperaturerhöhung führt zur Verdampfung der Reaktionsmasse und Verfälschung des Wärmestroms durch die Kondensation am Deckel. Hierbei gilt, je höher die Reaktionstemperatur, desto höher der Verlust (Abbildung 3.1.4).

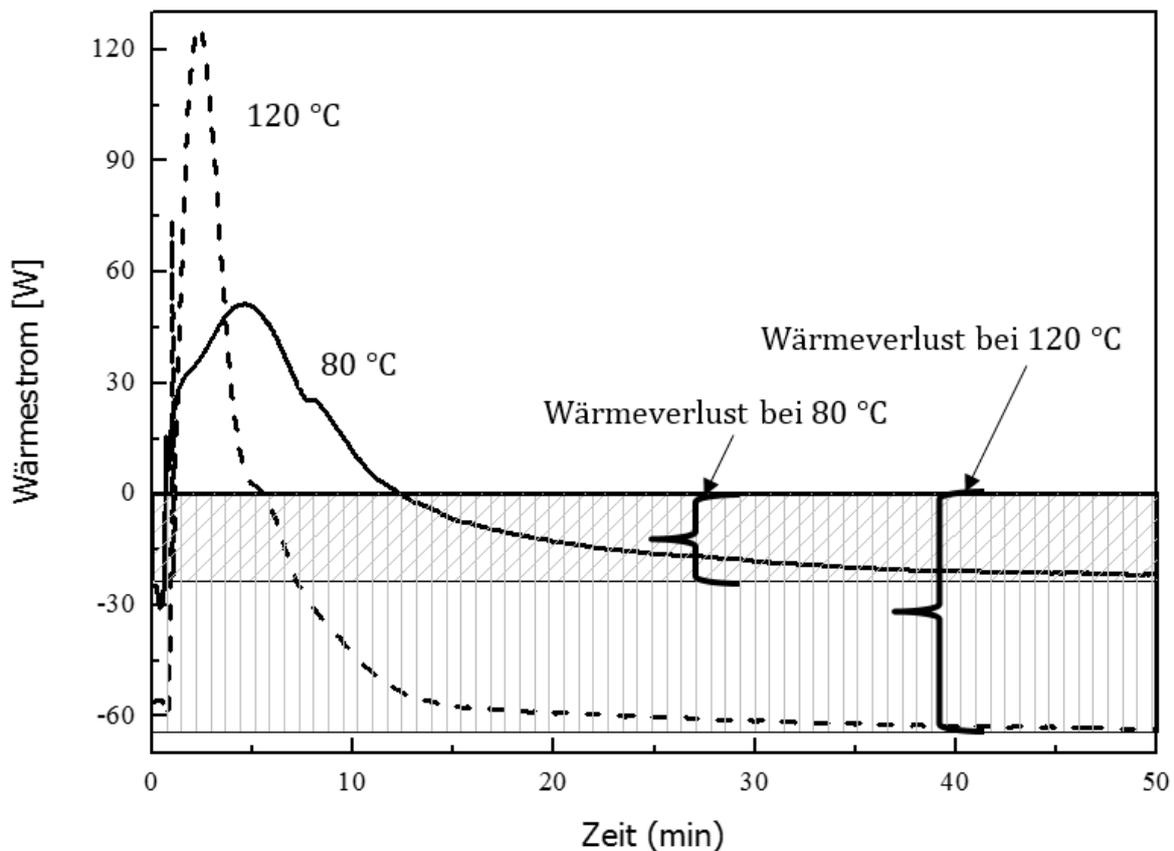


Abbildung 3.1.4 Wärmeströme und Wärmeverluste der bei den Temperaturen von 80 °C und 120 °C durchgeführten Reaktionen

Um den Wärmeverlust zu minimieren und dabei keine Wärme einzubringen, wurde die Deckeltemperatur variiert und der Reaktor mit Überdruck belastet. Als Endparameter wurden folgende Werte festgelegt: Deckeltemperatur 10 °C höher als die Reaktionstemperatur und Anfangsdruck von 2 bar.

Der steigende Druck und die Temperaturen erfordern auch spezielle Methoden zur Initiatorzugabe und Probenahme. Dafür wurden neue Teile angefertigt (Abbildung 3.1.5). Die Initiatorlösung wurde in der Kapsel platziert und mittels Stickstoffüberdrucks in den Reaktor gespritzt, um die Polymerisation zu starten. Die Probenahme bei Temperaturen unter 100 °C erfolgte mittels Zweiwegehahn, der mit einem Eintauchrohr ausgerüstet ist. Beim Öffnen des Hahnes steigt die Lösung aufgrund des Überdrucks aus dem Reaktor nach oben über das Eintauchrohr. Die Probenahme bei den höheren Reaktionstemperaturen erforderte eine Kühlung der Lösung. Dafür wurde ein Doppelmantelröhrchen angefertigt, das durch einen extern angeschlossenen Thermostat

während der ganzen Reaktion bis 3 °C gekühlt wird. Trotz des geringeren Reaktionsmasse- sowie Wärmeverlusts wegen nicht ausreichender Kühlrate wurde die Kühlmitteltemperatur auf 3 °C festgelegt, da eine Abkühlung auf niedrigere Temperatur zur Verstopfung des Röhrchens und zur Unmöglichkeit der Probenahmen führte.

Die gesamte freigesetzte Energie Q in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur wird in Abbildung 3.1.6 dargestellt. Trotz aller durchgeführten Maßnahmen zur Wärmeverlustreduzierung wird mit steigender Reaktionstemperatur der Temperaturverlust durch die Probenahme und den Austausch mit der Umgebung erhöht und die gesamte Reaktionsenthalpie sinkt. Nichtsdestotrotz bleiben die Ergebnisse reproduzierbar und können für die Polymerisationsuntersuchung verwendet werden.



Abbildung 3.1.5 Speziell angefertigte Nachrüstungen: Das Doppelmantelröhrchen für die Probenahme (im Viereck links) und die Kapsel für die Initiatorzugabe (im Viereck rechts)

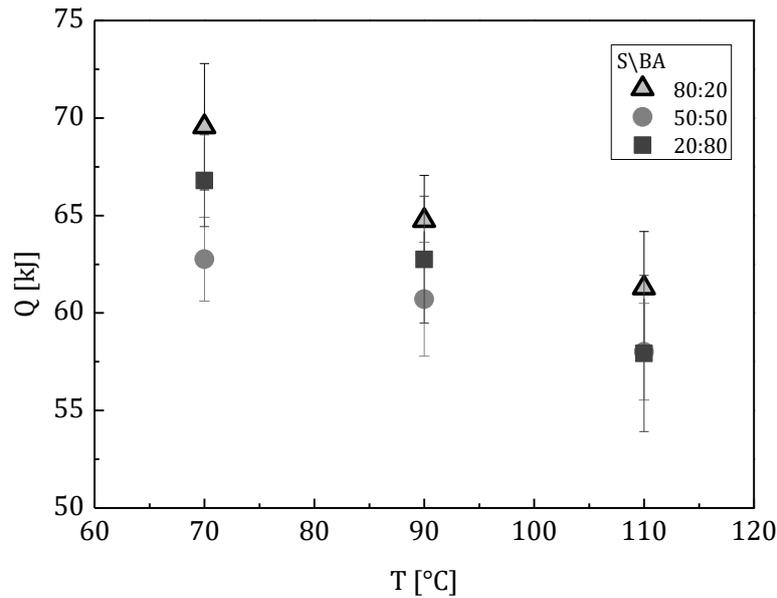


Abbildung 3.1.6 Gemessene Reaktionsenthalpie (rechts) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Polymerisation ist eine stark exotherme Reaktion und kann mit einem größeren Temperaturanstieg ΔT_{ad} begleitet werden. Der erwartete Temperaturanstieg kann nach folgender Formel berechnet werden:

$$\Delta T_{ad} = \frac{(n_{St} \cdot (-\Delta H_{R_{St}}) + n_{BA} \cdot (-\Delta H_{R_{BA}}))}{c_{P_{mix}}} \quad 3.1-11$$

Wobei n_{St}, n_{BA} jeweils den Styrol- und Butylacrylat-Monomeranteil in der Mischung darstellt, sind $(-\Delta H_{R_{St}}), (-\Delta H_{R_{BA}})$ die Reaktionsenthalpien, und $c_{P_{mix}}$ ist die Wärmekapazität der gesamten Mischung.

Angenommen, dass die Literaturwerte für die Styrolreaktionsenthalpie von 71 kJ/mol Styrol^[40] und für das Butylacrylat von 73 kJ/mol^[40] zutreffend sind und die spezifische Wärmekapazität der Mischung als für Wasser mit 4,2 kJ/kg·K^[41] angenommen wird, resultieren folgende Werte des adiabatischen Temperaturanstiegs:

Tabelle 3.1-1 Temperaturanstieg in Abhängigkeit von der gesamten Monomerkonzentration und dem Comonomerverhältnis

Massenanteil in %	Temperaturanstieg ΔT_{ad} [K]		
	Molverhältnis S/BA		
	80/20	50/50	20/80
11	16	16	15
22	35	34	33
33	52	51	50
55	88	86	84

Da ein Ziel dieser Arbeit die Untersuchung der Hochtemperaturpolymerisation ist, sollen die Reaktionstemperaturen maximal hochgelegt werden und dabei so weit oben liegen, dass im Fall einer Kühlpanne die maximale Temperatur unter Berücksichtigung der erhaltenen adiabatischen Temperaturanstiege unter 210 °C (zulässige Temperatur des RC1) bleibt. Aus Sicherheitsgründen können Reaktionen mit einem gesamten Monomeranteil von mehr als 22 ausgeschlossen werden.

Der zweitwichtigste Faktor ist Drucksteigerung mit Reaktionstemperaturerhöhung. Erstens beeinflusst ein höherer Druck die Wärmedurchgangsfaktoren und kann die Wärmedaten des Kalorimeters verfälschen. Zweitens kann der Druckanstieg zum Überschreiten des zulässigen Gerätedrucks führen. Die ermittelten Daten weisen eine Druckerhöhung während der Reaktion auf. Wenn bei der anfänglichen Temperatur von 70 °C der Druck kaum verändert wurde, dann betrug bei 180 °C die Steigung ca. 14 bar (Abbildung 3.1.7). Das deutet auf eine Temperaturerhöhung trotz der Gegenkühlung des Reaktors hin. Eine Erhöhung des gesamten Monomergehalts kann zum rapiden Temperatur- und Druckanstieg und dementsprechend zu sicherheitsrelevanten Reaktionsbedingungen führen.

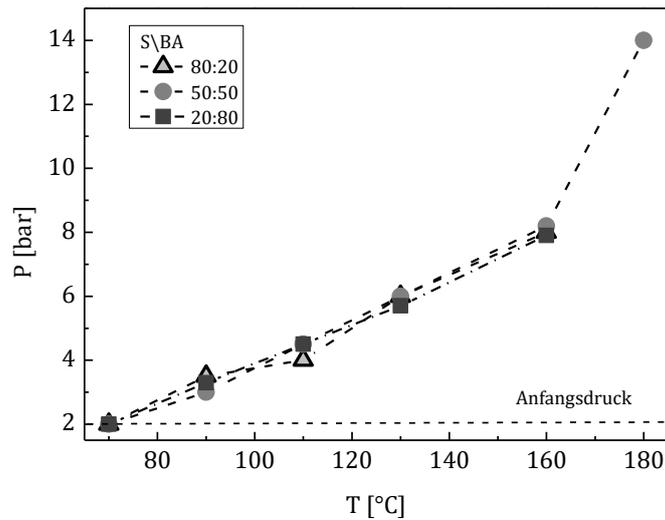


Abbildung 3.1.7 Druckanstieg in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur

Da der Monomeranteil einen wesentlichen Einfluss auf die Temperatur- sowie Drucksteigerung hat und es beim höheren Feststoffgehalt kaum möglich ist, eine ausreichende Wärmeabfuhr zu gewährleisten, um einen isothermen Betrieb zu realisieren, wurde aus wissenschaftlichen und sicherheitstechnischen Gründen die gesamte Monomerkonzentration in Massenanteil von 11 % festgelegt.

3.2 Durchführung und Reproduzierbarkeit der Experimente

Zur Untersuchung der Temperatureinflüsse wurden Batch-Experimente im Reaktionskalorimeter RC1 durchgeführt. Für die zahlreichen Versuche wurde die in Tabelle 3.2-1 dargestellte Basisrezeptur mit entsprechend bestimmten Synthesebedingungen verwendet. Wie in den vorherigen Kapiteln bereits erklärt, wurde ein Monomergehalt in Massenanteil von 11 % festgelegt, da die adiabatische Temperatur- sowie Druckerhöhung proportional zu dem Monomeranteil ist und eine höhere Fraktion zum unkontrollierten Verlauf der Polymerisation führen kann. Die Stoffmenge des Emulgators sowie des Initiators wurde entsprechend der oft sowohl in zahlreichen Literaturquellen genannten als auch in der von der Industrie verwendeten Rezeptur gewählt.

Tabelle 3.2-1 Basisrezeptur durchgeführter Experimente

Parameter	Reaktionsbedingungen
Substanz:	Massenanteil in % von:
<ul style="list-style-type: none"> • Monomerenmischung • Emulgator • Initiator 	<ul style="list-style-type: none"> • 11 (bezogen auf gesamte Masse) • 3 (bezogen auf Monomer) • 0,4 (bezogen auf Monomer)
Reaktionstemperatur	$70\text{ °C} \leq T_R \leq 180\text{ °C}$
Inertatmosphäre	Stickstoff 5.0
Anfangsdruck	2 bar
Rührdrehzahl	400 min^{-1}

Genau einwaagen verwendeter Komponenten für die durchgeführten Reaktionen sind im Großen und Ganzen in Tabelle 3.2-2 dargestellt. Um Fehler zu minimieren, wurden beim Einwiegen gleiches Laborgeschirr und die gleiche Waage verwendet.

Das Styrol-Butylacrylat-Monomerverhältnis wurde immer als Molverhältnis angegeben und betrug 80/20, 50/50 oder 20/80. Als Emulgator wurde Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS) verwendet, da dieser Emulgator bessere Temperatureigenschaften aufgewiesen hat (siehe Kap. 3.3).

Tabelle 3.2-2 Rezepturbeispiel für die Copolymerisation von Styrol und Butylacrylat bei verschiedenen Monomerverhältnissen

Substanz	Einwaage [g]		
	Molverhältnis S/BA		
	80/20	50/50	20/80
Styrol	84.12	49.31	18.57
Butylacrylat	25.88	60.68	91.42
SDBS	3.3		
APS oder THBP	0.44		
Wasser	886.26		
Σ	~ 1000		

Als Reaktionsstarter wurden, je nach Temperatur abhängig von den Halbwertszeiten, Ammoniumperoxidisulfat (APS) oder tert-Butylhydroperoxid (TBHP) verwendet

(Tabelle 3.2-3). Bis 130 °C wurden die Synthesen mittels APS gestartet, Reaktionen bei 130 °C wurden mit beiden Initiatoren zum Vergleich durchgeführt und ergaben ähnliche Reaktionsverläufe. Reaktionstemperaturen ab 130 °C erforderten die Verwendung von TBHP.

Tabelle 3.2-3 Halbwertszeiten der benutzten Initiatoren bei verschiedenen Temperaturen

Initiator	Halbwertszeit [Stunden]					
	70 °C	90 °C	110 °C	130 °C	164 °C	185 °C
Ammoniumperoxidisulfat	8,4	0,55	0,07			
tert-Butylhydroperoxid				100	10	1

Da die Anwesenheit von Inhibitoren in den beiden Monomeren den Reaktionsverlauf beeinflusst hat, sodass eine Tot-Zeit entstand und die Reaktionsgeschwindigkeit erniedrigt wurde, wurden sie zuerst aus den Monomeren entfernt.

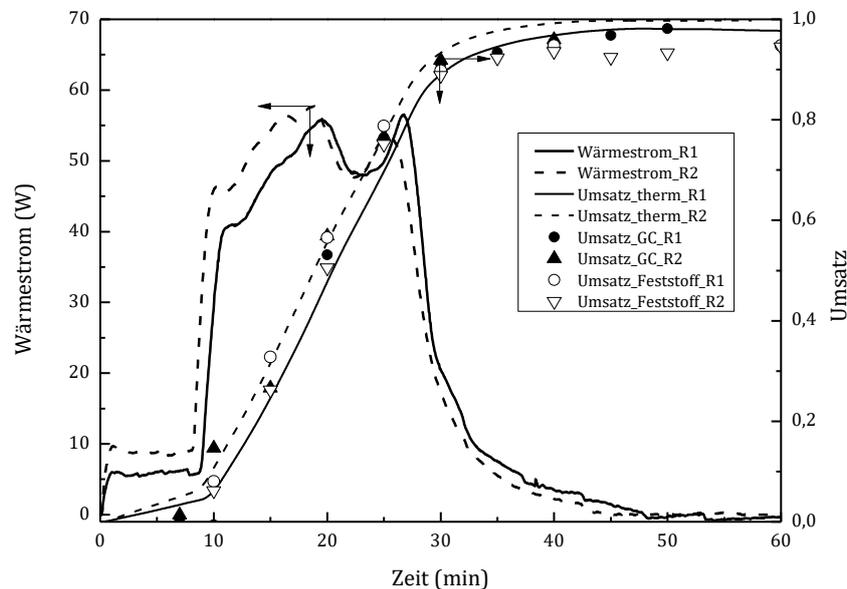


Abbildung 3.2.1 Inhibitoreinfluss auf den Reaktionsverlauf und Reproduzierbarkeit einer bei 70 °C durchgeführten Reaktion mit Styrol-Butylacrylat-Verhältnis im Molanteil von 20/80

Styrol wurde durch Destillation vom Inhibitor gereinigt. Butylacrylat wurde mittels Inhibitor-Entferner von Sigma-Aldrich gereinigt. Beide Monomere wurden im

Tiefkühlschrank nicht länger als zwei Wochen aufbewahrt. Alle anderen Chemikalien wurden ohne weitere Bearbeitung verwendet. Als kontinuierliche Phase und Lösungsmittel für Initiator und Emulgator wurde demineralisiertes Wasser eingesetzt. Eine bestimmte Menge des Emulgators und des Wassers wurde jeweils eingewogen und in den Reaktor platziert. Diese Mischung wurde fünf Minuten gerührt, und dann wurde die benötigte Menge der Monomere zugegeben. Für die Entfernung des in der entstandenen Emulsion gelösten Sauerstoffs wurde diese Mischung unter ständigem Rühren innerhalb von 30 min entgast, indem langsam Stickstoff durchgeleitet wurde. Nach dem Entgasen wurde der Reaktor dicht abgeschlossen und mit dem Druck von 2 bar belastet. Dann wurde die Reaktionsmischung auf 25 °C gebracht und Kalorimeter kalibriert. Nachfolgendes Aufheizen bis zur Reaktionstemperatur erfolgte in möglichst kürzester Zeit entsprechend der Leistung des Reaktorsystems RC1. Nach Eintritt des Temperaturgleichgewichts wurde die Reaktion durch Initiatoreinleitung gestartet.

Die Authentizität der ermittelten Experimentedaten kann durch die Reproduzierbarkeit nachgewiesen werden. Um die Übereinstimmung der Ergebnisse zu prüfen, wurden die Reaktionen von mehreren Methoden analysiert. In Abbildung 3.2.2 werden der Wärmestrom einer bei 70 °C durchgeführten Reaktion und der daraus berechnete thermische Umsatz sowie durch GC und Feststoffbestimmung ermittelte Umsätze veranschaulicht.

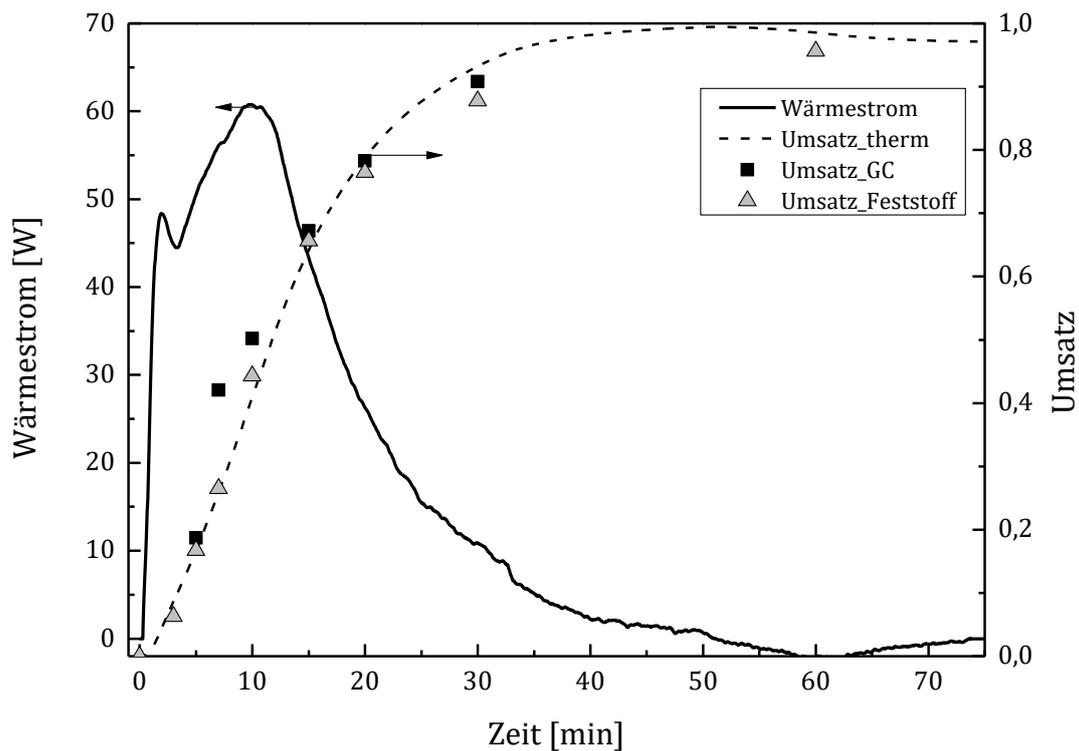


Abbildung 3.2.2 Experimentergebnisse einer bei 70 °C durchgeführten Reaktion mit dem Styrol-Butylacrylat-Verhältnis im Molanteil von 80/20

Die nach verschiedenen Methoden gewonnenen Umsatzwerte liegen nah beieinander, wobei der thermische Umsatz und die durch Feststoffbestimmung ermittelten Umsätze sich besser bei niedrigen Umsätzen decken als die mittels GC ermittelten Werte. Eine mögliche Ursache dafür ist die thermodynamische Instabilität der bei niedrigen Umsätzen gezogenen Proben. Aufgrund der Koaleszenz der Monomertropfen und des nachfolgenden Aufräumens verliert die untersuchte Probe ihre Homogenität, was zur Verfälschung der Messungen führen kann.

Die mittels GC ermittelten Daten stimmen wiederum besser mit den berechneten Umsatzkurven bei höheren Umsätzen überein. Der Grund liegt in der Unmöglichkeit einer genauen Bestimmung des im Reaktor verbliebenen Monomeranteils nach den Probenahmen und des daraus zu erwartenden Feststoffanteils.

Die in Abbildung 3.2.1 dargestellten Reaktionen zeigen reproduzierbare Ergebnisse. Trotz der geringeren Abweichungen stimmen die ermittelten Daten miteinander überein und können verwendet werden. Um verschiedene Phasen der Prozesse mit maximaler

Genauigkeit verfolgen zu können, wurden die Umsätze aller Reaktionen möglichst mit drei Methoden untersucht.

Eine Steigerung der Temperatur führt zu größerer Abweichung von den ermittelten Daten nach unterschiedlichen Methoden voneinander (Abbildung 3.2.3). Einerseits führt die Kühlung der Reaktionsmasse beim Probenziehen zur Polymerablagerung auf die Rohrwände. Andererseits gingen die beim Probeziehen in die Gasphase übergegangenen Monomere verloren. Nichtsdestotrotz stimmen die nach gleicher Methode bestimmten Ergebnisse gut miteinander überein.

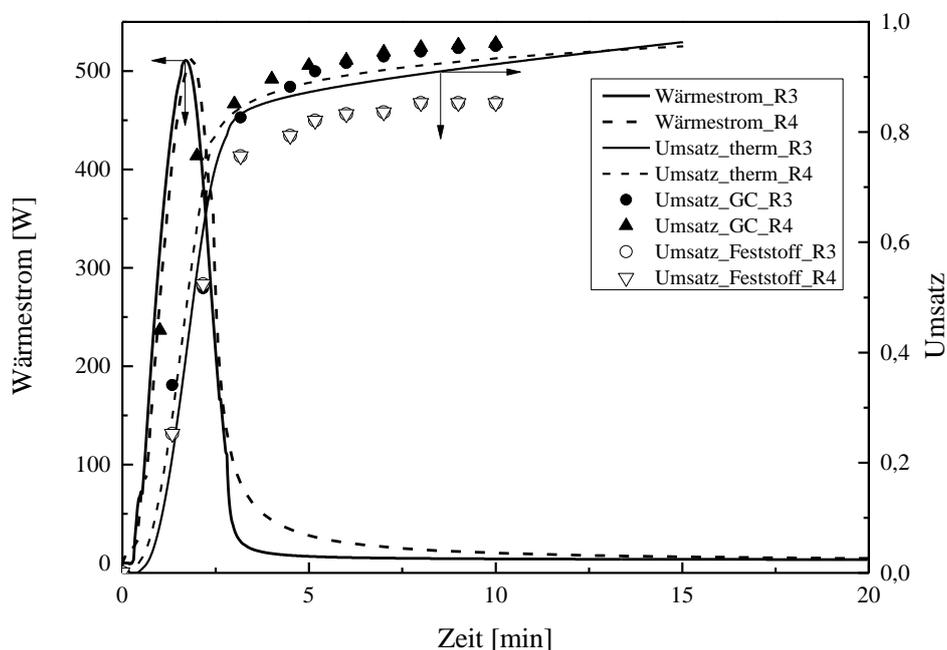


Abbildung 3.2.3 Reproduzierbarkeit der Reaktionsverläufe einer bei 110 °C durchgeführten Reaktion mit dem Styrol-Butylacrylat-Verhältnis im Molanteil von 20/80

Zudem erfolgte die Bestimmung der Partikeldurchmesser mittels der dynamischen Lichtstreuung. Als Referenzmethode wurde die Scheibenzentrifuge verwendet. In Abbildung 3.2.4 sind die erhaltenen Partikelgrößen einiger Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich nach der Messmethode dargestellt.

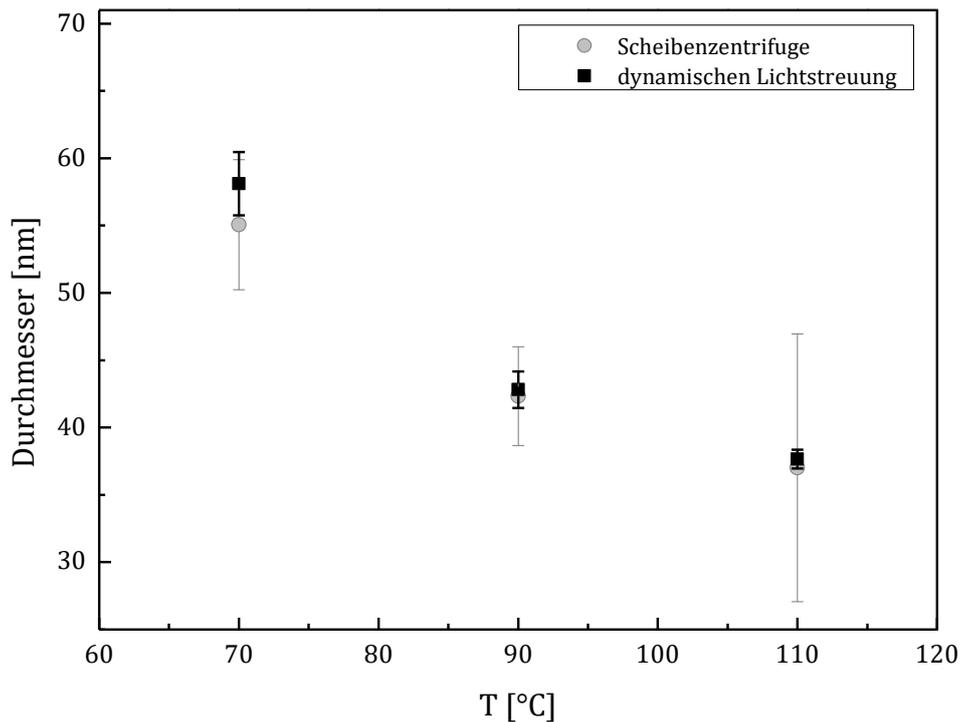


Abbildung 3.2.4 Vergleich der mittels DLS und Scheibenzentrifuge gemessenen Partikeldurchmesser abhängig von der Reaktionstemperatur

Bei den DLS-Messungen wurde Z-Average und bei der Scheibenzentrifuge das Gewichtsmittel als Durchmesserwerte verwendet. Die erhaltenen Daten stimmen gut miteinander überein, wobei die Standardabweichung bei der Scheibenzentrifuge mit der Abnahme der Partikelgröße steigt. Die bei 110 °C erhaltenen Partikelgrößen sind nahe der niedrigsten Messbereichsgrenze der Scheibenzentrifuge, deswegen sinkt die Genauigkeit der Messungen. Dagegen haben die Werte der DLS-Messungen größere Standardabweichungen bei größerem Partikeldurchmesser. Aufgrund dessen wurden alle Partikel mit beiden Methoden gemessen, um die Genauigkeit der gemessenen Daten nachzuweisen.

Anhand der vorgestellten Ergebnisse konnte geschlossen werden, dass die Reproduzierbarkeit der unter identischen Bedingungen durchgeführten Experimente gewährleistet ist.

3.3 Tenseigenschaften bei erhöhten Temperaturen

Eine wichtige Rolle bei der Emulsionspolymerisation haben die Emulgatoren. Die Fähigkeit der Emulgatoren zur Mizellenbildung und zur Stabilisierung der Monomere in Wasser ist nicht nur konzentrationsabhängig, sondern hängt auch von der Temperatur ab. In diesem Kapitel werden die Eigenschaften der konventionell verwendeten Emulgatoren in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur betrachtet.

3.3.1 Temperatureinfluss auf Mizellbildungskonzentration

Die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) ist einer der wichtigsten Parameter der Emulsionspolymerisation. Der CMC-Wert des ausgewählten Stoffsystems kann durch die Oberflächenspannung ermittelt werden. Um die möglichen temperaturabhängigen Änderungen des Mizellbildungsprozesses berücksichtigen zu können, wurden Messungen der Oberflächenspannung bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Für die Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration wurde das Tensiometer K100 der Firma Krüss verwendet. Als eingesetztes Messprinzip wurde eine Plattenmethode nach Wilhelmy ausgewählt, bei der es sich um eine Messung der auf die eingetauchte Platte wirkenden Kraft handelt. In Abbildung 3.3.1 ist das Messprinzip schematisch dargestellt.

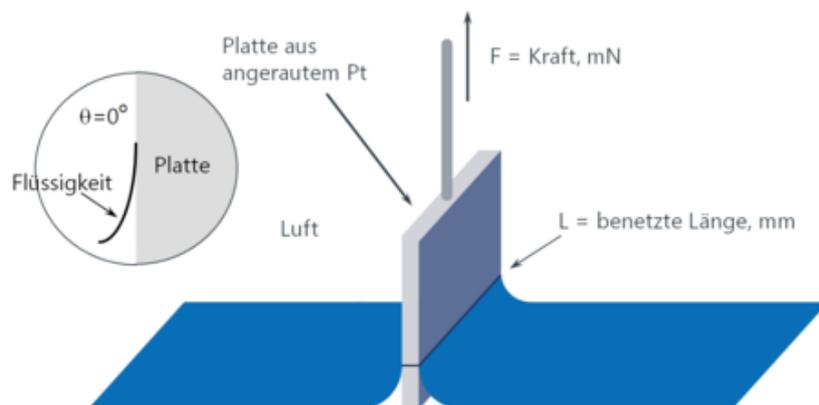


Abbildung 3.3.1 Prinzip der Messung der Oberflächenspannung nach der Wilhelmy-Methode

Mittels gemessener Kraft kann die Oberflächenspannung nach Gleichung 3.3-1 berechnet werden:

$$\sigma = \frac{F}{L \cos \theta} \quad 3.3-1$$

Das ausgewählte Gerät ermöglichte eine sanfte Emulgatorkonzentrationserhöhung durch kontinuierliche Zudosierung des Emulgators mit einem definierten Schritt. Als Vorlagelösung wurde Milli-Q-Wasser verwendet. Der gemessene Oberflächenspannungswert verwendetes Wasser betrug 71 mN/m bei 25 °C und stimmte mit dem Literaturwert überein^[42]. Zugabe der Emulgatorlösung sowie Konzentrationsreihe bei gegebenen Dosierungsschritten wurden automatisch durch ein eingebautes Dosierungssystem kontrolliert. Nach der Zugabe einer bestimmten Emulgatormenge wurde die Lösung innerhalb von 20 Sekunden gerührt, um den Emulgator gleichmäßig zu verteilen. Die Lösungstemperatur wurde durch einen extern angeschlossenen Thermostat eingehalten.

Die grafische Eintragung der erhaltenen Messdaten zeigt eine Konzentrationskurve, bei der die Oberflächenspannung linear in Abhängigkeit vom Logarithmus der Konzentration bis zur CMC sinkt. Oberhalb dieses Werts ist die Oberflächenspannung nicht mehr konzentrationsabhängig und bleibt konstant. Das Mechanismus hinter diesem Effekt ist folgend: zuerst bleiben alle zudosierten Moleküle an der Wasseroberfläche und dadurch sinkt die Oberflächenspannung der Lösung. Ab dem CMC-Wert ist die Grenzfläche zwischen der Lösung und der Luft vollständig mit Tensidmolekülen bedeckt. Die neue zudosierte Emulgatormoleküle können die Oberflächenspannung nicht mehr beeinflussen und bilden die Mizellen in der Wasserphase.

In Abbildung 3.3.2 sind die bei den Messtemperaturen von 25 °C, 40 °C und 60 °C ermittelten Kurven und die daraus bestimmten CMC-Werte für SDBS dargestellt. Eine weitere Erhöhung der Temperatur verursachte eine bedeutsame Blasenbildung und eine bemerkbare Verdampfung des Wassers, was zur Verfälschung der Messergebnisse führte. Der CMC-Wert betrug bei 25 °C 1,72 mmol/L gegen den Literaturwert von 1,68 mmol/L^[43]. Diese geringe Abweichung kann durch die leichte Variation der Molmasse von SDBS verursacht werden.

Wie es zu sehen ist, führte die Temperaturerhöhung zur Erniedrigung der gesamten Oberflächenspannung der Lösung zu niedrigeren CMC-Werte des Emulgators.

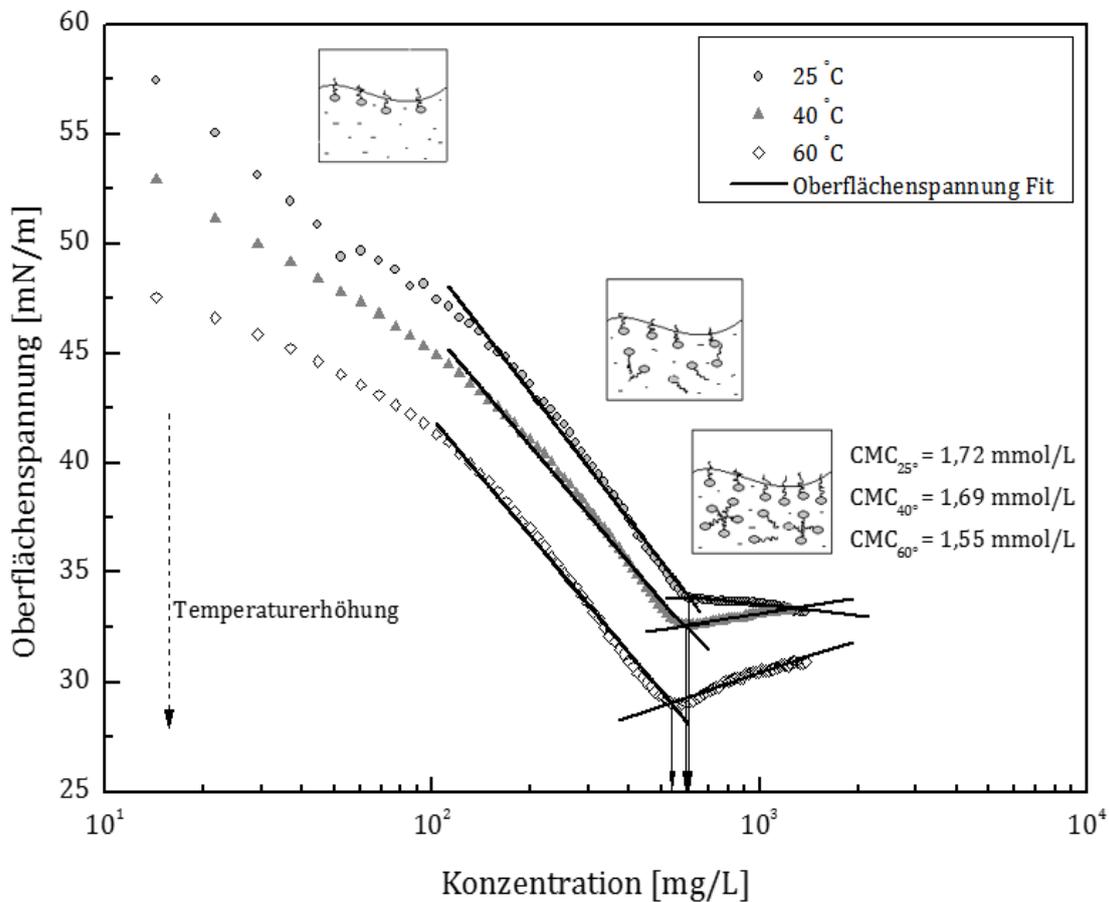


Abbildung 3.3.2 Oberflächenspannung der Emulgatorlösung in Abhängigkeit von der SDBS-Konzentration bei unterschiedlichen Temperaturen

Für die Bestimmung der Oberflächenspannung eines nichtionischen Tensids wurde die gleiche Vorgehensweise verwendet. Da die nichtionischen Tenside längere Zeit für die homogene Auflösung in Wasser brauchen, wurde die Rührzeit von 20 Sekunden auf 40 Sekunden erhöht.

Die ermittelten Daten weisen dieselbe Tendenz auf (Abbildung 3.3.3). Mit steigender Temperatur werden sowohl die gesamte Oberflächenspannung der Lösung als auch die CMC-Werte verringert – von 0,090 mmol/L bei 25 °C bis 0,075 mmol/L bei 60 °C. Allgemein sind die Werte der Oberflächenspannung für nichtionische Tenside höher im Vergleich zu den ionischen. Die Oberflächenspannung der SDBS-Lösung nach dem

Erreichen der CMC lag unter 35 mN/m, wobei bei Pluronic PE 10500 der Wert sogar bei 60 °C nicht erreicht wurde.

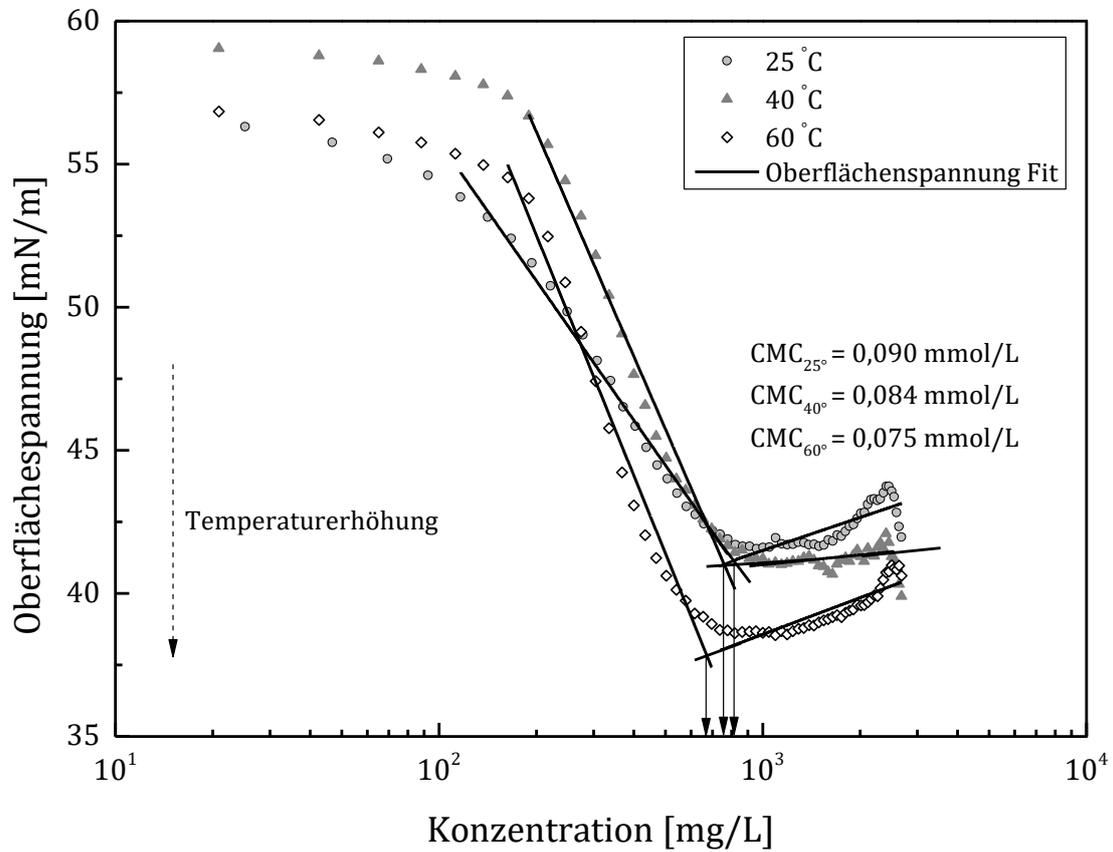


Abbildung 3.3.3 Oberflächenspannung der Emulgatorlösung in Abhängigkeit von der Pluronic-PE-10500-Konzentration bei unterschiedlichen Temperaturen

In Tabelle 3.3-1 sind die CMC-Werte für die untersuchten Emulgatoren zusammengefasst.

Temperatur [°C]	SDBS [mmol/L]	Pluronic PE 10500 [mmol/L]
25	1,720	0,090
40	1,692	0,084
60	1,553	0,075

Trotz der höheren Temperaturstabilität von Pluronic PE 10500 (siehe Kapitel 3.1.1) ist die Oberflächenspannung und somit die Grenzflächenspannung zwischen den Polymerpartikeln und Wasser nicht ausreichend, um die Emulsionpolymerisation durchführen zu können. Aufgrund dessen wurde für die in Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Hochtemperatur-Polymerisationsreaktionen SDBS verwendet.

3.3.2 Temperaturstabilität der Emulgatoren

Alle Emulgatoren sind zur Mizellenbildung innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs fähig. Die untere Temperaturgrenze der Mizellenbildung, oder der KRAFFT-Punkt^[44], liegt für die ionischen Tenside bei ca. 10 °C bis 20 °C. Unterhalb des KRAFFT-Punkts verhält sich das Tensid wie ein schwerlöslicher Feststoff und kann keine Assoziate bilden. Die obere Temperaturgrenze der nichtionischen Tenside ist der Trübungspunkt. Bei dieser Temperatur wird die Tensidlösung trüb. Der Trübungspunkt ist von Konzentrations- und HLB-Werten abhängig.

Die meisten der verwendeten nichtionischen Emulgatoren haben ihren Trübungspunkt unterhalb von 100 °C. Da die geplanten Reaktionen bei deutlich höheren Temperaturen durchgeführt werden sollen, wurden zwei Emulgatoren von BASF mit dem spezifikationsgegebenen Trübungspunkt höher als 99 °C ausgewählt: Pluronic PE 10500^[45] und Pluriol E 9000^[45,46]. Um den Trübungspunkt optisch beobachten zu können, wurden kleine Flaschen aus Glas als Untersuchungsgefäße ausgewählt. Die transparenten Schraubgewindeflaschen wurden mit 2 mL je 1 % Lösung dieser Emulgatoren gefüllt und in das temperierte Ölbad platziert. Dabei wurde die Temperatur im Ölbad und die Temperatur in der Lösung jeweils mittels einer Temperatursonde überwacht. Zuerst wurden die Lösungen auf bis zu 90 °C gebracht und dann schrittweise weiter aufgeheizt. Solange keine Trübung zu beobachten war, wurden die Lösungen weiter aufgeheizt. Die maximale Temperatur aufgrund des zulässigen Drucks der Schraubgewindeflaschen von 5 bar betrug 150 °C (der Druck entspricht dem Wasserdampfdruck bei 150 °C).

Die erhaltenen Trübungstemperaturen sowie Strukturformeln der zu untersuchenden Tenside sind in Tabelle 3.3-2 dargestellt.

Tabelle 3.3-2 Parameter der untersuchten Emulgatoren		
Emulgator	Strukturformel	Trübungspunkt [°C]
Pluriol E 9000*	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	<110
Pluronic PE 10500*	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x(\text{CHCH}_2\text{O})_y(\text{CH}_2\text{CHO})_z\text{H} \end{array}$	>150

* Der Polymerisationsgrad von PEG entspricht der mittleren Molmasse, in diesem Fall 9000 g/mol. Bei dem Pluronic PE 10500 ist die Polypropylengruppe von PEG umkreist. Der Polypropylenanteil beträgt 3250 g/mol und die mittlere Molmasse 6500 g/mol.

Pluriol E 9000 zeigte Trübungspunkt zwischen 100 °C und 110 °C, während Pluronic PE 10500 blieb transparent bis zu 150 °C.

Ionische Tenside besitzen keinen Trübungspunkt, jedoch zerfallen Mizellen ionischer Tenside bei höheren Temperaturen in kleinere Assoziate, die Dimere und Trimere. Solche Assoziate können nicht die Monomere und Polymerpartikel ausreichend stabilisieren und die Emulsionpolymerisation gewährleisten. Für die konventionellen ionischen Emulgatoren liegen diese Temperaturen im Bereich von ca. 115 °C bis zu 230 °C.

Der Mizellenzerfall ergibt keine optische Änderungen und dadurch erschwert die Eigenschaftenänderung Beurteilung. Es kann aber nicht davon ausgegangen werden, dass die Eigenschaften des verwendeten Emulgators SDBS bei Aufheizen bis 150 °C nicht geändert wurden. Es wurde bei der durchgeführten Reaktionen durch erhöhte Belagsbildung bestätigt. SDBS zeigte keine Temperaturinstabilität mit der möglichen Koagulation der Polymerpartikel als Folge bis zur Temperatur von 110 °C. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur bis zu 130 °C ergab eine Belagsbildung an den Reaktorwänden sowie an den eingetauchten Elementen (Abbildung 3.3.4).

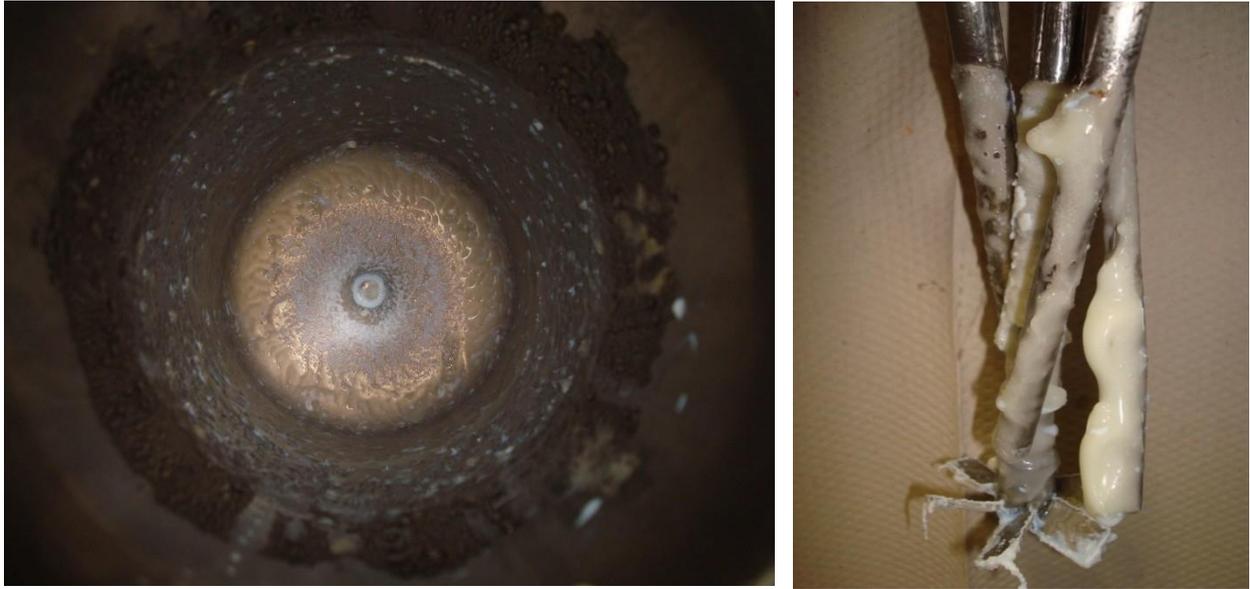


Abbildung 3.3.4 Belagsbildung bei der Reaktion mit einer Temperatur von 130 °C

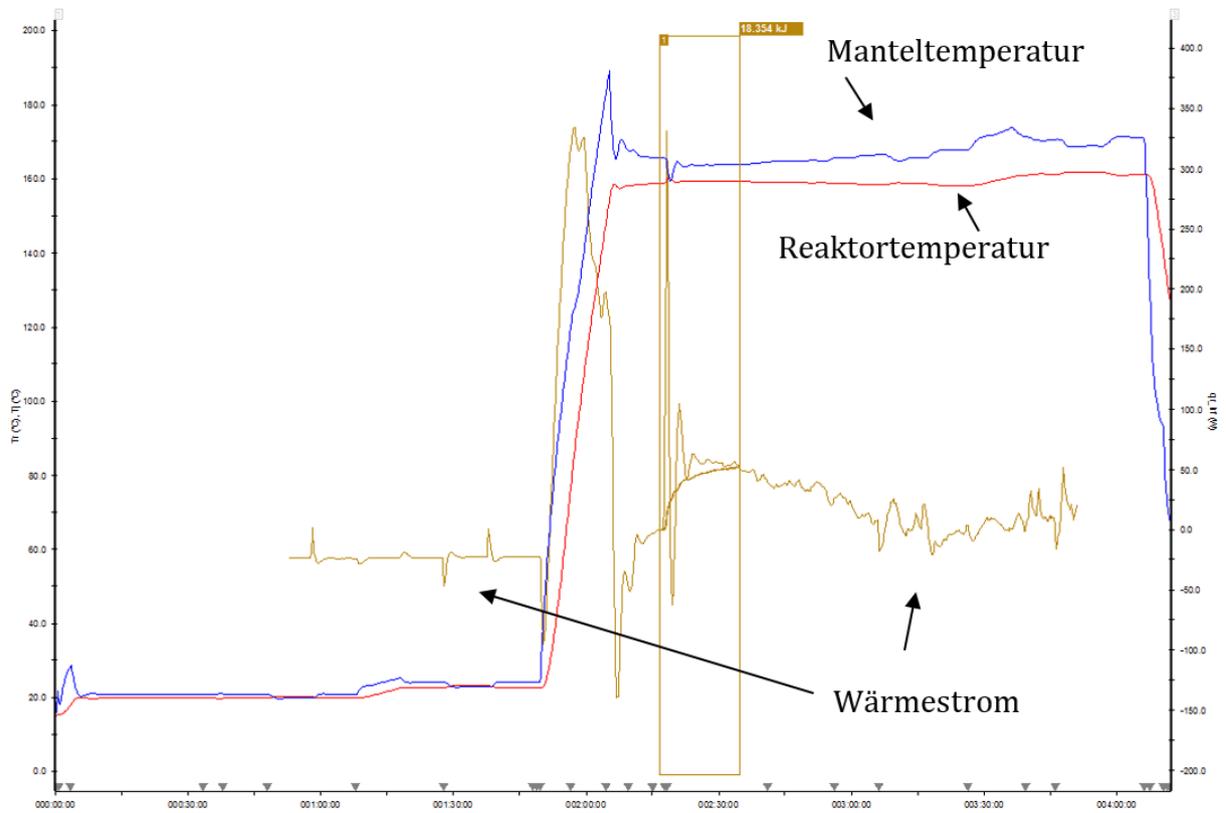


Abbildung 3.3.5 RC1-Wärmedaten einer Reaktion mit Belagsbildung

Zusammen mit dem Verlust des Feststoffanteils in der kontinuierlichen Phase führte die Belagsbildung zur Fälschung der gemessenen Wärmedaten (siehe Abbildung 3.3.5). Aufgrund dessen wurde die Reaktionskinetik oberhalb von 130 °C nicht ermittelt und der Fokus der Untersuchungen wurde auf Monomer- und Polymereigenschaften oberhalb 130 °C gesetzt.

4 Hochtemperatur-Emulsionscopolymerisation: Ergebnisse und Diskussion

4.1 Kinetische Aspekte der Copolymerisation bei steigender Temperatur

4.1.1 *Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur und dem Monomerverhältnis*

Laut Arrhenius-Gesetz ist die Geschwindigkeitskonstante exponentiell von der Temperatur abhängig (siehe Gl. 2.2-1), und steigende Temperatur beschleunigt die Reaktion. Nichtsdestotrotz ist eine unendliche Geschwindigkeitszunahme unmöglich. Prozesse, die bei der Polymerisation ablaufen, sind kompliziert und noch nicht völlig verstanden sowie untersucht. Unter anderem können Monomere selbst auch das Verhältnis der Polymerisationsrate beeinflussen.

Eine klassische Polymerisationskurve (Abbildung 2.1.2) wurde unter Mangels an experimentellen Daten erstellt und aufgrund dessen wurde Intervall II einfach linear geplottet. GARDON^[47] hat dieses Problem aufgezeigt und festgestellt, dass das Intervall II der Umsatz-Zeit-Kurve einen nichtlinearen Verlauf haben soll. Im Vergleich zu üblicherweise benutzten Methoden für die Umstaztbestimmung, wie GC, Gravimetrie oder Dilatometrie, hat Kalorimetrie einen wesentlichen Vorteil – eine Wärmedatenermittlung mit kürzerem Zeitabstand ohne wesentlichen Datenverlust.

In Abbildung 4.1.1 werden die durch Wärmeströme ermittelte freigesetzte Energiemenge während der Polymerisation sowie die damit berechnete Umsatz-Zeit-Kurve für die Reaktionen mit verschiedenen Temperaturen, aber gleicher Styrolkonzentration von 80 Mol.-% dargestellt. Wie zu sehen ist, erhöht eine Steigerung der Temperatur das Wärmestrommaximum, zugleich beschleunigt sie die Reaktion, wie es zu erwarten war. Während bei 70 °C drei Intervalle voneinander unterschieden werden können, sind bei 110 °C nur zwei Prozessphasen zu sehen: abrupter Anstieg und danach eine schnelle Absenkung des Wärmestroms.

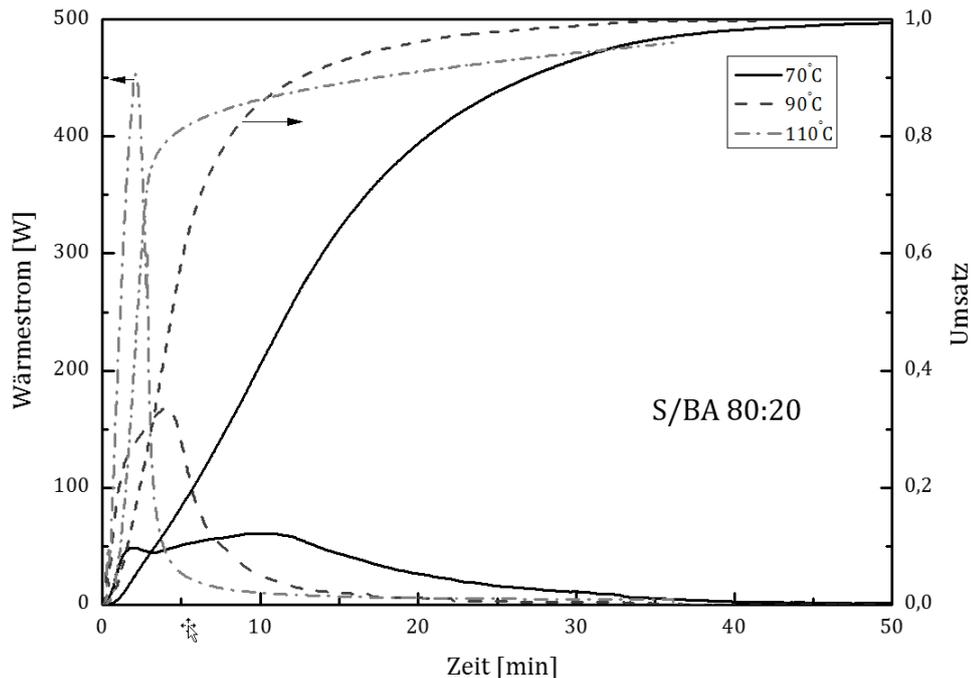


Abbildung 4.1.1 Vergleich der Wärmeströme und der daraus ermittelten Umsätze, abhängig von der Temperatur für die Reaktionen bei einem Styrolanteil von 80 Mol.-%

HARADA^[48] hat die Polymerisation von Styrol untersucht und festgestellt, dass für den Reaktionsablauf bezeichnend ist, dass der Anfang von Intervall I bei einem Umsatz von ca. 15 % und der Anfang von Intervall II bei ca. 43 % startet. Für die Bestimmung der Intervallanfänge bei der Copolymerisation von Styrol-Butylacrylat in Abhängigkeit von der Temperatur wurden die Geschwindigkeiten in Abhängigkeit vom thermischen Umsatz aufgetragen (Abbildung 4.1.2). Der Anfang von Intervall I ist besonders schwer bei 110 °C zu bestimmen, wo keine Übergangsphase zu sehen ist. Bei niedrigeren Temperaturen liegt der Anfang von Intervall I unter 10 %, was mit den theoretischen Vorstellungen übereinstimmt. Eine steigende Temperatur führt zur Beschleunigung aller Prozesse und zur Überlappung der Polymerisationsphasen.

Das Ende des kinetischen Intervalls II bzw. der Anfang von Intervall III ist mit dem Maximum der Geschwindigkeitskurve gekennzeichnet. Reaktionen mit einem Styrolanteil von 80 Mol.-% weisen die gleiche Tendenz auf, wie HARADA^[48] es für eine Styrolpolymerisation beschrieben hat. Das experimentell ermittelte Geschwindigkeitsmaximum liegt für alle drei Reaktionstemperaturen im Umsatzbereich von ca. 41 % bis 45 %.

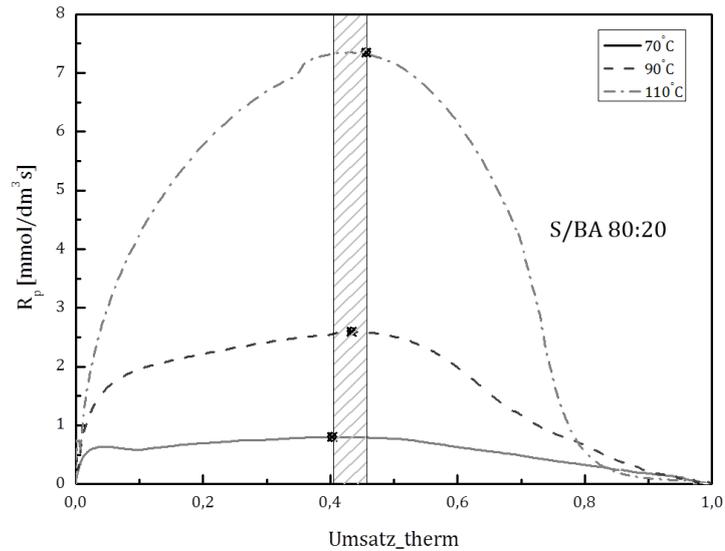


Abbildung 4.1.2 Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten, abhängig von der Temperatur für die Reaktionen mit einer Styrolkonzentration von 80 Mol.-%

Eine Verringerung des Styrolanteils bis zu 50 Mol.-% zeigt fast den gleichen Trend bei den Reaktionsgeschwindigkeiten (Abbildung 4.1.3)

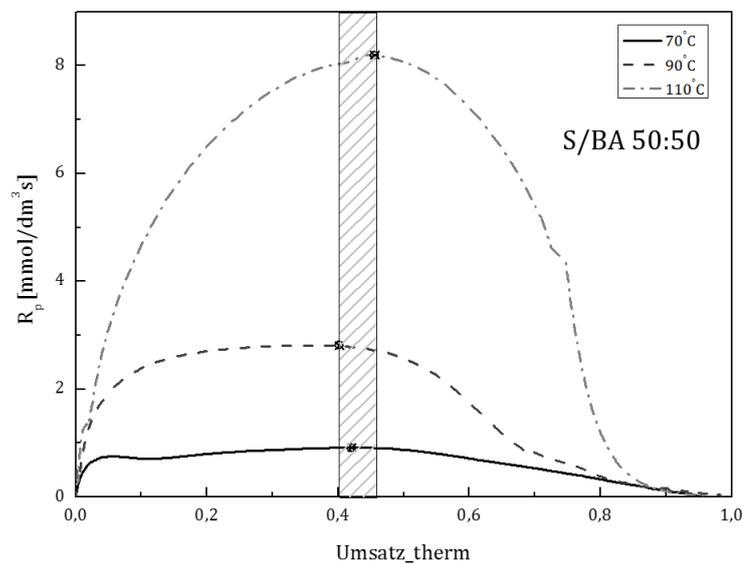


Abbildung 4.1.3 Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten, abhängig von der Temperatur für die Reaktionen mit einer Styrolkonzentration von 50 Mol.-%

Das Intervall I liegt unter 10 % Umsatz bei 70 °C und 90 °C und ist nicht unterscheidbar bei 110 °C. Der Anfang des Intervalls III befindet sich im Umsatzbereich von etwa 40 % bis 46 %, die Temperatursteigerung verschiebt das Geschwindigkeitsmaximum leicht in Richtung der höheren Umsätze.

Reaktionen mit einem Styrolanteil von 20 Mol.-% weisen ähnliche Ergebnisse auf (Abbildung 4.1.4). Abhängig von der Reaktionstemperatur liegen die Geschwindigkeitspeaks in einem Umsatzbereich von 41 % bis 53 %.

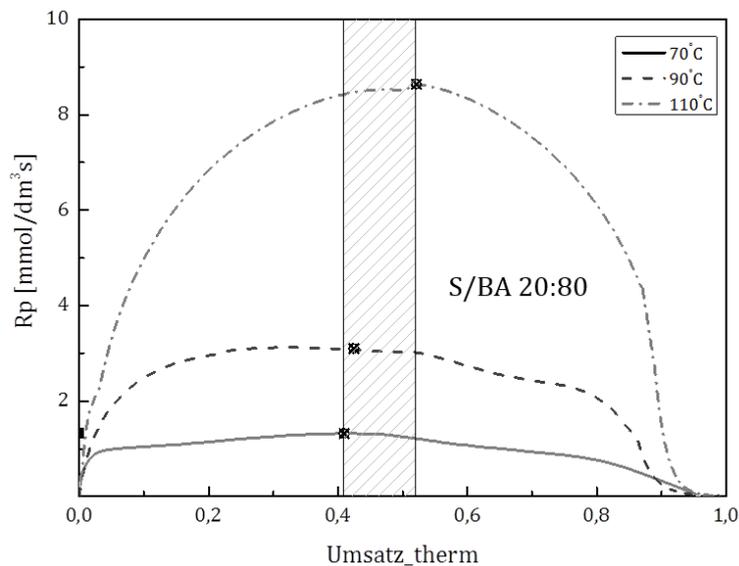


Abbildung 4.1.4 Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten, abhängig von der Temperatur für die Reaktionen mit einer Styrolkonzentration von 20 Mol.-%

Zusammen mit der Temperatur kann das Monomerverhältnis zu einem möglichen Einflussparameter auf die Reaktionsgeschwindigkeit werden. VAN DOREMAELE^[49] hat die Batch-Polymerisation von Styrol und Acrylaten untersucht und einen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit durch Letztere festgestellt. Dem *Penultimate-Unit-Effect*-Modell zufolge ist die mittlere Kettenwachstumskonstante k_p nicht nur vom Monomerverhältnis in der Monomerphase abhängig, sondern auch von der Copolymerzusammensetzung zu jedem Zeitpunkt^[50]. VAN DOREMAELE^[49] hat im Fall von Styrol-BA-Copolymerisation bei 50 °C eine Drift bei Zeit-Umsatz-Kurven beobachtet, wobei die Reaktion umso schneller verlief, je höher der BA-Anteil in der

Reaktionsmischung war. Laut VAN DOREMAELE^[49] kann es durch den *Penultimate-Unit-Effect* erklärt werden, dass sich die Styrolmoleküle bevorzugter zur Polymerkette mit dem Styrol in vorletzter Position addieren als die BA-Moleküle. Somit wird zuerst Styrol aufgebraucht, und mit dem Anfang der BA-Homopolymerisation steigt die Geschwindigkeit an. Dieser Effekt erklärt keine rapide Absenkung der Reaktionsgeschwindigkeit und Bildung von kleineren Schultern in der Monomerverarmungsperiode.

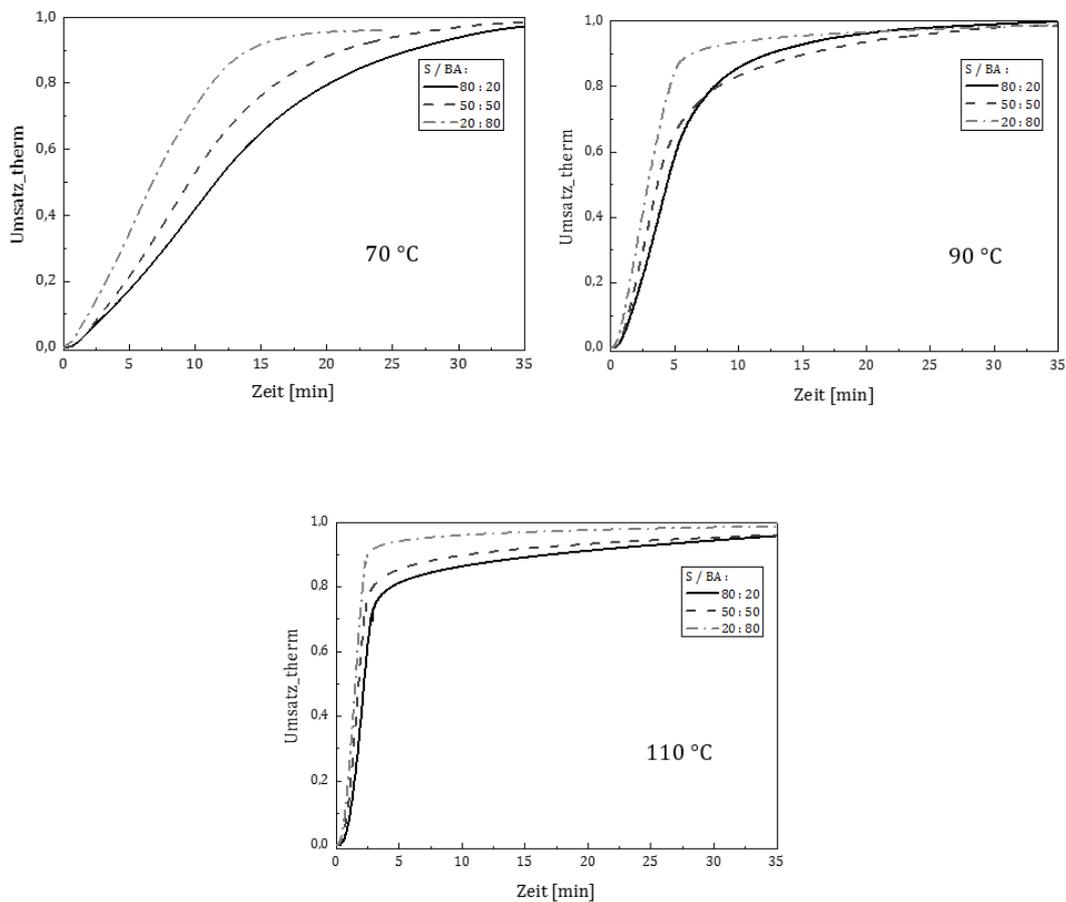


Abbildung 4.1.5 Vergleich der Zeit-Umsatz-Kurven bei 70 °C (oben links), 90 °C (oben rechts) und 110 °C (unten) mit verschiedenen Monomerverhältnissen

Ein Vergleich der Zeit-Umsatz-Kurven von Reaktionen, die bei 70 °C, 90 °C und 110 °C durchgeführt wurden, weist die Drift in der Geschwindigkeit deutlich auf (Abbildung 4.1.5). Der Umsatz der Reaktion mit 50 % BA steigt rapider als der mit 20 % an. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur verschärft diesen Unterschied. Bei 90 °C und 110 °C führt eine Erhöhung der BA-Konzentration in der Reaktionsmasse zum steileren Aufstieg der Zeit-Umsatz-Kurve. Die Untersuchung der Copolymerzusammensetzung belegt die Vermutung von van Doremaele, dass je kleiner der Styrolanteil in der Monomermischung ist, dieser umso mehr in ersten Phasen zur Polymerkette addiert wird (Kap. 4.2.1).

Die Geschwindigkeit-Umsatz-Kurven der Reaktionen mit verschiedenen Monomerverhältnissen sind in Abbildung 4.1.6 dargestellt.

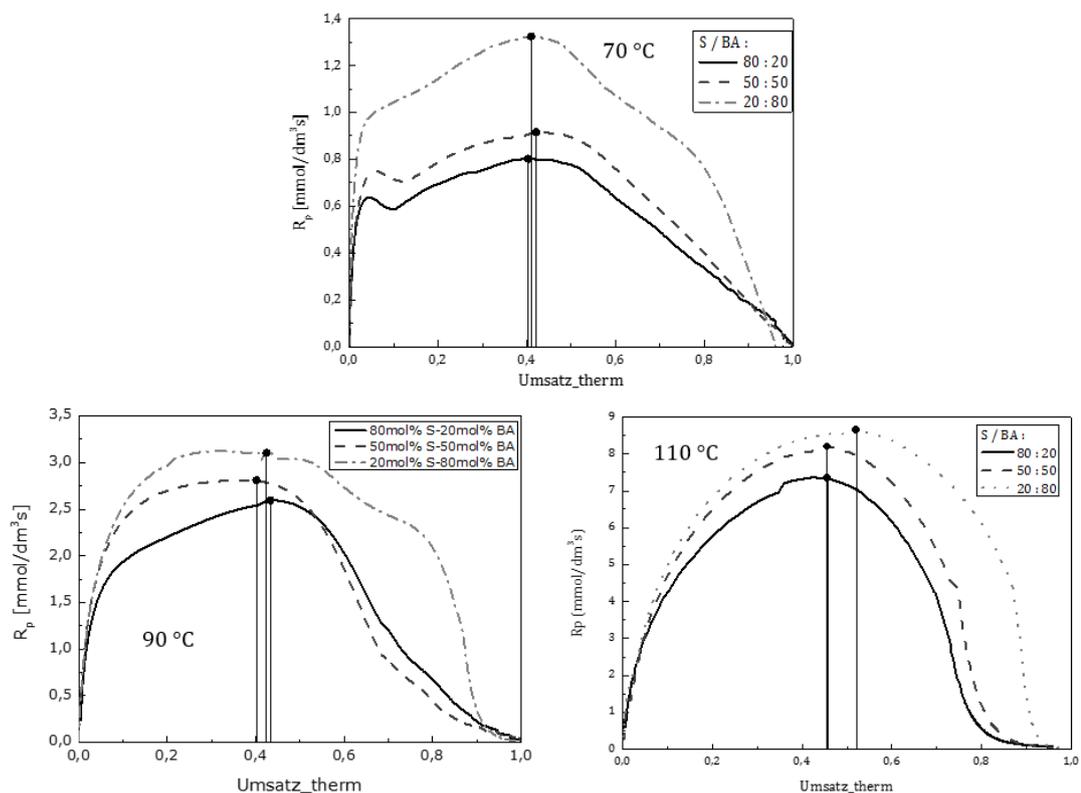


Abbildung 4.1.6 Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit-Umsatz-Kurven bei 70 °C (oben), 90 °C (unten links) und 110 °C (unten rechts) mit verschiedenen Monomerverhältnissen

Eine Erhöhung der BA-Konzentration beschleunigt genauso wie eine Temperaturerhöhung die Reaktion. Hierbei wird die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit von der Anfangstemperatur nicht beeinflusst. Das Geschwindigkeitmaximum bzw. der Anfang der Monomerverarmungsperiode liegt dabei auch im Umsatzbereich von 40 % bis 53 %, abhängig von der Reaktionstemperatur. Genauso wie beim Temperatureinfluss auf das Geschwindigkeitsmaximum konnte kein Zusammenhang zwischen dem Umsatzwert und dem Monomerverhältnis festgestellt werden. Um einen Gesamtüberblick zu geben, sind die maximalen Geschwindigkeitswerte mit entsprechenden Umsätzen, abhängig von der Anfangstemperatur und dem Monomerverhältnis, in Tabelle 4.1-1 veranschaulicht.

Tabelle 4.1-1 Maximale Geschwindigkeitswerte R_{pmax} [$mmol L^{-1} s^{-1}$] und entsprechende Umsätze in Abhängigkeit von den Monomerverhältnissen sowie Starttemperaturen

Temperatur [°C]	Molverhältnis S/BA					
	80/20		50/50		20/80	
	R_{pmax}	Umsatz	R_{pmax}	Umsatz	R_{pmax}	Umsatz
70	0,80	0,40	0,91	0,42	1,33	0,41
90	2,59	0,43	2,81	0,40	3,12	0,42
110	7,34	0,46	8,19	0,46	8,64	0,53

Eine weitere Temperaturerhöhung schließt die ungewünschte Nebenreaktionen an. Von diesen können Depolymerisation oder Ceiling-Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Deswegen sollen Reaktionen oberhalb von 110 °C mit Berücksichtigung dieser Nebenreaktionen betrachtet werden.

4.1.2 Molmassenverteilung und Partikelgröße

Einer der wichtigsten Parametern, die Latex Eigenschaften beeinflussen, ist die Molmasse des Copolymeren. Um die Zusammenhang zwischen die Reaktionstemperaturen und Polymereigenschaften festzustellen, wurden die Molmassenverteilungen der hergestellten Copolymeren untersucht. Verläufe des Gewichts- und Zahlenmittels der Molmassenverteilung in Abhängigkeit vom Monomerumsatz für drei untersuchte Monomerzusammensetzungen zeigen Abbildung 4.1.7 und Abbildung 4.1.8.

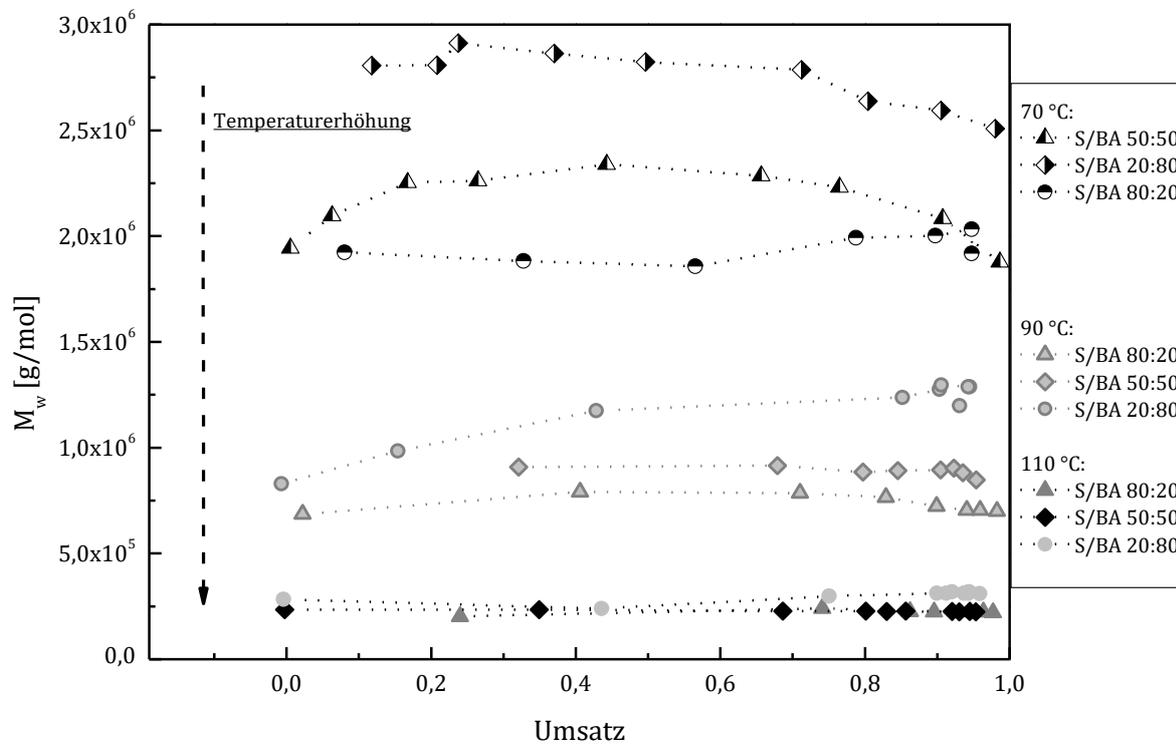


Abbildung 4.1.7 Mittlere Molekularmassen (M_w) in Abhängigkeit von der Monomerzusammensetzung bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen

Wie zu erwarten war, nimmt die Molekularmasse mit steigender Temperatur, unabhängig von der Monomerzusammensetzung, aufgrund der Erhöhung von Abbruchreaktionen bei allen drei Zusammensetzungen ab, wobei die Copolymere mit höherem BA-Anteil aufgrund einer niedrigen Auftrittswahrscheinlichkeit von Kettenabbruchreaktionen größere Molekularmolmassen lieferten.

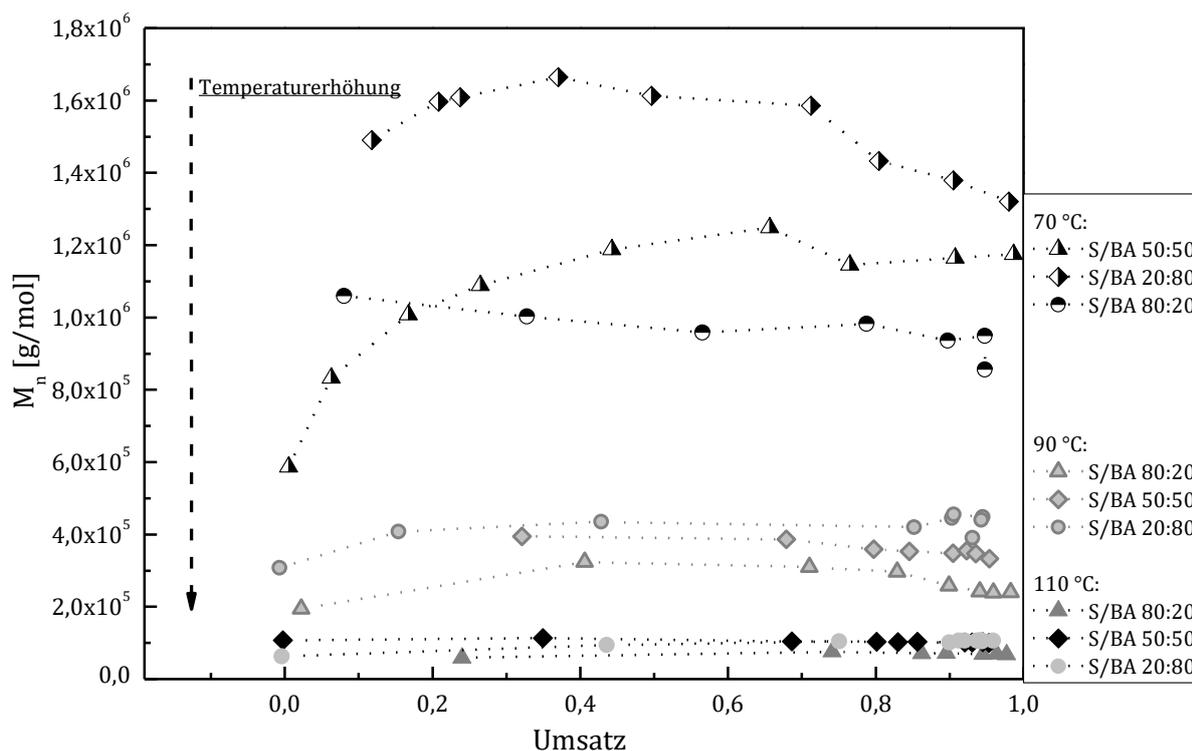


Abbildung 4.1.8 Mittlere Molekularmassen (M_n) in Abhängigkeit von der Monomerzusammensetzung bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen

Die Partikelgröße nimmt genauso wie die Molekularmasse in Abhängigkeit von der Temperatur ab. Die Partikelgröße bei vollem Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur und Comonomerzusammensetzung ist in Tabelle 4.1-2 dargestellt.

Tabelle 4.1-2 Partikelgröße (Z_{ave}) in nm bei vollem Umsatz in Abhängigkeit von Temperatur und Monomerzusammensetzung

Reaktionstemperatur [°C]	Molverhältnis S/BA		
	80/20	50/50	20/80
70	70,25	66,83	56,81
90	43,11	42,87	40,64
110	37,06	34,19	34,38

Eine steigende Temperatur verändert den Reaktionsmechanismus. Außer chemisch initiiertes Polymerisation schließt sich thermisch initiierte Styrolselbstpolymerisation an, hierbei erfolgen zwei unterschiedliche Polymerisationsarten: Monomertropfen und die wässrige Phase. Reaktionen in den Monomertropfen verlaufen nach dem Massenpolymerisationsmechanismus und sind von der Reaktivität der Monomere

abhängig, während Reaktionen in der kontinuierlichen Phase von der *Ceiling-Temperatur* kontrolliert werden. Diese zwei Mechanismen führen zur Bildung unterschiedlicher Polymerketten und veranlassen höhere Uneinheitlichkeit der Copolymere. Es werden dazu noch für Acrylat spezifische Reaktionen wie β -Scission (siehe Kap. 4.3.2) angeschlossen, die die Molmassenverteilung durch Bildung von Makromolekülen beeinflussen.

Als Resultat dieser temperaturbedingten Prozesse steigt die Polydispersität von ca. 1,7 bei den Reaktionen mit niedrigster Temperatur von 70 °C bis 3 für die bei 110 °C hergestellten Copolymeren (Abbildung 4.1.9).

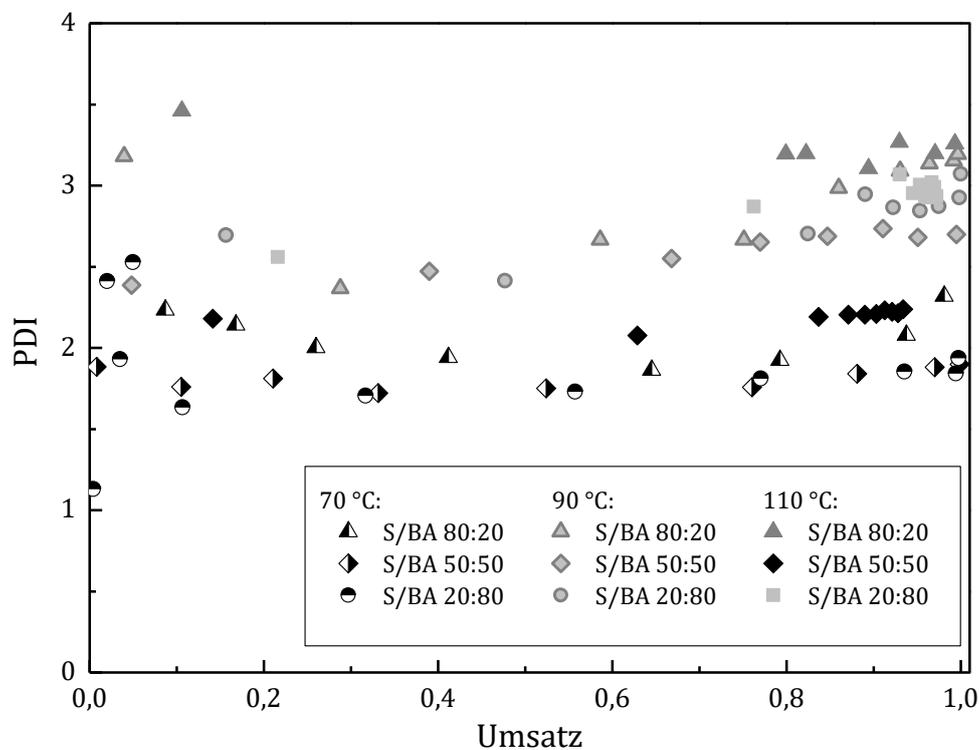


Abbildung 4.1.9 Polydispersitätsindizes in Abhängigkeit von der Monomerzusammensetzung bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen

Wie aus den Ergebnissen folgt, können einige wichtige Polymereigenschaften wie zum Beispiel Schmelz- und Glasübergangstemperatur nicht nur durch Zusammensetzungsvariationen, sondern auch durch Temperaturvariationen erreicht werden.

4.1.3 Ceiling-Temperatur und Polymerisationsmechanismusänderung

Die Möglichkeit einer chemischen Reaktion ist durch die Änderung der Gibbs-Energie geregelt:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 4.1-1$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln k_g \quad 4.1-2$$

k_g ist die Gleichgewichtskonstante und kann im Falle einer Polymerisationsreaktion, die reversibel ist, als Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Kettenwachstum (k_p) und Abbau (k_d) dargestellt werden:



$$k_g = \frac{k_p}{k_d} \quad 4.1-4$$

Die Aktivierungsenergie einer Rückreaktion ist höher als die der Wachstumsreaktion und kann bei niedrigen Temperaturen vernachlässigt werden. Indessen verursacht die Steigerung der Reaktionstemperatur den Anstieg der Depolymerisationsreaktionen.

Dadurch, dass beim Erreichen des Gleichgewichts $\Delta G = 0$ ist, kann die freie Standardenthalpie ΔG^0 als Funktion der Monomerkonzentration ($[M]_g$) geschrieben werden^[51]:

$$\Delta G^0 = RT \ln [M]_g \quad 4.1-5$$

$$\Delta H^0 - T\Delta S^0 = RT \ln [M]_g \quad 4.1-6$$

Aus den Gleichungen 4.1-5, 4.1-6 folgt, dass jeder Monomerkonzentration eine Temperatur entspricht, bei der sich Hin- und Rückreaktion im Gleichgewicht befinden. Diese Temperatur wird als Ceiling-Temperatur bezeichnet:

$$T_c = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ + R \ln[M]_g} \quad 4.1-7$$

Die Ceiling-Temperatur ist nicht ein konstanter Wert für jedes Monomer, sondern abhängig von mehreren Faktoren wie Lösungsmittel, Monomerkonzentration, Druck, Polymerkonzentration.^[51]

Die Ceiling-Temperatur des Styrols ist etwas niedriger als die von Akrylaten und beträgt in Masse 310 °C^[52], jedoch wird bereits ab 200 °C die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Depolymerisation beeinträchtigt^[53,54]. Im Fall einer Emulsionspolymerisation ist die Senkung der Ceiling-Temperatur aufgrund einer geringeren Löslichkeit von Styrol im Wasser zu erwarten. KATZER^[54] hat die Homopolymerisation von Styrol in wässriger Phase modelliert; es ergab sich, dass ab 80 °C die Reaktionsgeschwindigkeit in wässriger Phase sinkt (Abbildung 4.1.10) und ab 120 °C keine Reaktionen mehr verlaufen sollen.

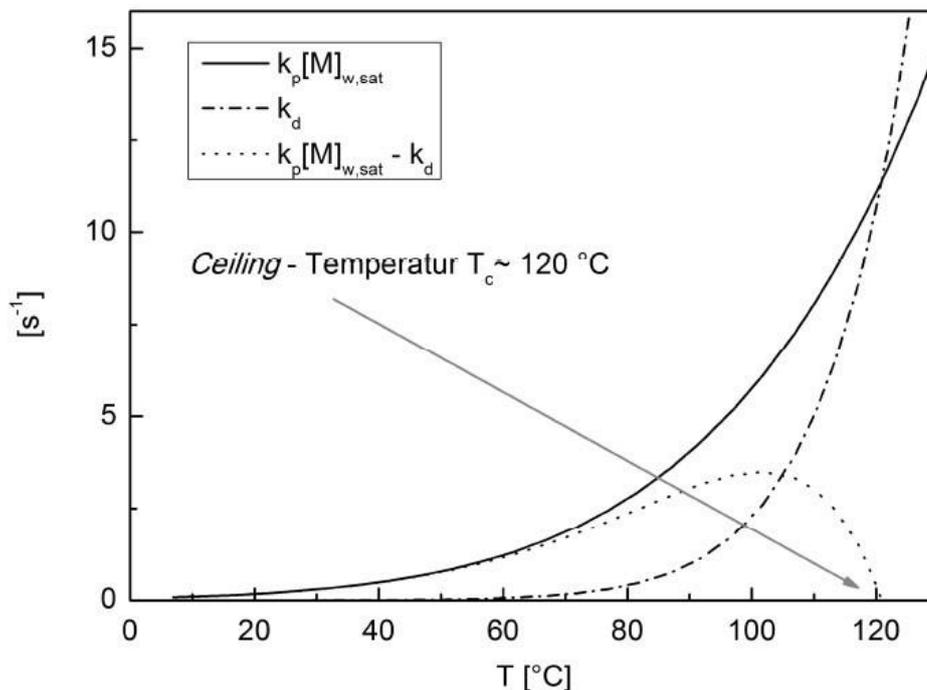


Abbildung 4.1.10 Abhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur (mit Styrol gesättigte, wässrige Lösung)^[54]

Da die Ceiling-Temperatur in der Emulsionspolymerisation experimentell nicht ausreichend untersucht wurde, wurden die Reaktionen bei Temperaturen ab 130 °C ausführlicher betrachtet.

Bei 130 °C ist die gleiche Tendenz wie bei Reaktionen mit niedriger Reaktionstemperatur zu sehen: Die Zunahme des Butylacrylats beschleunigt die Reaktion (s. Kap. 4.1.1). Jedoch hat die erste Probe nach der Initiatorzugabe einen Umsatz von mehr als 40 % (Abbildung 4.1.11), was etwa viermal größer als bei vergleichbaren Reaktionen mit einer Temperatur von 110 °C ist. Da in diesem Temperaturbereich der Einfluss einer rein thermischen Polymerisation des Styrols von zunehmender Bedeutung ist, ist eine Senkung des Umsatzes in kontinuierlicher Phase wegen der Monomer-Diffusionsverhinderung zusammen mit dem Einfluss der Ceiling-Temperatur zu erwarten.

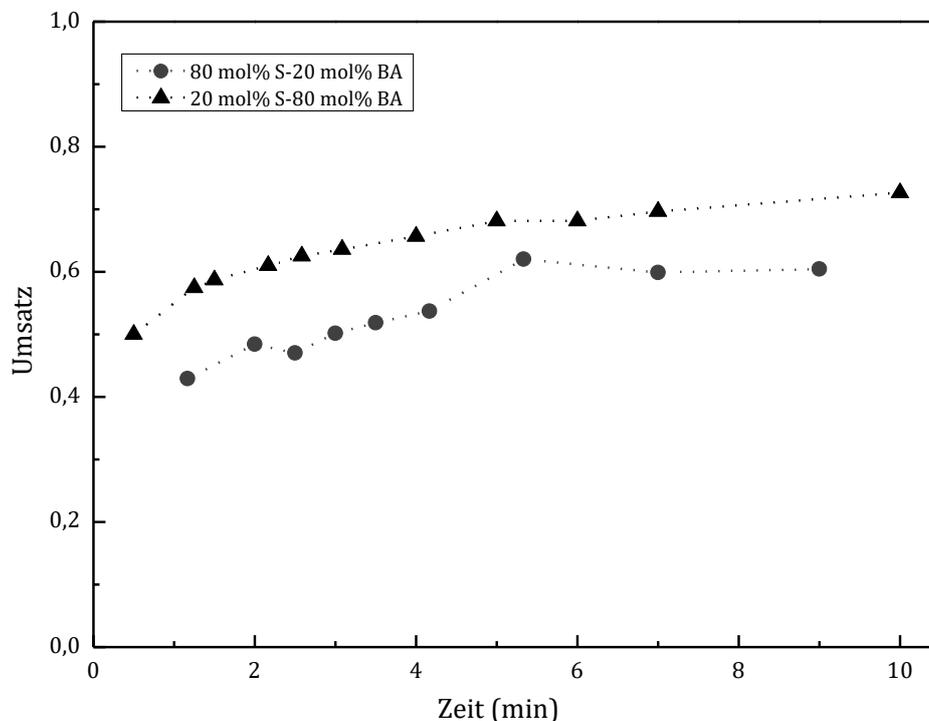


Abbildung 4.1.11 Umsatzkurve der bei 130 °C durchgeführten Reaktionen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und der anfänglichen Monomerzusammensetzung

Um den Anteil der thermisch initiierten Polymerisation zu beurteilen, wurden zwei Reaktionen mit gleichen Parametern durchgeführt. Bei einer Reaktion wurde nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur ein Initiator zugegeben und bei anderer wurde die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur einfach weiter gehalten.

Abbildung 4.1.12 zeigt die Umsatzverläufe der Reaktionen mit der Monomerzusammensetzung von 50/50 Mol.-% und der Anfangstemperatur von 130 °C. Der Null-Zeitpunkt bezeichnet das Erreichen der Reaktionstemperatur sowie die Zugabe des wasserlöslichen Initiators APS bei chemisch initiierten Reaktionen. Die erste Probe aus der mit APS initiierten Reaktion wurde nach 30 Sekunden genommen und hatte einen Umsatz von fast 50 %, obwohl die rein thermische Reaktion nach 5 min einen Umsatz von etwa 23 % zeigte. Das bedeutet, dass trotz der Anwesenheit selbstinitiierten Reaktionen die Polymerisation bei dieser Temperatur in wässriger Phase weiter führend ist, obwohl KATZER^[57] keine Polymerisation von Styrol in der kontinuierlichen Phase bei solchen Temperaturen erwartete.

Da es sich um Copolymerisation handelte, eine höhere BA-Löslichkeit in Wasser führt zur höheren Konzentration von Monomermolekülen in der kontinuierlichen Phase im Vergleich mit Homopolymerisation von Styrol. Die Addition von Monomereinheiten zu den wasserlöslichen Radikalen hydrophobiert aktive Spezies und ermöglicht ihnen den Eintritt in die Latexpartikel. Dadurch das Gleichgewicht zwischen Polymerisation- und Depolymerisationsreaktionen in der Wasserphase für Styrol Butylacrylat System wird in die Richtung der höheren Temperaturen im Vergleich zum Styrolhomopolymerisationsreaktionen verschoben.

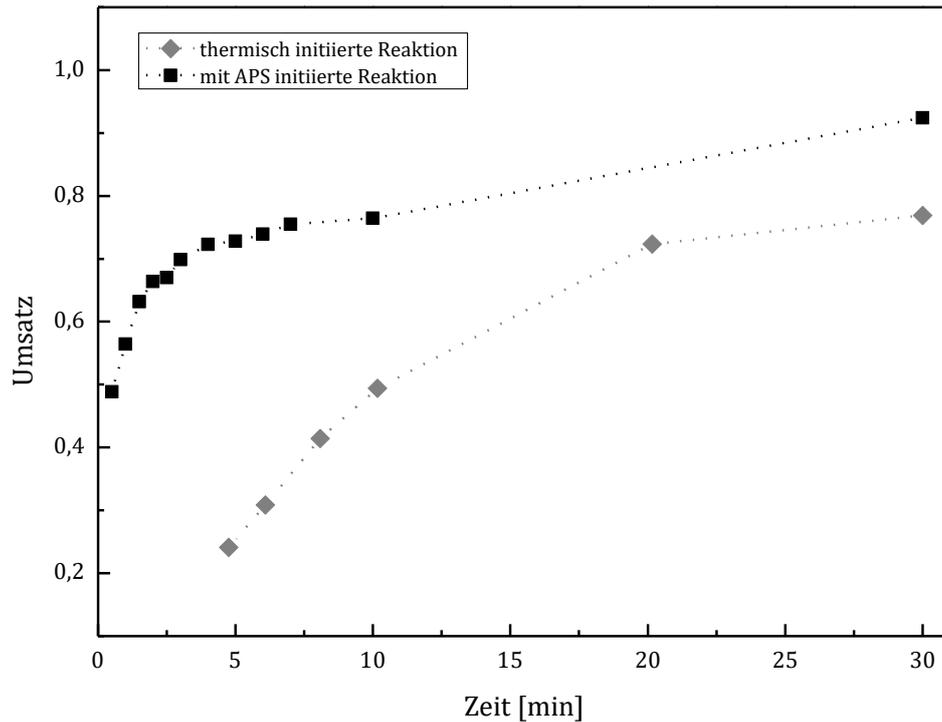


Abbildung 4.1.12 Vergleich einer rein thermisch und einer durch Zugabe von APS initiierten Reaktion bei 130 °C. Die Monomerzusammensetzung im Molanteil betrug 50/50 %

Bei den Reaktionen mit der Anfangstemperatur von 180 °C bringt die Zugabe des wasserlöslichen Initiators keine weitere Beschleunigung der Polymerisation. Die Umsatzkurven beider Reaktionen (mit und ohne Initiatorzugabe) stimmen fast miteinander überein (Abbildung 4.1.13). Das kann mit dem Erreichen der Ceiling-Temperatur von Monomeren in der wässrigen Phase und der Polymerisationsmechanismusänderung erklärt werden. Die Hydrophilie der Radikalmoleküle behindert den Radikaleintritt in die Partikel, und Aufgrund der Depolymerisationsreaktionen können die Radikalmoleküle nicht weiter hydrophobiert werden. KUNDE^[55] hat das experimentell bei einer kontinuierlichen Emulsionspolymerisation bestätigt, ab 200 °C wäre die Umsatzabnahme als unabhängig von der Initiatorkonzentration zu sehen. Interessant an dieser Stelle wäre ein Vergleich zur Copolymerisation von Styrol und Butylacrylat bei Temperaturen ab 200 °C, um den Einfluss von BA an der Depolymerisation zu bestimmen.

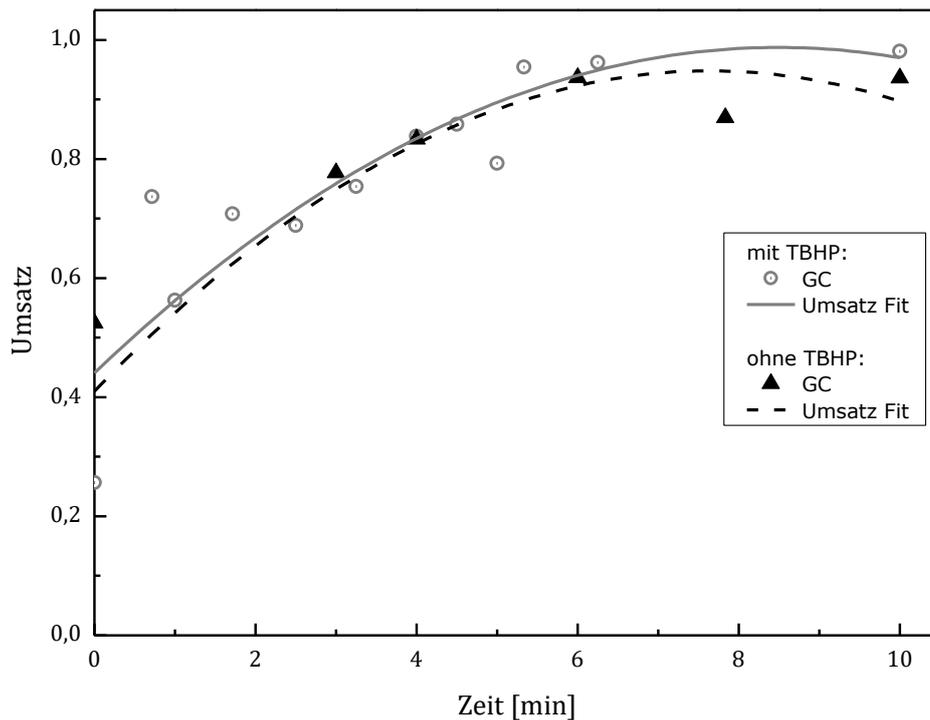


Abbildung 4.1.13 Vergleich einer rein thermisch initiierten und einer mit TBHP initiierten Reaktion bei 180 °C. Die Monomerzusammensetzung im Molanteil betrug 50/50 %

Trotz der Anwesenheit von Polymerisationsreaktionen in der wässrigen Phase bei Prozesstemperaturen höher als 110 °C sinkt die Copolymerisationsgeschwindigkeit mit der Temperatursteigerung. In Abbildung 4.1.14 werden die Umsatzkurven der chemisch gestarteten Copolymerisationen mit unterschiedlichen Monomerzusammensetzungen, die bei Temperaturen von 110 °C, 130 °C und 160 °C durchgeführt wurden, in Abhängigkeit von der Reaktionszeit verglichen. Für die Reaktionen mit der Styrolkonzentration im Molanteil von weniger als 80 % ist eine klare Tendenz verfolgbar: Eine Erhöhung der Temperatur führt zum Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei der Styrolkonzentration von 80 % sinkt die Geschwindigkeit der Reaktionen mit einer Anfangstemperatur von mehr als 120 °C verglichen mit der bei 110 °C. Hierbei läuft eine Copolymerisation bei 160 °C geringfügig schneller als die bei 130 °C ab. Dieser Unterschied kann aufgrund der höheren Präsenz von Styrolradikalen, deren Bildung mit der Temperatursteigerung vermehrt wird, und der Beschleunigungseffekte durch den erhöhte Radikalanteil entsprechend erklärt werden.

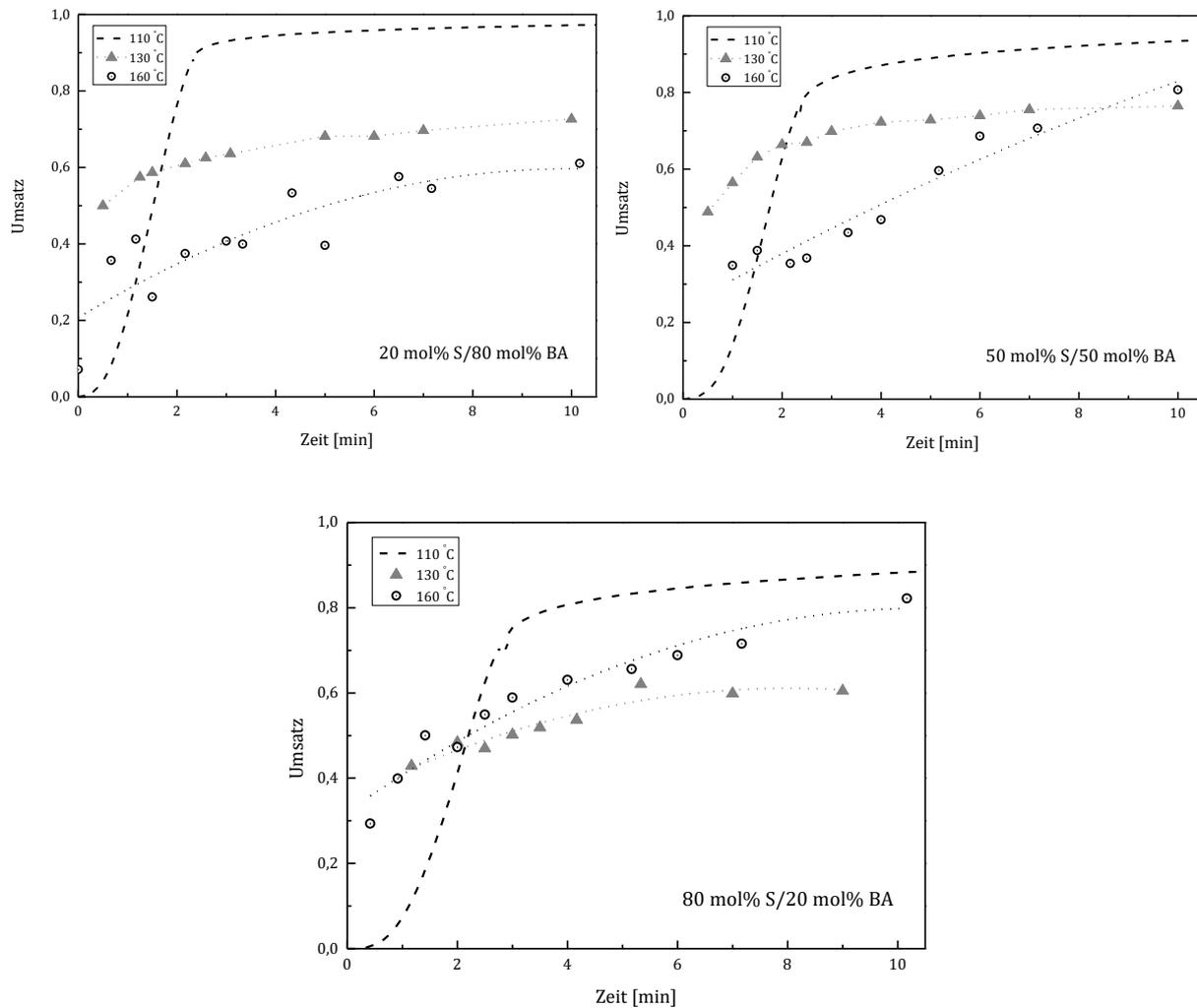


Abbildung 4.1.14 Umsatzkurve der durchgeführten Reaktionen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und der anfänglichen Monomerzusammensetzung

Ausgehend von ermittelten Daten kann festgestellt werden, dass im Falle einer Emulsionscopolymerisation von Styrol und Butylacrylat ab 130 °C die Reaktionsgeschwindigkeit durch das Erreichen der Ceiling-Temperatur beeinträchtigt wird und eine weitere Temperatursteigerung keinen Beschleunigungseffekt hat. Einige Beschleunigungseffekte können durch die Erhöhung der Styrolkonzentration gewonnen werden, aber im Vergleich mit niedrigeren Temperaturen sind diese insignifikant und die Reaktionen verlaufen langsamer als die bei 110 °C. Bei der Temperatur von 180 °C wurden keine Reaktionen in wässriger Phase nach der Initiatorzugabe beobachtet. Diese Temperatur kann in diesem Fall als Ceiling-Temperatur für das untersuchte System bezeichnet werden.

4.2 Reaktivität der Monomere

4.2.1 Copolymerisationsverhalten der Monomere

Styrol und Butylacrylat haben unterschiedliche Reaktivitäten. Wie aus der Literatur bekannt ist, polymerisiert Styrol schneller als Butylacrylat, unabhängig von dem Polymerisationsverfahren^[56,57].

Ein üblicher Umsatzverlauf der Copolymerisation von Styrol und Butylacrylat in einem Batch-Reaktor ist für einen automatisierten Prozess mit einer Reaktionstemperatur von 55 °C in Abbildung 4.2.1 dargestellt^[58]. Die Polymerisation wurde nach folgender Rezeptur durchgeführt (alle Angaben sind in Massenanteil bezogen auf die Gesamtrezeptur dargestellt): Wasser 85 %, Styrol 3,6 %, Butylacrylat 11 %, SDS 0,22 %, SBC 0,01 %, DDM 0,15 %.

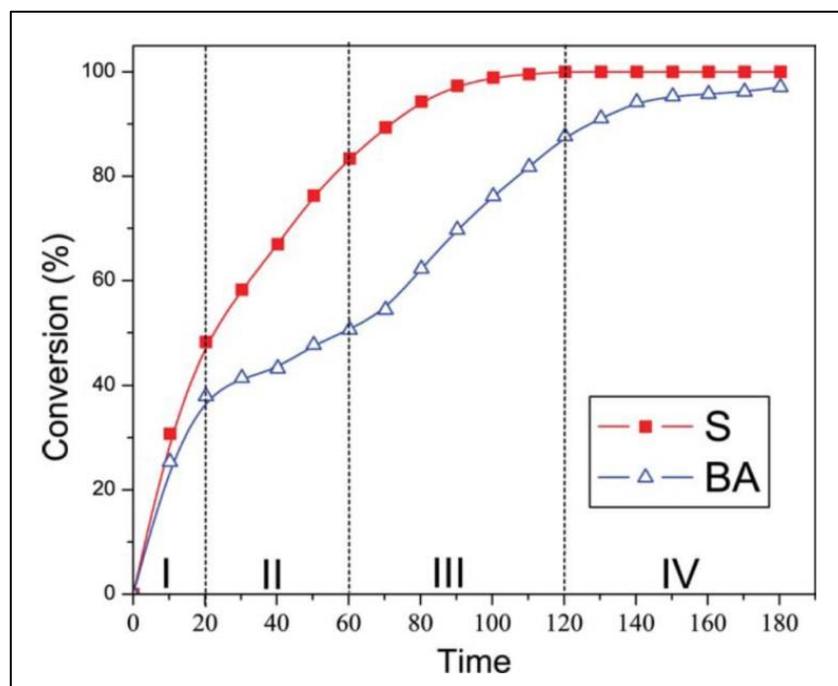


Abbildung 4.2.1 Üblicher Verlauf der Umsätze in einer Batch-Copolymerisation von Styrol und BA bei 55 °C^[58]

Die Umsatzkurven der Styrol-Butylacrylat-Copolymerisation wurden experimentell durch GC-Messungen ermittelt. In den Abbildungen werden die Ergebnisse der Polymerisationen im Batch-Reaktor für einen Temperaturbereich von 70 °C bis 160 °C und ein Monomerverhältnis in Molanteil von 50/50 gezeigt. Es ist dieselbe Tendenz wie in Abbildung oben zu erkennen (Abbildung 4.2.2).

Unabhängig von der Reaktionsbeschleunigung mit der Temperaturerhöhung bis 100 °C weist Styrol während der ganzen Reaktionszeit höhere Umsätze als Butylacrylat auf. Ab 130 °C ist keine weitere Beschleunigung zu beobachten, sondern wider Erwarten tritt eine Verlangsamung der Reaktion auf. Der Verlauf der Umsatzkurven bleibt jedoch gleich. Wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben wurde, kann diese Verlangsamung durch das Erreichen der Ceiling-Temperatur der Monomere in der wässrigen Phase erklärt werden. Die Verläufe der Umsatzkurven der Reaktionen bei 160 °C und 180 °C zeigen drastische Abweichungen zu den anderen, weil die GC-Methode in diesem Fall für die Umsatzbestimmung nicht geeignet ist. Faktoren wie Proben- und Prozessstabilität, Aufrahm- und Koagulationsprozesse sowie Monomerverlust durch Verdampfung bei Probenahme, die bei der Emulsionspolymerisation besonders bei höheren Temperaturen abläuft, können zu verfälschten Ergebnissen bei der GC-Messung führen.

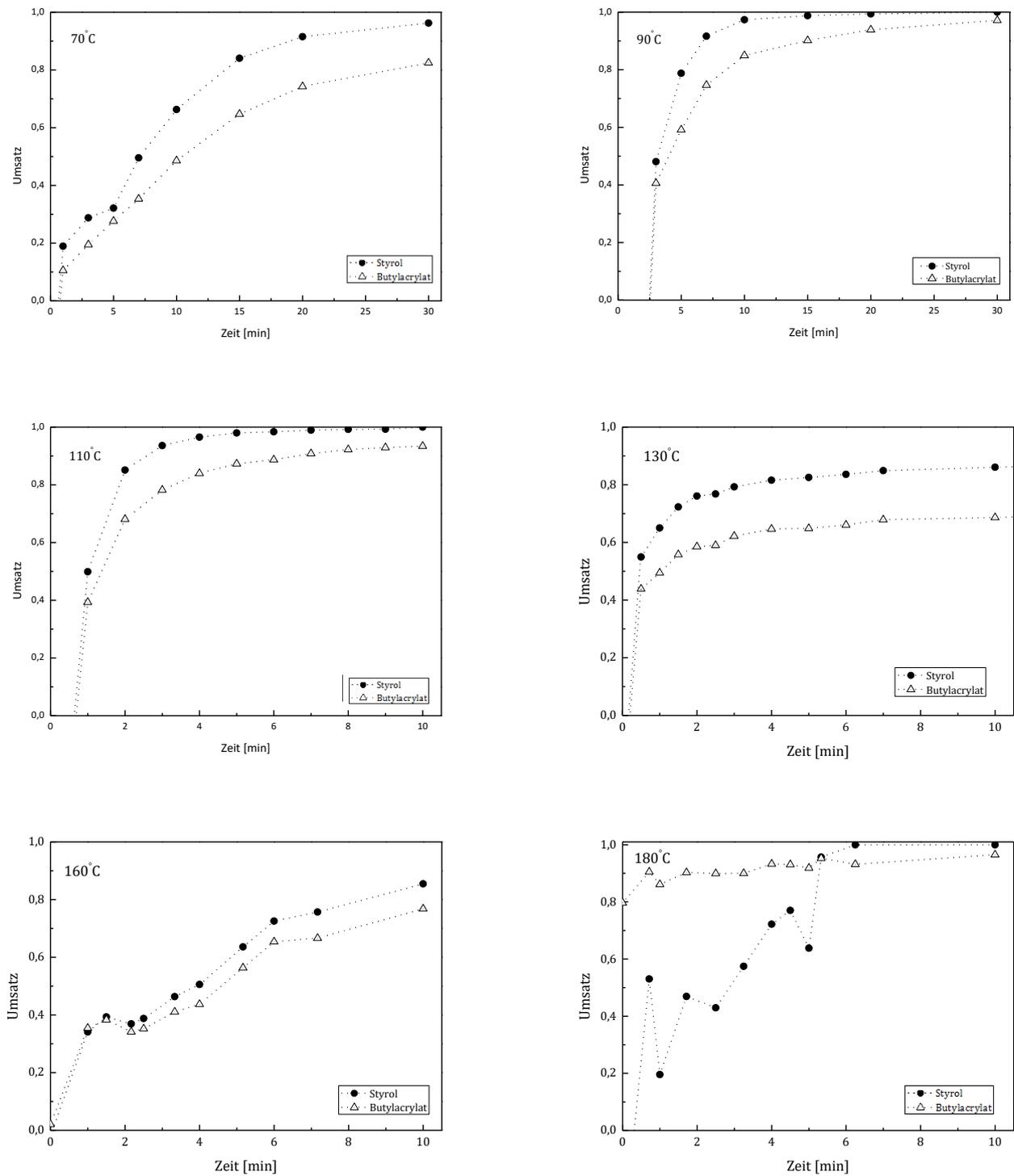


Abbildung 4.2.2 Umsatzkurven der Polymerisation von Styrol und Butylacrylat im Temperaturbereich von 70 °C bis 180 °C. Das Molverhältnis betrug 50/50

Als Referenzmethode zur Bestimmung der Copolymerzusammensetzung wurde die NMR-Methode ausgewählt. MAXWELL^[59] hat für das System Styrol-Methylmethacrylat und LÜTH^[60] für Styrol-Butylacrylat festgestellt, dass die Bestimmung der Zusammensetzung des Copolymers mittels ¹H-NMR und ¹³C-NMR gleiche Ergebnisse ergab. Davon ausgehend wurde die ¹H-NMR-Methode als geeignet für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung ausgesucht.

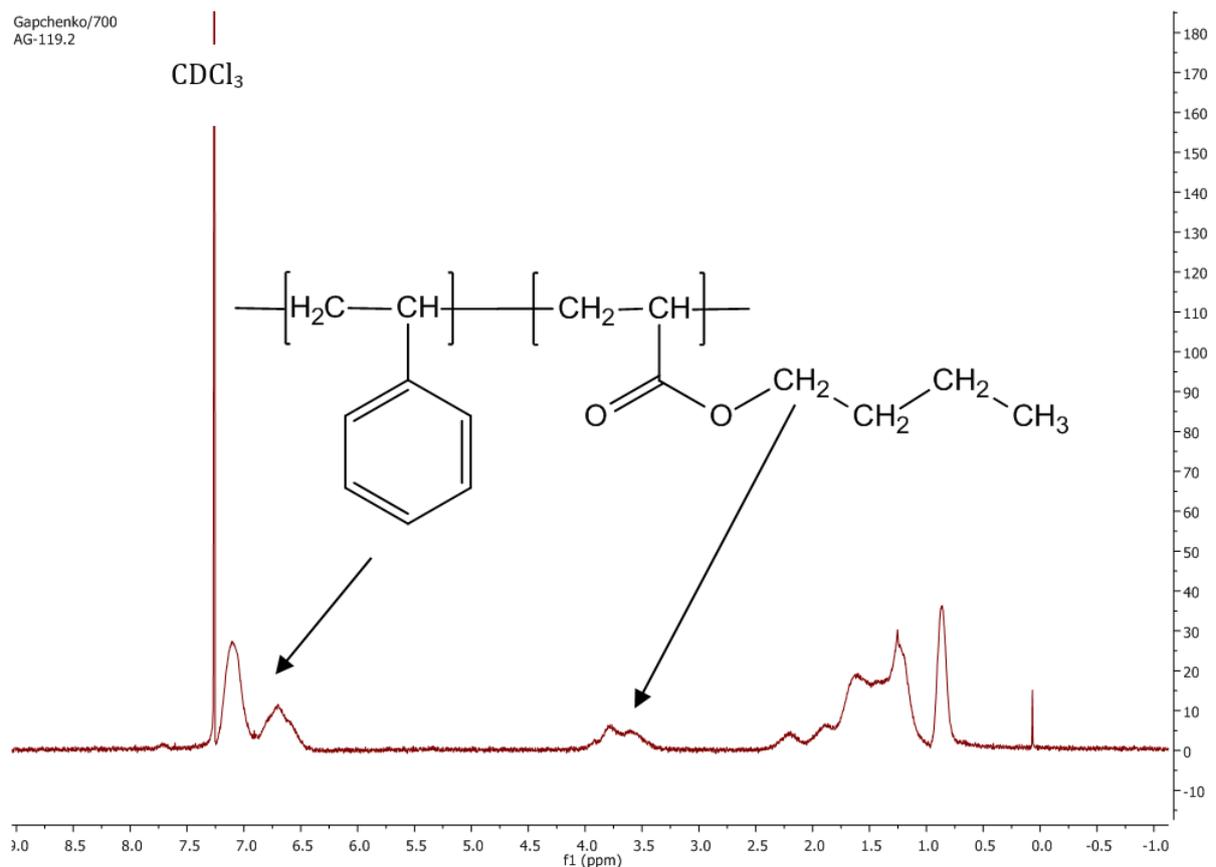


Abbildung 4.2.3 Ein typisches ¹H-NMR-Spektrum des Styrol/BA-Copolymers in CDCl₃ mit dem Verhältnis der Monomere in Molanteil von 50/50

Abbildung 4.2.3 veranschaulicht ein typisches ¹H-NMR-Spektrum eines Styrol-BA-Copolymers in CDCl₃ mit dem Monomerverhältnis in Molanteil von 50/50. Als Referenzsignal dient das CDCl₃-Signal bei 7,26 ppm. Die Peaks bei ca. 7 ppm, und etwa 4 ppm bilden die Resonanzen des aromatischen Rings von Styrol und der O-CH₂-Gruppe

des Butylacrylats entsprechend ab^[61]. Diese Signale sind relevant für die Comonomeranalytik.

Der Molenbruch des Monomers kann aus dem Verhältnis der integrierten Peakflächen, normiert auf die entsprechende Protonzahl, berechnet werden. Der Styrolgehalt im Styrol/BA-Copolymer wird nach der folgenden Gleichung bestimmt ^[62]:

$$F_{Styrol} = \frac{\frac{S_S}{5}}{\frac{S_S}{5} + \frac{S_{BA}}{2}} \quad 4.2-1$$

wobei S_S und S_{BA} den Integralen der Protonresonanzen des Styrolrings und der O-CH₂-Gruppe des Butylacrylats entsprechen.

Die Copolymerzusammensetzungen, die bei der Batch und bei kontinuierlichen^[63] Reaktionen mit der Anfangstemperatur von 90 °C erhalten wurden, werden in Abbildung 4.2.4 abhängig von der Reaktionszeit miteinander verglichen. Die Gesamtmonomerkonzentration in Massenanteil betrug 11 für die Batch und 15 für die Smart-Scale-Reaktionen, die initialen Monomerverhältnisse von Styrol und BA im Molanteil betragen 80/20, 50/50 und 20/80. Wie zu sehen ist, hatte die Betriebsweise keinen Einfluss auf die Einbauwahrscheinlichkeit. Für die Reaktionen beider Betriebsarten mit initialen Konzentrationen von Styrol weniger als 80 % wird Styrol bevorzugt in die wachsende Polymerkette eingebaut. Mit steigendem Styrolanteil nimmt die Tendenz von gleichen Einbauwahrscheinlichkeiten der Monomere zu. Für die Reaktionen mit Styrolanteilen von 80 % ist diese Wahrscheinlichkeit im Gleichgewicht für das Monomerpaar.

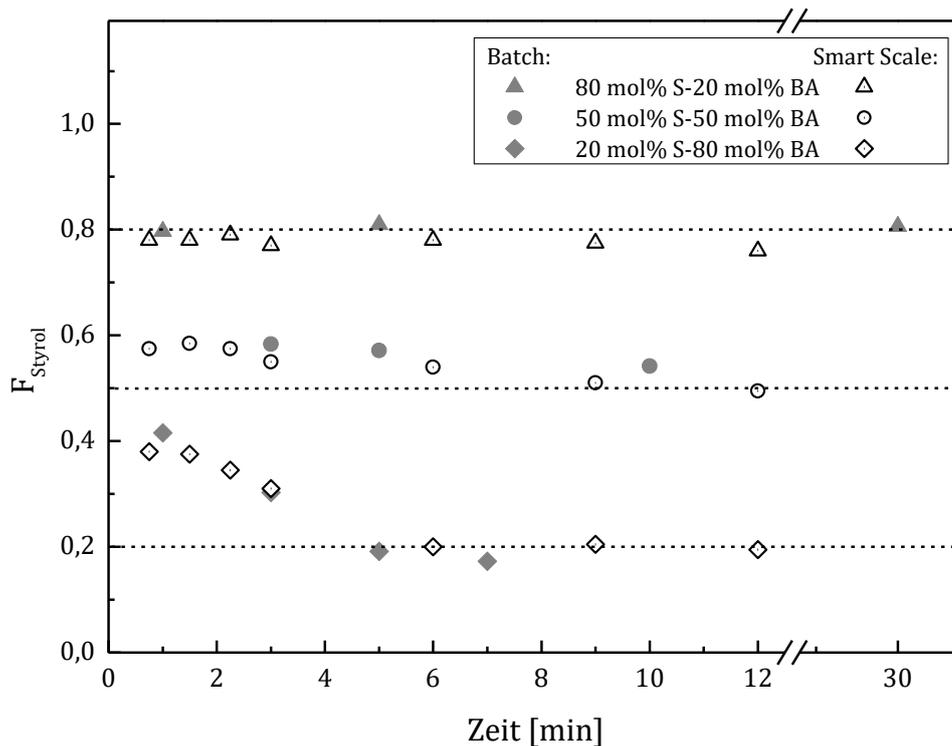


Abbildung 4.2.4 Vergleich der Copolymerzusammensetzungen im Batch und im kontinuierlichen (Smart Scale) Reaktionsverfahren mit einer Anfangstemperatur von 90 °C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Bei niedrigem Styrolanteil wird bevorzugt Styrol eingebaut, da die Kreuzreaktion energetisch günstiger ist. VAN DOREMAELE^[49] erklärte diesen Effekt mit dem *Penultimate-Unit-Effekt*, wobei es sich um einen bevorzugten Einbau von Styrol in die Kette mit Styrol in der vorletzten Position handelt. Der gleichmäßige Einbau beider Monomere bei der Reaktion mit 80 % Styrol kann am sterischen Effekt des Styrols liegen, wobei das Butylacrylat trotz der geringeren Reaktionsfähigkeit eine größere Beweglichkeit im Vergleich zum Styrol besitzt und schnell die wachsende Kette erreichen kann.

Dieselbe Tendenz ist für die Batch-Reaktionen bei 130 °C zu sehen (Abbildung 4.2.5).

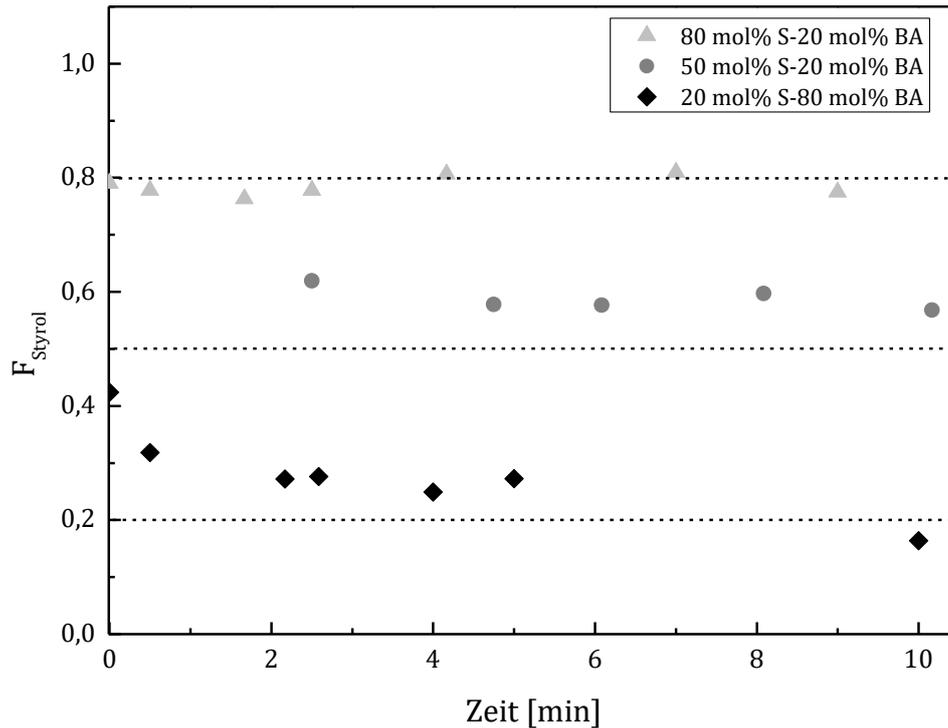


Abbildung 4.2.5 Vergleich der Copolymerzusammensetzungen der Reaktionen mit einer anfänglichen Temperatur von 130 °C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Außerdem beeinflusst die Art der Initiation die Struktur des gebildeten Copolymers nicht. Bei 130 °C ohne chemischen Initiator hergestelltes Copolymer mit dem Styrol-Butylacrylat-Verhältnis in Molanteil von 50/50 weist genauso einen bevorzugten Einbau des Styrols auf wie ein unter Anwendung eines chemischen Starters gebildetes Copolymer. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur hingegen beeinflusst die Copolymerzusammensetzung. In Abbildung 4.2.6 sind die Zusammensetzungen der Copolymere bei 130 °C, 160 °C und 180 °C Reaktionstemperatur mit der gleichen Monomerkonzentration im Molanteil von 50/50 in Abhängigkeit von der Reaktionszeit zu sehen. Der Styrolanteil im Copolymer von 160 °C beim Umsatz unter 20 % ist höher als beim Copolymer bei 130 °C. Da mit der Erhöhung der Temperatur die Konzentration an Styrolradikalen (thermisch initiierte Radikalbildung) steigt, wird der Einbau von Styrol noch mehr begünstigt und der Styrolanteil im Copolymer bei niedrigen Umsätzen erhöht. Im Gegensatz dazu weist das Copolymer bei 180 °C Reaktionstemperatur keinen bevorzugten Einbau von Styrol auf, sondern eine Copolymerzusammensetzung entsprechend der anfänglichen Monomerzusammensetzung. Eine mögliche Erklärung ist

die thermische Selbstinitiierung von BA (parallel zur Selbstinitiierung des Styrols), welche oberhalb von 180 °C auftreten kann (siehe Kapitel 4.3.1).

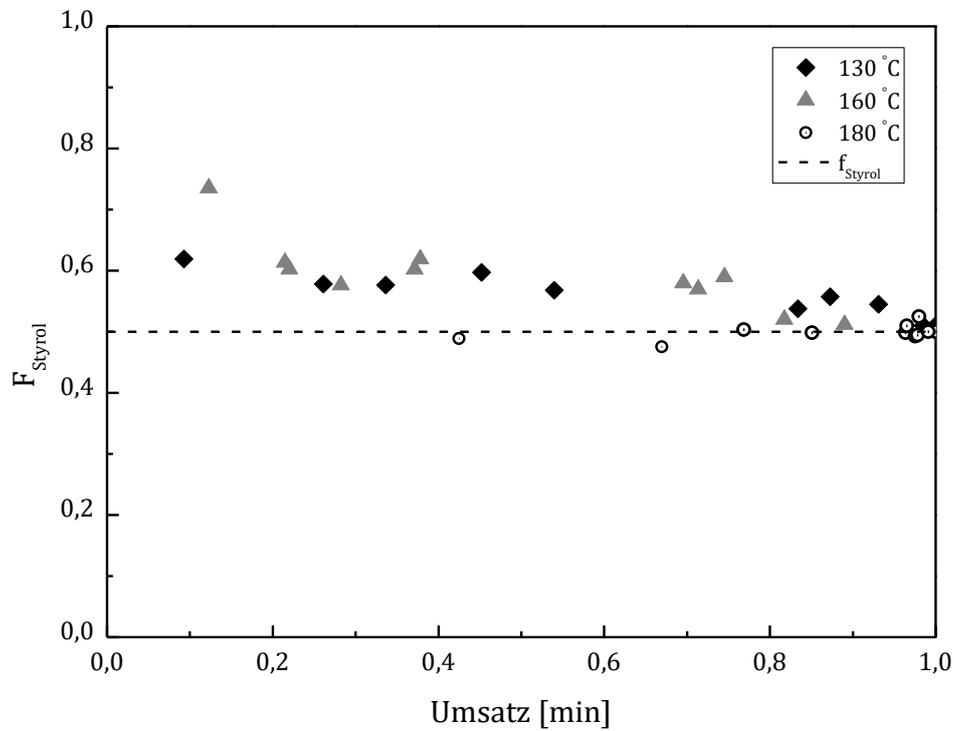


Abbildung 4.2.6 Vergleich der Styrolanteile (F_{Styrol}) im hergestellten Copolymer bei verschiedenen Temperaturen, ohne Zugabe des Initiators. Der Styrolgehalt in der Monomermischung (f_{Styrol}) betrug 50 Mol.-%.

Ausgehend davon, dass bei gleichem Umsatz Copolymere unterschiedlicher Zusammensetzung sich abhängig von der Herstellungstemperatur zeigen, kann die Erhöhung der Temperatur die Copolymerisationsparameter dieses Comonomerenpaars beeinflussen. Für den Nachweis sollen die Copolymerisationsparameter in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur berechnet werden.

4.2.2 Temperatureinfluss auf die Copolymerisationsparameter

Die Copolymerisationsparameter helfen dabei, die Copolymerzusammensetzungen eines bestimmten Monomerenpaars abzuschätzen. In Abbildung 4.2.7 sind die Copolymerisationsparameter für die Styrol-Butylacrylat-Polymerisation dargestellt^[64]. Diese können für ein Monomerpaaar variieren und sollen paarweise angenommen werden.

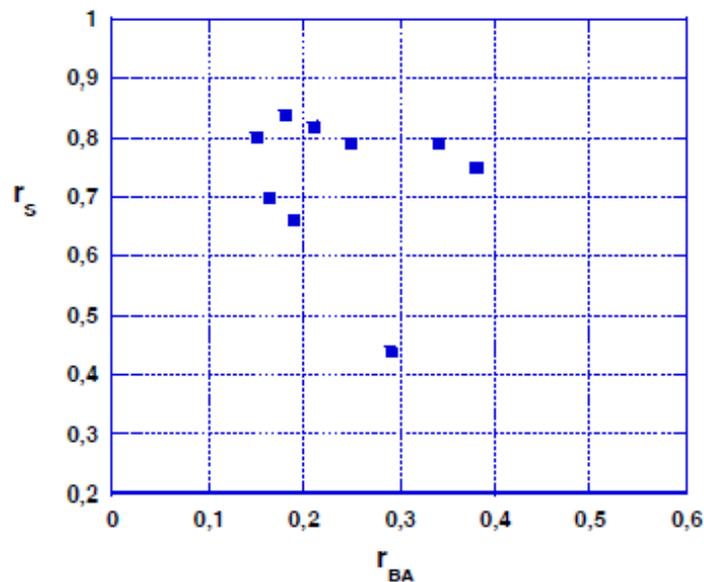


Abbildung 4.2.7 Mögliche Variation der Styrol-Butylacrylat-Copolymerparameter. Die Werte sind paarweise stimmend^[64]

Im Fall der Styrol-Butylacrylat-Polymerisation nehmen die beide r -Parameter einen Wert kleiner als 1 an, was dem Einbau beider Monomere mit der Bevorzugung des Monomers mit dem größeren r -Wert entspricht. Die möglichen chemischen Zusammensetzungen sind, abhängig von den Copolymerisationsparametern, in Abbildung 4.2.8 zu sehen.

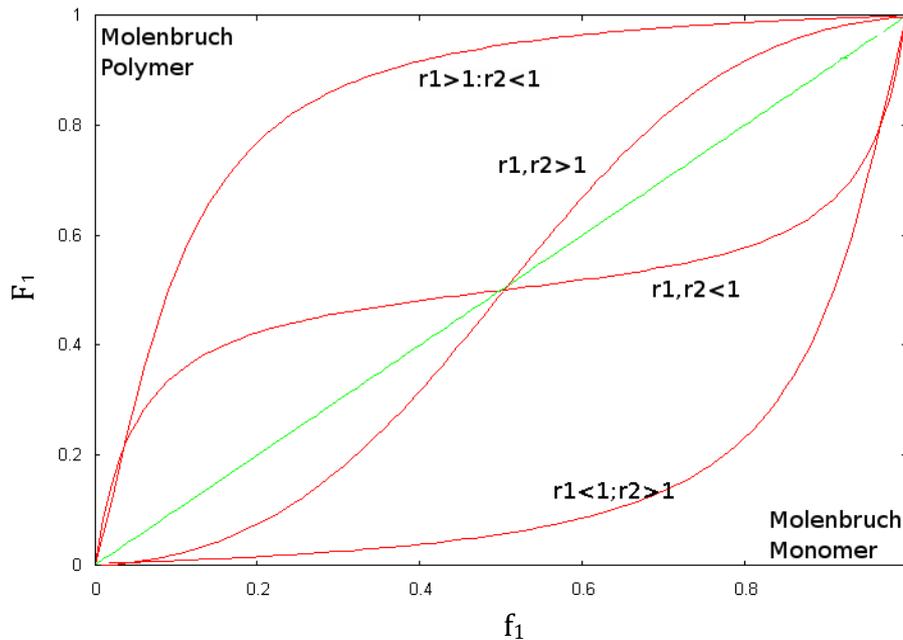
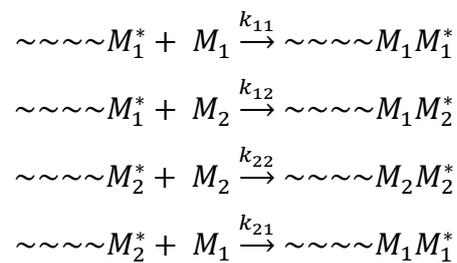


Abbildung 4.2.8 Copolymerisationsdiagramm der unterschiedlichen Monomerpaare:

$r_1 = r_2 = 1$ (Azeotrop) wird ein alternierendes Copolymer gebildet,
 $r_1 > 1, r_2 < 1$ wird Monomer 1 bevorzugt addiert,
 $r_1 < 1, r_2 > 1$ wird Monomer 2 bevorzugt addiert,
 $r_1, r_2 < 1$ wird zuerst Monomer 1 bevorzugt addiert und nach dem Verbrauch das Monomer 2
 $r_1, r_2 > 1$ wird zuerst Monomer 2 bevorzugt addiert und nach dem Verbrauch das Monomer 1

Die grafischen Methoden zur Bestimmung der Reaktivitätsparameter (nach MAYO-LEWIS, FINEMAN-ROSS und KELEN-TÜDÖS^[65]) basieren auf der Annahme, dass nur der Typ des Endmonomers in der wachsenden Kette die Reaktivität beeinflusst. Daraus folgen für die Copolymerisation von zwei Monomeren M_1 und M_2 vier mögliche Wachstumsreaktionen:



Unter Beachtung dieses Terminal-Modells wird der Wechsel von Monomeren in der Polymerkette mit folgender Gleichung beschrieben:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1 r_1 M_1 + M_2}{M_2 r_2 M_2 + M_1} \quad 4.2-2$$

wobei dM_1 , dM_2 und M_1 , M_2 die Polymer- und Monomerkonzentrationen in der momentanen Reaktionsmischung sind; $r_1 = k_{11}/k_{12}$ und $r_2 = k_{22}/k_{21}$

Unter Verwendung von

$$\frac{M_1}{M_2} = x \text{ und } \frac{dM_1}{dM_2} = y \quad 4.2-3$$

kann die Gleichung umgeschrieben werden in:

$$y = x \frac{1 + r_1 x}{r_2 + x} \quad 4.2-4$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Copolymerisationsparameter über die KELEN-TÜDÖS-Methode berechnet^[65]. Mit Angabe der transformierten Variablen $G = x(y - 1)/y$ und $F = x^2/y$ kann die letzte Gleichung linearisiert werden:

$$\frac{G}{\alpha + F} = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \frac{F}{\alpha + F} - \frac{r_2}{\alpha} \quad 4.2-5$$

Der anpassbare Parameter α dient zur gleichmäßigen und symmetrischen Verteilung der experimentell ermittelten Werte und kann mittels der Gleichung $\alpha = \sqrt{F_{min} \cdot F_{max}}$ berechnet werden, wobei F_{min} und F_{max} den niedrigsten und den höchsten Wert einer Messreihe repräsentieren.

Durch Einführung von

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F} \text{ und } \zeta = \frac{F}{\alpha + F} \quad 4.2-6$$

und nachfolgendes Auftragen η gegen ζ wird eine Gerade erhalten, deren Extrapolation bis zu $\zeta = 0$ und $\zeta = 1$ die Werte $-r_2/\alpha$ und r_1 ergibt.

Die Bestimmung der Copolymerisationsparameter erfordert die Ermittlung der Copolymerzusammensetzungen bei unterschiedlichen Monomerverhältnissen und Wissen über entsprechende Monomerverhältnisse und Monomerkonzentrationen in der Latexphase.

Die Bestimmung der Monomerkonzentration in der Latexphase basiert auf der thermodynamischen Gleichung nach MORTON-KAIZERMAN-ALTIER (MKA)^[66]:

$$\ln(1 - \phi_P) + \phi_P + \chi_{iP} \phi_P^2 + \frac{2\sigma V_{m,i}}{RT r_p} = 0 \quad 4.2-7$$

wobei ϕ_P Monomervolumenanteil im gequollenen Polymerpartikel ist, χ_{iP} ist der Flory-Huggins-Interaktionsparameter, σ ist die Grenzflächenspannung.

Im Fall der Copolymerisation von Styrol und Butylacrylat kann diese Gleichung umgeschrieben werden. Hierbei wird die Änderung des chemischen Potentials während des Quellens von quervernetzten Copolymeren (*cross-linked polymers*) berücksichtigt. M_C stellt die mittlere Molmasse von zwei quervernetzten Copolymeren dar^[67].

$$\begin{aligned} & \ln(\phi_S^P) + (1 - m_{SBA})\phi_{BA}^P + \phi_P^P + \chi_{SBA}(\phi_{BA}^P)^2 + \chi_{SP}(\phi_P^P)^2 \\ & + \phi_{BA}^P \phi_P^P (\chi_{SBA} + \chi_{SP} + \chi_{BAP} m_{SBA}) + \frac{2\sigma V_{S,m}}{RT r_p} + \frac{V_{S,m} \rho_P}{M_C} (\phi_P^{P1/3} + \frac{\phi_P^P}{2}) \quad 4.2-8 \\ & = \ln(\phi_S^D) + (1 - m_{SBA})\phi_{BA}^D + \chi_{SBA}(\phi_{BA}^D)^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \ln(\phi_{BA}^P) + (1 - m_{SBA})\phi_S^P + \phi_P^P + \chi_{SBA}(\phi_{BA}^P)^2 + \chi_{BAP}(\phi_P^P)^2 \\ & + \phi_S^P \phi_P^P (\chi_{SBA} + \chi_{BAP} + \chi_{SP} m_{SBA}) + \frac{2\sigma V_{BA,m}}{RT r_p} + \frac{V_{BA,m} \rho_P}{M_C} (\phi_P^{P1/3} + \frac{\phi_P^P}{2}) \quad 4.2-9 \\ & = \ln(\phi_{BA}^D) + (1 - m_{SBA})\phi_S^D + \chi_{SBA}(\phi_S^D)^2 \end{aligned}$$

$$\phi_S^P + \phi_{BA}^P + \phi_P^P = 1 \quad 4.2-10$$

POKORNÝ^[68] hat die Gleichgewichtsvolumenanteile von Styrol und Butylacrylat mittels der Gleichungen 4.2-8 bis 4.2-10 berechnet und die Abhängigkeit von der Partikelgröße bei der radikalischen Polymerisation im Smart-Scale-Reaktor modelliert. Die Ergebnisse einer Reaktion mit der Styrol-BA-Konzentration im Molanteil von 50/50 und einer Reaktionstemperatur von 80 °C unter Berücksichtigung des Polymerverzweigungsgrads sind in Abbildung 4.2.9 dargestellt.

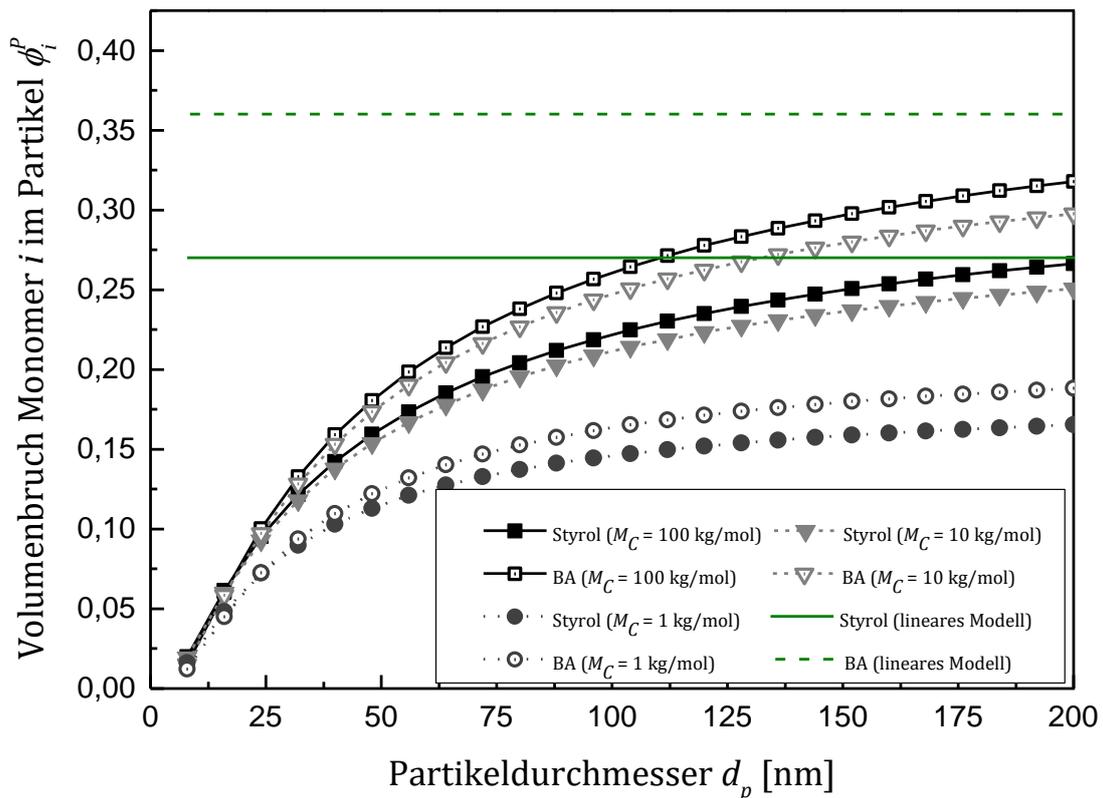


Abbildung 4.2.9 Abhängigkeit des Styrol- und BA-Volumenbruchs vom dem Partikeldurchmesser^[68]

Aus Abbildung 4.2.9 folgt, dass die Gleichgewichtskonzentration der Monomere im Polymerpartikel streng von dem Partikeldurchmesser abhängt, abweichend vom linearen Modell. Die Polymerpartikel sind ab einem bestimmten Partikeldurchmesser weniger mit Styrol gequollen als mit BA. Bei niedrigen Umsätzen bzw. Partikelgrößen haben die Latices sehr kleine Durchmesser, was die Quellung einschränkt und dazu führt, dass die Anteile der beiden Monomere in den Partikeln gleich sind.

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Monomerphase in den Polymerpartikeln ist komplex und erfordert Kenntnisse über Monomerkonzentrationen in allen Phasen, Kettenlängen, Coilgrößen und über andere Parameter der MKA-Gleichung bei bestimmter Temperatur (s. Gl. 4.2-7). Des Weiteren wird die Bestimmung notwendiger Parameter durch Verwendung von zwei Monomeren mit verschiedenen Eigenschaften (Dichte, Löslichkeit etc.) und durch Wechselwirkungen zwischen allen Komponenten des Prozesses noch erschwert. Hierbei kann die Polymerisation gleichzeitig im Polymerteilchen, in der wässrigen Phase und im Monomertropfen stattfinden. Aufgrund dessen wurde für die Bestimmung der Copolymerisationsparameter angenommen, dass

die Quellung der Polymerpartikel bei höheren Temperaturen die gleiche Abhängigkeit von der Partikelgröße wie in Abbildung 4.2.9 hat. Dann entspricht bei kleineren Durchmessern die Monomerkonzentration in den Partikeln der anfänglichen Monomerkonzentration. Es ist von VAN DOREMAELE^[49] festgestellt, dass die Reaktionsraten der Monomere in den Latices gleich denen in den Monomertropfen sind, woraus folgt, dass bei niedrigen Umsätzen unabhängig vom Polymerisationsort die Copolymerstruktur gleich ist. Deswegen war es eine der wichtigsten Aufgaben, die Reaktion bei möglichst kleineren Umsätzen zu stoppen.

Zur Untersuchung der Reaktivitätsfähigkeiten von Styrol und Butylacrylat wurden Reaktionen bei 90 °C, 110 °C und 160 °C ausgesucht. Die kleinsten Umsätze, die umsetzbar waren, betrugen zwischen 5 % bis zu ca. 15 %, abhängig von der Starttemperatur. Da bei höheren Temperaturen die Polymerisationsreaktion wird durch Styrolradikalbildung getriggert, betrug beim Erreichen der Reaktionstemperatur von 160 °C der minimal erhaltene Umsatz bereits einen Wert von 13 %.

In Tabelle 4.2-1 sind sowohl die experimentell ermittelten x- und y-Werte als auch daraus berechnete KELEN-TÜDÖS-Parameter für die Reaktionen bei den drei Temperaturen von 90 °C, 110 °C und 160 °C dargestellt. Die Bestimmung der Copolymerzusammensetzungen erfolgte mithilfe der ¹H-NMR-Messungen, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben wurde.

Tabelle 4.2-1 Monomer- und Polymerzusammensetzungen und berechnete Kelen-Tüdös-Parameter für die Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen

T [°C]	BA/S-Molenbruchverhältnis		Kelen-Tüdös-Parameter		
	[Monomer]	[Polymer]	α	η	ζ
	x	y			
90	0,252	0,255	1,387	0,152	-0,450
	0,999	0,715		0,502	-0,143
	3,991	1,431		0,889	0,096
110	0,249	0,240	1,255	0,172	-0,522
	1,003	0,635		0,559	-0,203
	3,999	1,658		0,885	0,146
160	0,249	0,225	1,153	0,169	-0,523
	0,997	0,730		0,498	-0,135
	3,998	1,925		0,858	0,199

Die mit den Daten aus Tabelle 4.2-1 bestimmten Copolymerisationsparameter weisen einen ausgeprägten Temperatureinfluss auf die r -Parameter von Butylacrylat auf, der von 0,19 bei 90 °C bis 0,35 bei 160 °C verändert wurde. Im Vergleich zeigt der r -Parameter von Styrol keine klare Abhängigkeit von der Temperatur. KOSTANSKI^[69] stellte den gleichen Temperatureffekt für Butylacrylat und Styrol in Bulk-Reaktionen fest. In Tabelle 4.2-2 sind die Copolymerisationsparameter für die Reaktionen in Bulk und Emulsion, die im Temperaturbereich von 50 °C bis 170 °C durchgeführt wurden, dargestellt.

Tabelle 4.2-2 Copolymerisationsparameter von Butylacrylat (r_{BA}) und Styrol (r_S) bei verschiedenen Temperaturen

T [°C]	r_{BA}	r_S	Reaktionstyp	Referenz
50	0,16	0,70	Bulk	[70]
60	0,17	0,70	Bulk	[70] , [71]
90	0,19	0,76	Emulsion	diese Arbeit
110	0,25	0,79	Bulk	[69]
110	0,25	0,86	Emulsion	diese Arbeit
150	0,34	0,79	Bulk	[69]
160	0,35	0,80	Emulsion	diese Arbeit
170	0,38	0,75	Bulk	[69]

Mit der Kenntnis der Parameter r_{BA} und r_S lässt sich der Molenbruch eines Monomers im Copolymer (F) bei gegebenen Molenbrüchen in der Anfangsmonomermischung (f) unter Verwendung der folgenden Gleichung berechnen^[69].

$$F_{BA} = [(r_{BA} - 1)f_{BA}^2 + f_{BA}] / [(r_{BA} + r_S - 2)f_{BA}^2 + 2(1 - r_S)f_{BA} + r_S] \quad \mathbf{4.2-11}$$

In Abbildung 4.2.10 sind die möglichen Copolymerzusammensetzungen bei bestimmten Monomeranteilen f in einer Emulsionspolymerisation von Styrol und *n*-Butylacrylat unter Berücksichtigung der Reaktionstemperatur veranschaulicht.

Mit steigender Temperatur ist eine verstärkte Anlagerung des Butylacrylats in der Emulsionspolymerisation zu erkennen. Dieselbe Tendenz zeigt dieses Monomerpaar bei einer Bulk-Polymerisation.

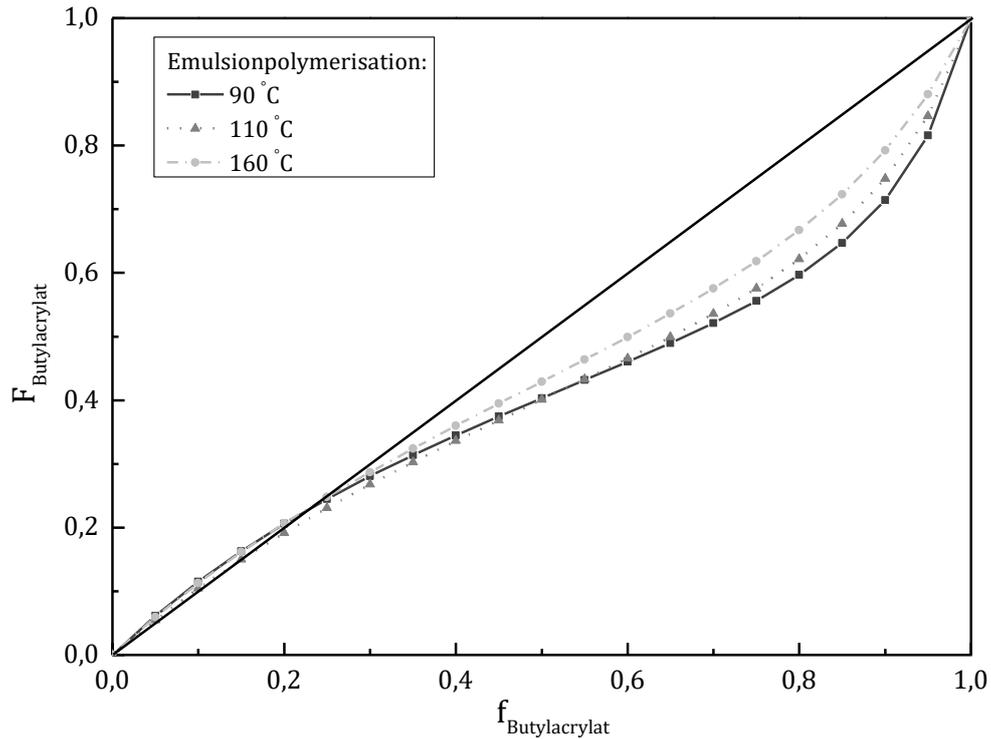


Abbildung 4.2.10 Copolymerisationsdiagramm der Emulsionspolymerisationsreaktionen von Styrol und *n*-Butylacrylat bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen unter Verwendung der experimentell bestimmten *r*-Parameter aus Tabelle 4.2-2

Die grafische Gegenüberstellung der Butylacrylatanteile im Copolymer, die durch Emulsions- und Bulk-Polymerisation ermittelt wurden, zeigt, dass die Copolymerzusammensetzungen unabhängig von der Produktionsart sind (Abbildung 4.2.11).

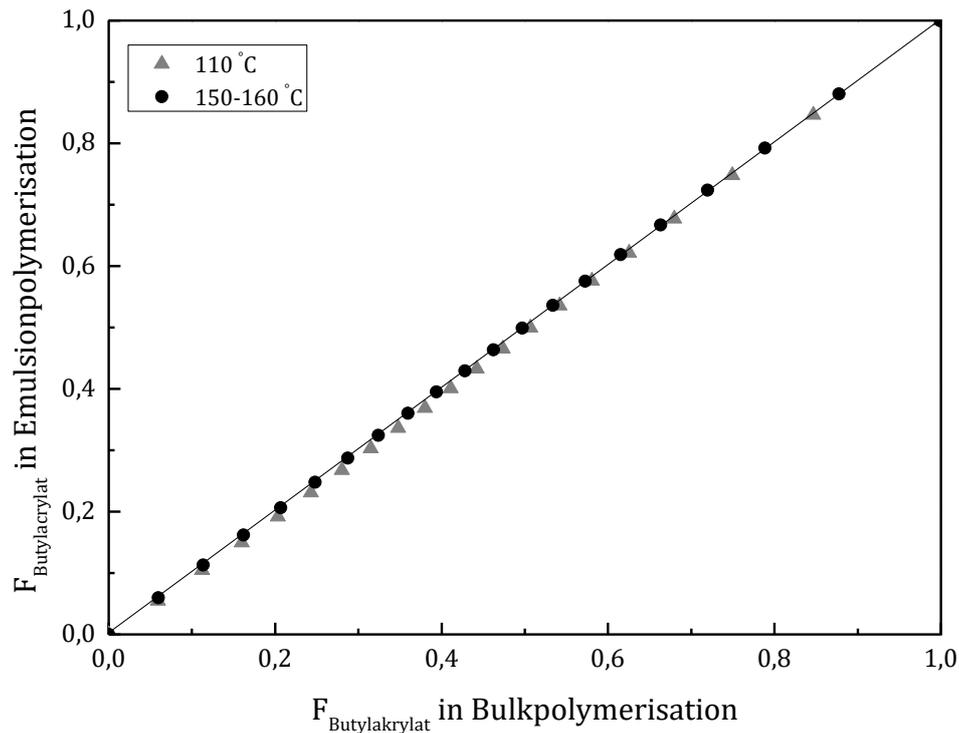


Abbildung 4.2.11 Gegenüberstellung der Butylacrylatanteile im Copolymer, die durch Emulsions- und Bulk-Polymerisation hergestellt wurden, unter Verwendung der r -Parameter aus Tabelle 4.2-2

Eine gute Übereinstimmung der r -Parameter beider Herstellungsmethoden lässt die Wichtigkeit der Stofftransportprozesse im Fall einer Emulsionspolymerisation unterdrücken und eine kinetische Kontrolle der Reaktion wie bei der Bulk-Polymerisation vermuten. Dieselben Ergebnisse wurden von LÜTH^[63] für die kontinuierliche Emulsionspolymerisation in einem Smart-Scale-Reaktor beobachtet. Abgesehen von besserer Löslichkeit des Butylacrylats in Wasser (1,4 g/L von BA gegen 0,24 g/L von Styrol bei 20 °C^[72]), addiert sich Styrol bevorzugt zu den aktiven Spezies. Außerdem, da bei den ausgewählten Temperaturen die Reaktionen teilweise thermisch gestartet wurden und die thermisch induzierte Bildungsgeschwindigkeit des Styrol-Radikals in der Monomerphase viel höher ist als die in der Wasserphase (ca. 10^{11} Radikale/cm³s gegen 10^6 Radikale/cm³s^[73]), lässt sich vermuten, dass die Copolymerisationsreaktionen innerhalb der Monomertropfen und nicht nur in den Mizellen oder der wässrigen Phase abliefen.

4.3 Sekundäre Reaktionen bei der Copolymerisation

Steigende Temperatur verursacht unerwünschte Nebenprozesse, die Polymereigenschaften und Prozessverlauf beeinflussen können. In Tabelle 4.3-1 sind die aktuellen Kenntnisse über die auftretenden sekundären Reaktionen bei den Homopolymerisationen von Styrol oder Acrylaten in drei Temperaturbereichen zusammengefasst^[90].

Tabelle 4.3-1 Zusammenfassung der möglichen sekundären Reaktionen bei einer Radikalhomopolymerisation von Styrol oder Acrylaten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur^[85]

Monomer	Prozess	Temperatur [°C]		
		> 80	80-180	< 180
Acrylate:				
	Backbiting	X	X	X
	β-Scission	-	X	X
	Selbstinitiierung	-	-	?
	Depolymerisation	-	-	-
Styrol:				
	Backbiting	-	-	X
	β-Scission	-	-	X
	Selbstinitiierung	-	X	X
	Depolymerisation	-	-	X

Die in Tabelle 4.3-1 gezeigten Auftretensmöglichkeiten sekundärer Reaktionen wurden bei der Untersuchung der Homopolymerisationen meist in der Massepolymerisation festgestellt. Die Anwesenheit von diesen Prozessen in einer Emulsionscopolymerisation ist bislang wenig untersucht.

4.3.1 Selbstinitiierung der Monomere

Die Neigung von Styrol zur Selbstinitiierung ist lange bekannt^[74], und kann, wie in Kapitel 4.1.3 gezeigt wurde, ab einer bestimmten Reaktionstemperatur die Effektivität der chemischen Starter unterdrücken. Der Mechanismus der Selbstinitiierung von Styrol weist komplexe Zusammenhänge auf und ist nicht komplett untersucht. Der derzeit akzeptierte Mechanismus ist in Abbildung 4.3.1 dargestellt.

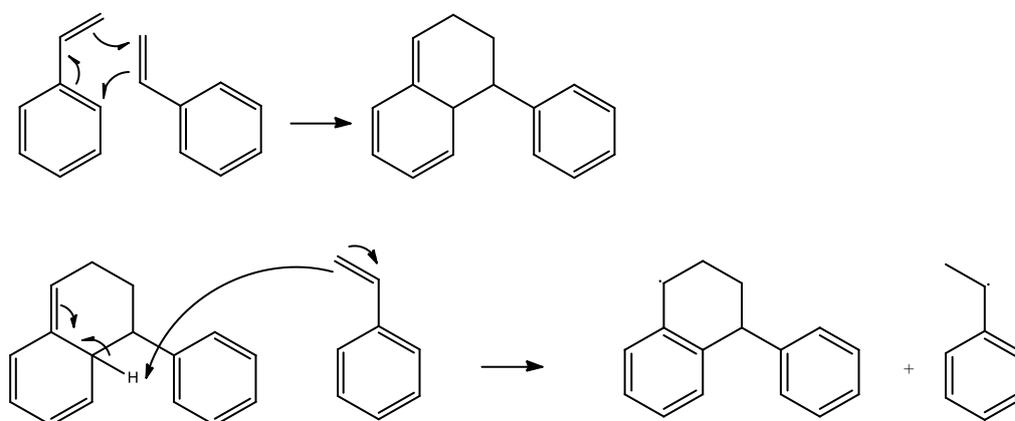


Abbildung 4.3.1 Die spontane Radikalbildung des Styrols nach Mayo-Mechanismus

Als erster Schritt werden Styrol-Dimers entsprechend der Diels-Alder-Reaktion gebildet. Des Weiteren kann ein neues Styrolmolekül in die Reaktion eingehen und ein Wasserstoffatom abstrahieren, wobei zwei mesomer stabilisierte Radikale erscheinen. Der Sauerstoff in der Reaktionsmischung beschleunigt die thermische Polymerisation, da das Diels-Alder-Addukt mit Sauerstoffmolekülen unter Bildung von Radikalen schneller reagiert^[75]. Dabei entstehende Radikale besitzen offensichtlich eine unterschiedliche Hydrophobie, das Radikal mit zwei aromatischen Ringen besitzt eine größere Molekularmasse und entsprechend einen geringeren Diffusionskoeffizienten, verglichen mit dem zweiten Radikal. In den Monomertropfen gebildete Styrolradikale begünstigen Massenpolymerisation, was zur Bildung stark hydrophober Spezies führt. Aufgrund dessen wird die Stoffdiffusion aus disperser Phase verhindert, was die Möglichkeit der Kettenwachstumsreaktionen in der kontinuierlichen Phase vermindert. Zusammen mit

der *Ceiling*-Temperatur wird die Styrolselbstinitiierung den Einsatz von wasserlöslichen Initiatoren unterdrücken.

Wie in Kapitel 4.1.3 gezeigt wurde, ist ab 130 °C die Selbstinitiierung der Polymerisation bedeutsam geworden. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Geschwindigkeit thermisch initiiertter Reaktionen. Hierbei ist der Unterschied zwischen 130 °C und 160 °C kaum zu sehen, wobei bei der Reaktionstemperatur von 180 °C ein erkennbarer Sprung in der Geschwindigkeit im Vergleich zu den beiden niedrigen Temperaturen festzustellen ist (Abbildung 4.3.2).

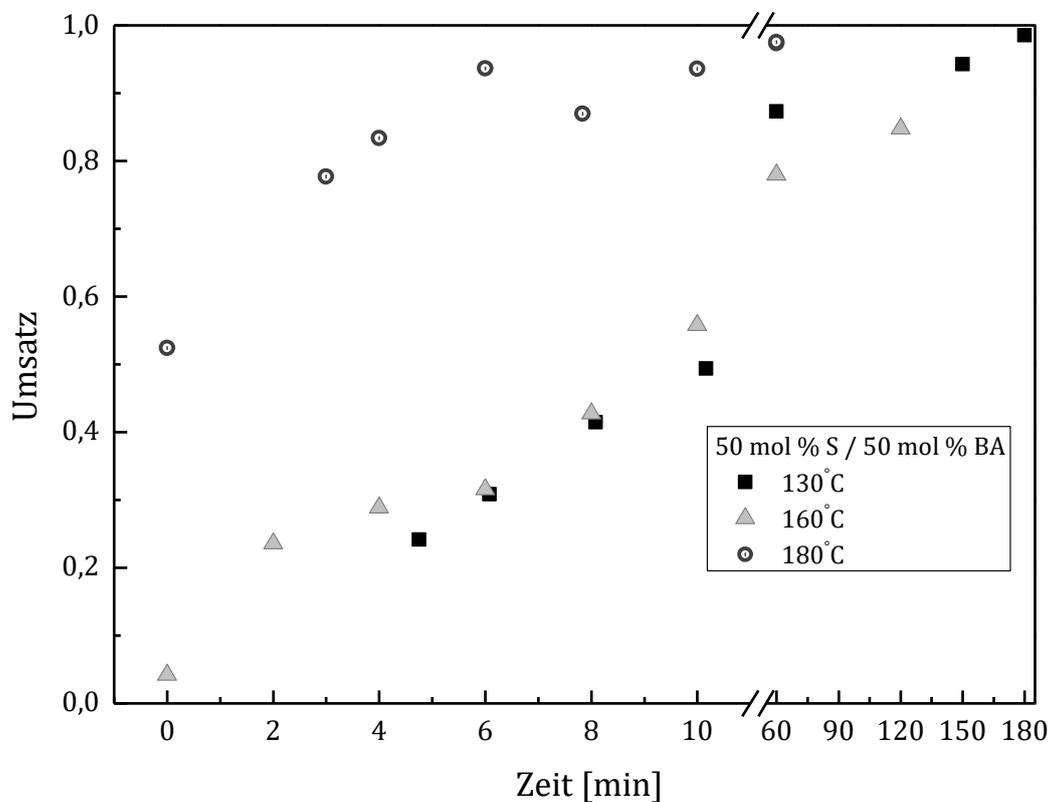


Abbildung 4.3.2 Zeit-Umsatz-Kurve thermisch initiiertter Polymerisationsreaktionen von Styrol und Butylacrylat mit molarischer Konzentration von 50 %, abhängig von der Reaktionstemperatur

Dieser Beschleunigungseffekt kann durch die mögliche Selbstinitiierung von Butylacrylat bei 180 °C erklärt werden. Um die Fähigkeit des Butylacrylats zu thermischer Selbstinitiierung in einer Emulsion nachzuweisen, wurden Homopolymerisationsreaktionen bei gleichen drei Temperaturen durchgeführt. Die

Rezeptur blieb gleich, nur wurden 11 mas.% statt Monomermischung von Butylacrylat genommen.

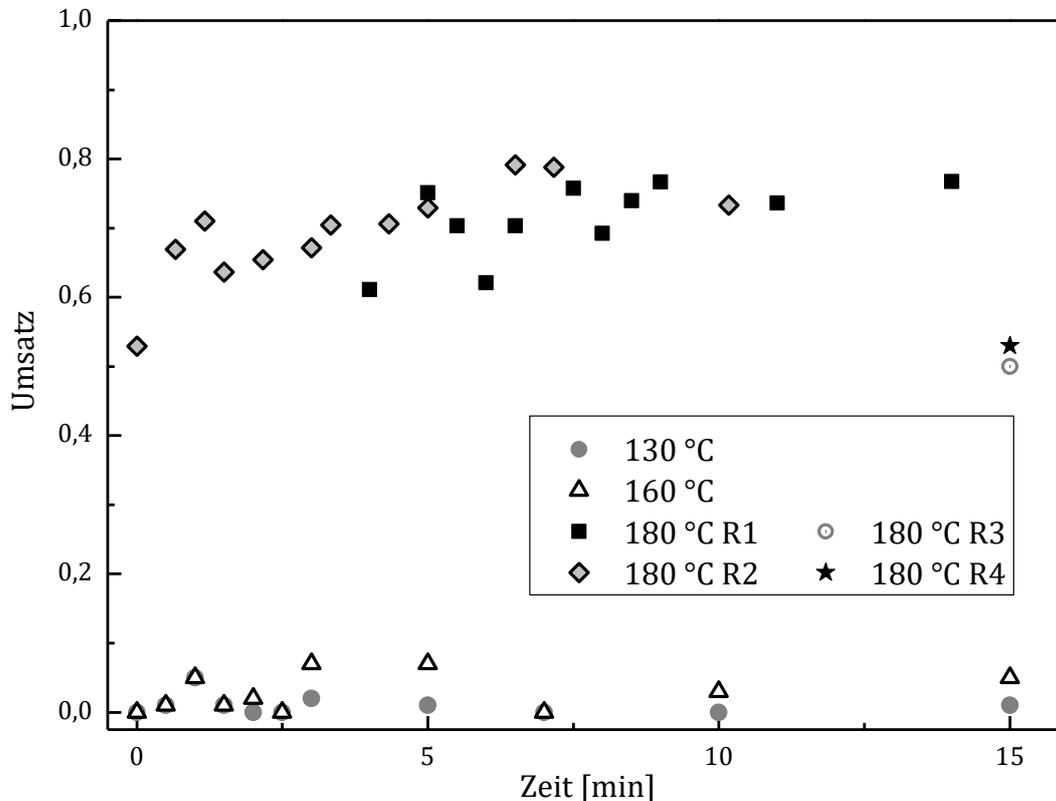


Abbildung 4.3.3 Zeit-Umsatz-Kurve thermisch initiiertter Homopolymerisationen von Butylacrylat, abhängig von der Reaktionstemperatur

Die Reaktionsmischung wurde bis zur erforderlichen Temperatur gebracht, und die erste Probenahme wurde als Zeitpunkt 0 festgelegt. In den ersten fünf Minuten wurden die Proben ca. alle 40 Sekunden und dann mit einem größeren zeitlichen Abstand gezogen und mittels GC analysiert. Die gesamte Reaktionszeit betrug 15 Minuten, da bei längeren Zeiten durch die Fouling-Bildung Probenahme und Reproduzierbarkeit erschwert wurden.

Wie in Abbildung 4.3.3 zu sehen ist, weisen die Reaktionen bei 130 °C und 160 °C keine Homopolymerisation auf, jedoch erfolgte eine Polymerisation von BA bei einer Temperaturerhöhung bis 180 °C. Die Reaktion bei 180 °C wurde mehrmals wiederholt, um die erhaltenen Ergebnisse zu bestätigen. Die Reaktionen R1 und R2 spiegeln die Umsatz-Zeit-Kurven. Da bei solchen Temperaturen durch die Probenahme eine Ergebnisverfälschung auftreten konnte, wurden noch Reaktionen R3 und R4 ohne

Probenahme durchgeführt. Der resultierende Umsatz letzterer Reaktionen ist kleiner als bei R1 und R2, trotzdem lassen die Umsätze von ca. 50 % eine selbstinitiierte Homopolymerisation von BA bei Temperaturen von 180 °C feststellen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von BA (Abbildung 4.3.4) bestätigt die Reinheit des Monomers. Dadurch kann die Initiierung durch mögliche Verunreinigungen wie Peroxyde ausgeschlossen werden.

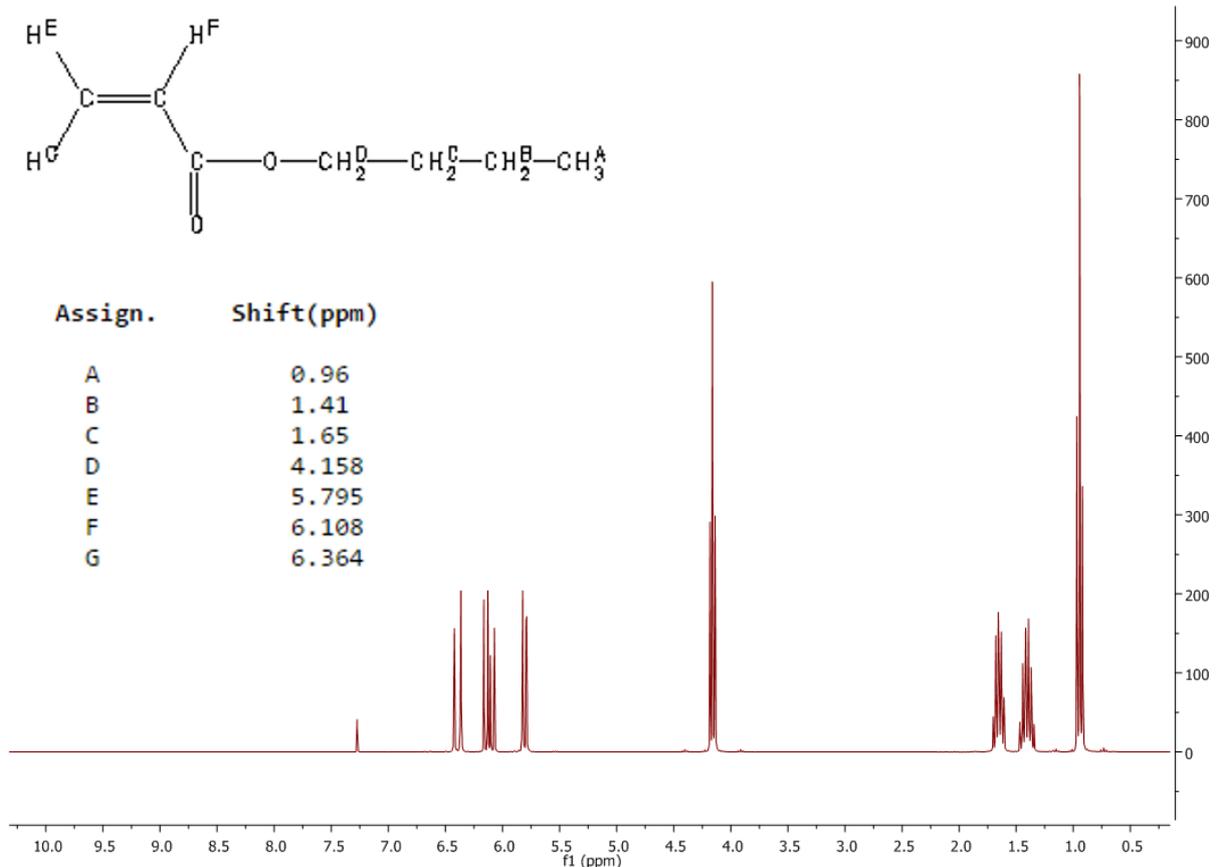


Abbildung 4.3.4 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Butylacrylat

Anhand der erhaltenen Ergebnisse kann festgestellt werden, dass nicht nur Styrol zur Bildung der Radikale unter höheren Temperaturen fähig ist, sondern Butylacrylat selbst kann die Reaktion ab 180 °C thermisch initiieren. Hierbei wirken bei einer Copolymerisation die Selbstinitiiierungseffekte kumulativ, und die Reaktionsgeschwindigkeit wird deutlich beschleunigt.

4.3.2 Verzweigung in den Copolymeren

Neuere Untersuchungen der Acrylatpolymerisation zeigen die Signifikanz der sekundären Prozesse (Selbstinitiierung, Backbiting, β -Spaltung etc.) bei dem Polymerisationsverlauf^[76,77,78,79]. Die Bindung von Midchain-Radikalen tritt schon bei niedrigen Temperaturen^[80,81] auf und beeinflusst sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit^[82,83] als auch Eigenschaften des Produkts.

Der Mechanismus des Intramolekulartransfers ist in Abbildung 4.3.5 dargestellt. Dadurch, dass ein primäres Monomerradikal von seiner Kette ein Wasserstoffatom abstrahiert, bildet sich ein stabileres sekundäres Radikal. LIU^[84] berechnete dass 1:5- und 1:7-Mechanismen energetisch mehr bevorzugt werden als 1:3 und 1:9; hierbei hängt die thermodynamische Bevorzugung 1:5 gegen 1:7 von der Polymerkettenlänge ab.

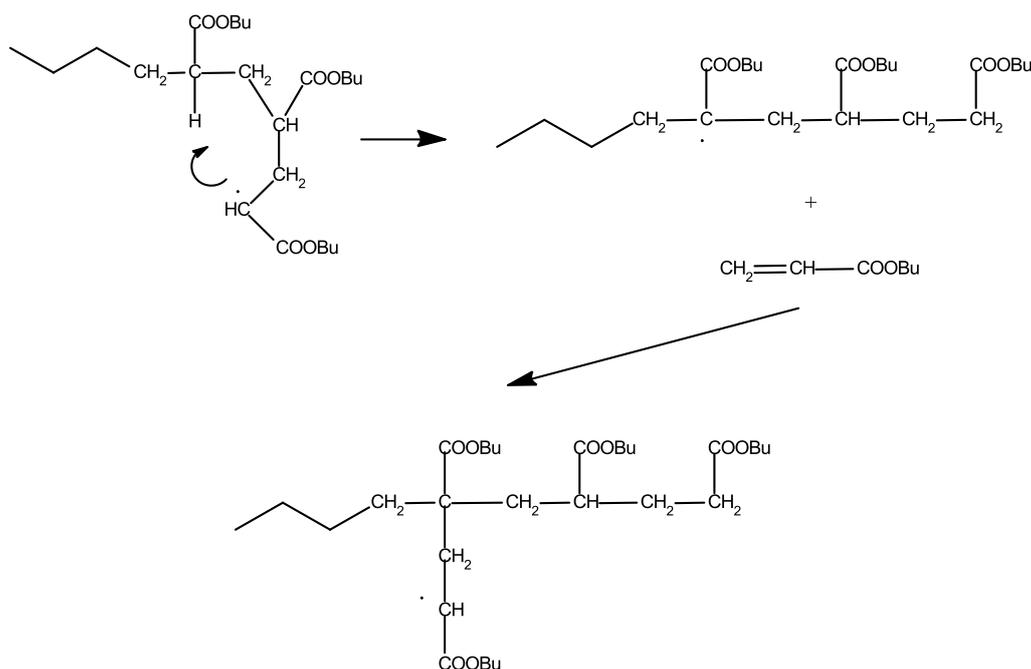


Abbildung 4.3.5 Die Bildung eines tertiären Radikals durch den Intramolekulartransfer (Backbiting) mit nachfolgender Reaktion

ASUA^[85] hat die Reaktionsgeschwindigkeit mittels *Pulsed-laser-Polymerisation* (PLP) untersucht und eine Verlangsamung im Fall von Acrylaten festgestellt, was durch die Bildung des tertiären Radikals verursacht wurde. Da dieses neue Radikal eine geringere Reaktionsfähigkeit besitzt (im Vergleich zu dem primären Monomerradikal), läuft die

anschließende Addition neuer Monomermoleküle mit einer langsamen Geschwindigkeit^[82,83,86] ab und führt zur Kurzkettenverzweigung. Der Verzweigungsgrad kann acht bis zehn quartäre Kohlenstoffatome pro 100 Butylacrylateinheiten erreichen^[86]. Außerdem weisen die Polymerketten, die das Backbiting ertragen haben, eine kürzere Länge als diejenigen auf, die keine Backbiting-Reaktionen hatten.

Der Backbiting-Mechanismus ist dominant in der Acrylatpolymerisation, aber nicht als einziger. Die Bildung eines Midchain-Radikals kann auch durch den in Abbildung 4.3.6 dargestellten Intermolekulartransfer erfolgen, in dem ein Radikal das Wasserstoffatom von anderen Polymerketten abstrahiert. Aufgrund des Intermolekulartransfers entstehen langkettenverzweigte Polymere, die für die Gel-Bildung verantwortlich sind.

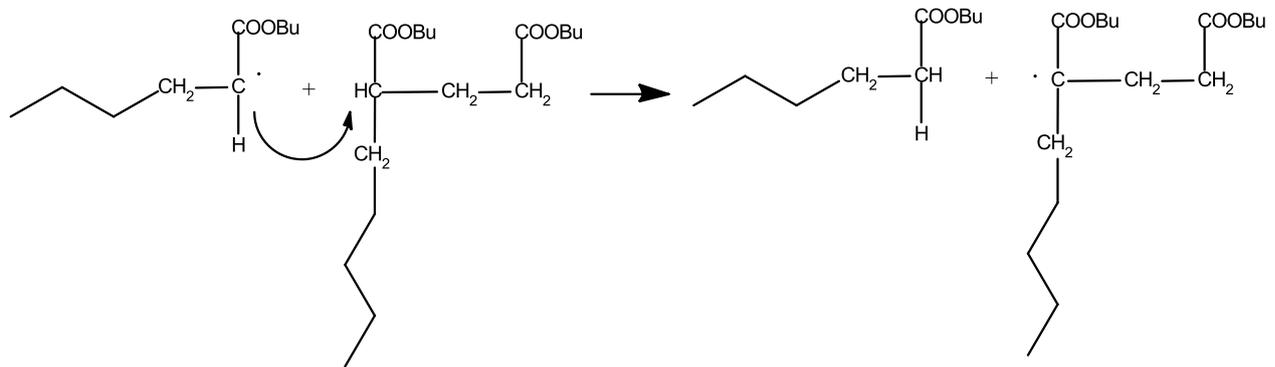


Abbildung 4.3.6 Die Bildung eines tertiären Radikals durch den Intermolekulartransfer

Da der Intramolekulartransfer von der Monomerkonzentration und der Intermolekulartransfer von der Polymerkonzentration in den Latexpartikeln abhängt, sind diese Prozesse bei verschiedenen Polymerisationsphasen von Bedeutung.

Die erzeugten Midchain-Radikale können wachsen, terminieren oder sich in Makromonomere (ungesättigte Polymerkette) und Endchain-Radikale spalten (*β -Scission*), wie in Abbildung 4.3.7 veranschaulicht ist. CHIEFARI^[87] beschrieb erstmals dieses Verfahren in Polyalkylpolymeren bei der Messung der Konzentration von ungesättigten Kettenenden mittels NMR.

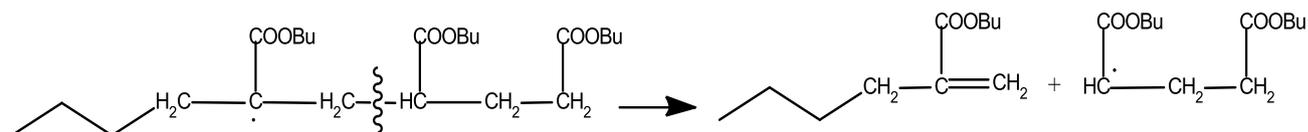


Abbildung 4.3.7 Der Mechanismus einer β -Spaltung (β -Scission) des Midchain-Radikals mit Bildung von Makromonomeren und Endchain-Radikal

Dieser Mechanismus wurde sowohl durch die NMR-Bestimmung der ungesättigten Endgruppen^[86,87,88] als auch mittels der *Elektro-Spray-Ionisation Massenspektroskopie* (ESI/MS) bestätigt^[76,77,89].

Bei steigender Temperatur wächst wesentlich die Signifikanz der sekundären Prozesse wegen der höheren Aktivierungsenergien verglichen mit dem Kettenwachstum. Die Aktivierungsenergien verschiedener Prozesse, die bei Acrylatpolymerisation vorkommen, sind in Tabelle 4.3-2 dargestellt^[90].

Tabelle 4.3-2 Die Aktivierungsenergien verschiedener Reaktionen, abgelaufen bei Butylacrylatpolymerisation

Prozess	E_A [kJ/mol]
Backbiting	30-35
β -Scission	60-70
Addition zu:	
einem Endchain-Radikal	17
einem Midchain-Radikal	28

AHMAD^[91] hat mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie die Verzweigung in Polybutylacrylat untersucht. Obwohl durch die NMR-Untersuchung die Ursachen der Bildung von quartärem Kohlenstoffatom (Inter- oder Intramolekulartransfer) nicht unterschieden werden können, ist die Methode für die Bestimmung des Verzweigungspunkts gut geeignet.

Der Verzweigungsgrad lässt sich quantitativ nach folgender Formel berechnen:

$$\text{Verzweigungsgrad} = \frac{A_{C_q}}{A_{C_q} + \frac{A_{BA-BA-CH_2} + A_{CH/CH_2 \text{ mit } C_q \text{ verbunden}} + A_{BA-CH}}{2}} \cdot 100 \quad 4.3-1$$

Der Verzweigungsgrad ergibt sich aus dem Flächenverhältnis der Signalintegrale von quartärem Kohlenwasserstoffatom und Seitengruppen.

In Tabelle 4.3-3: Definition der Peaks von $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren des Polybutylacrylats in CDCl_3 werden die von AHMAD bestimmten Peak-Definitionen dargestellt. Als Lösungsmittel wurde CDCl_3 verwendet, und die Probenkonzentration betrug ca. 100 mg cm^{-3} . Da alle Peaks von Styrol im Bereich von 113,61 bis 137,61 ppm^[92] liegen, wird das die Peaks von BA nicht beeinflussen, und für die Bestimmung des Verzweigungspunkts in dem Copolymer von Styrol-BA können in Tabelle 4.3-3: Definition der Peaks von $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren des Polybutylacrylats in CDCl_3 ^[91] dargestellte Peak-Werte verwendet werden.

Tabelle 4.3-3: Definition der Peaks von $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren des Polybutylacrylats in CDCl_3 ^[91]

Chemische Verschiebung [ppm]	Peaks-Definition
27,5-30,0	Endgruppe $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOBu}$
30,5	CH_2 in <i>n</i> -Butylacrylat-Seitengruppe
31,6	Endgruppe $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOBu}$
33,7-37,4	CH_2 -Gruppe in der Hauptkette
37,4-38,6	nächste CH_2 -Gruppe zur Verzweigung
38,6-39,9	nächste CH -Gruppe zur Verzweigung
40,2	Nicht bestimmt
40,7-42,2	CH -Gruppe in der Hauptkette
42,4	Nicht bestimmt
47,2-48,4	quartäres Kohlenstoffatom (C_q)

Da in der Literatur zahlreiche Untersuchungen des Stoffsystems BA-S bei Temperaturen unter 100 °C zu finden sind, waren die Reaktionsprozesse mit Starttemperaturen oberhalb von 110 °C von Interesse. Zur Verzweigungsuntersuchung wurden Endprodukte der Copolymerisationsreaktionen mit der Anfangstemperatur ab 130 °C verwendet. Die molare Butylacrylatkonzentration betrug 50 % und 80 %. Reaktionen mit Monomeranteil von 20 % wurden nicht untersucht, da der BA-Anteil in dem Copolymer für die Bestimmung der Verzweigung zu gering ist.

Abbildung 4.3.8 zeigt den für die Verzweigungsbestimmung relevanten Teil erhaltener ^{13}C -NMR-Spektren. Der BA-Anteil betrug 50 %, und die Reaktionen wurden bei 130 °C, 160 °C und 180 °C durchgeführt.

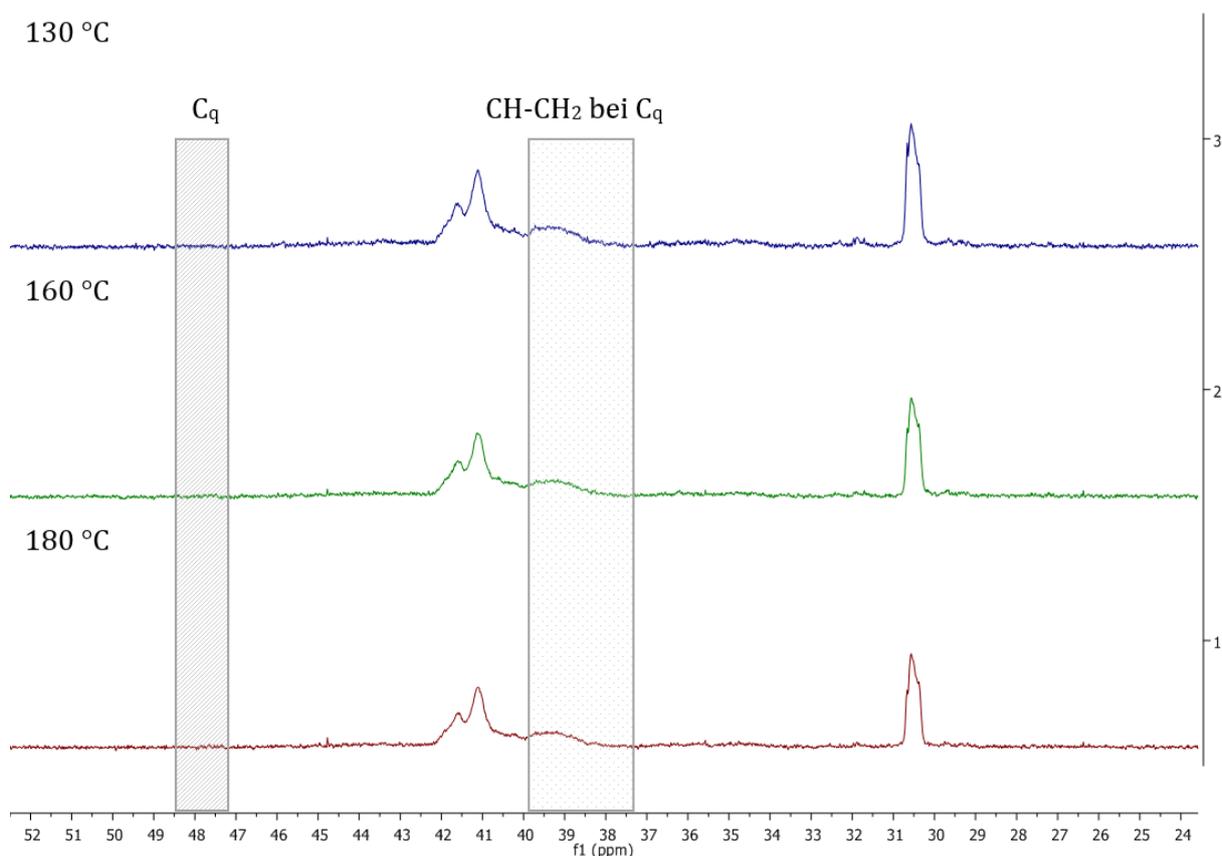


Abbildung 4.3.8 Repräsentativer Teil des ^{13}C -NMR-Spektrums von Styrol-Butylacrylat-Copolymeren mit molarem BA-Anteil von 50 % in CDCl_3 . Die anfänglichen Reaktionstemperaturen betragen 130 °C, 160 °C und 180 °C

Obwohl in dem Bereich, der den zum quartären Kohlenstoffatom CH-CH_2 nächsten Gruppen entspricht, sind kleine Peaks bei allen drei Temperaturen zu sehen, in dem erwarteten Bereich von 47,2 ppm bis 48,4 ppm sind allerdings keine Peaks von C_q vorhanden. Da die Konzentration des BA im Copolymer von 50 % nicht ausreichend für die Detektion durch NMR sein konnte, wurden Proben mit dem BA molaren Anteil von 80 untersucht. Genauso wie in Abbildung 4.3.8 sind kleine Peaks im Bereich von 37,4 ppm bis 39,9 ppm zu sehen, aber keine Peaks im Bereich vom quartären Kohlenstoffatom C_q (Abbildung 4.3.9).

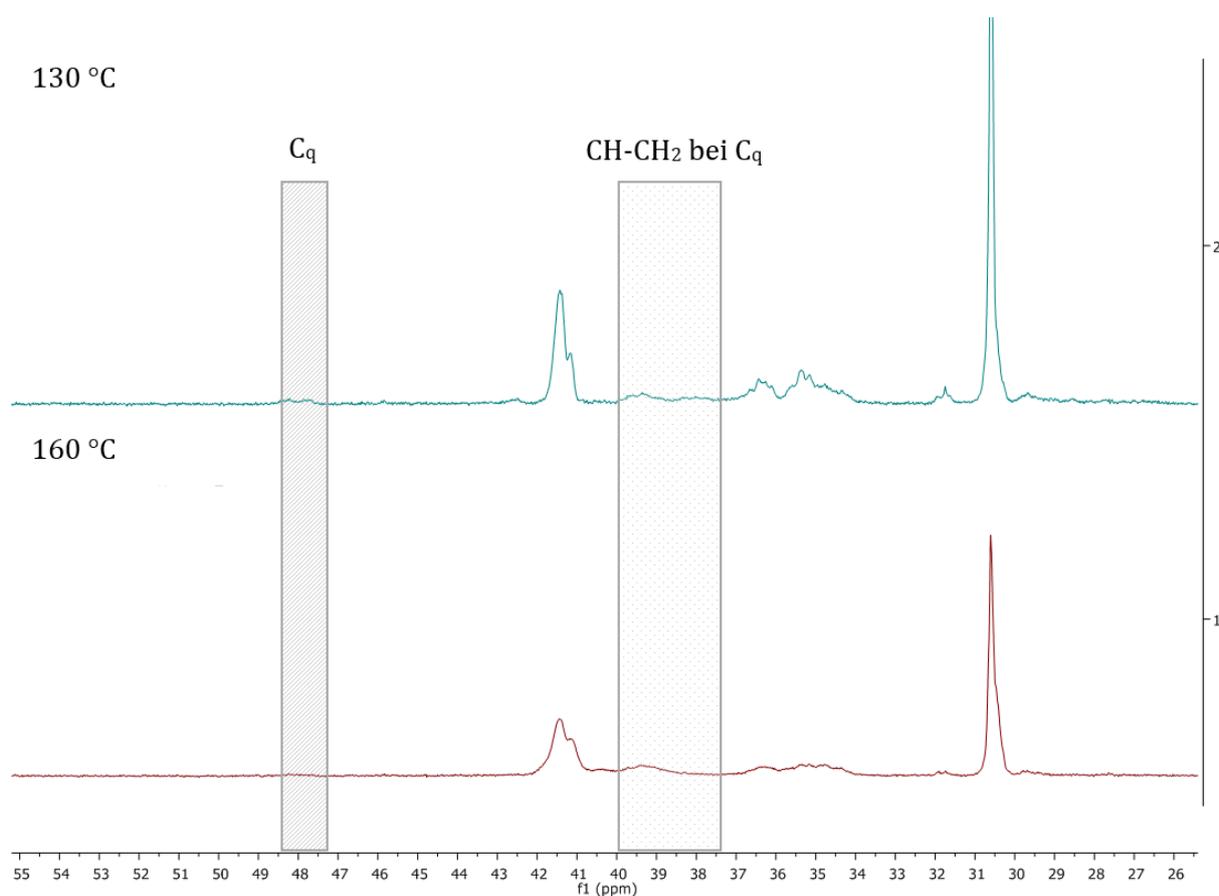


Abbildung 4.3.9 Repräsentativer Teil des ^{13}C -NMR-Spektrums von Styrol-Butylacrylat-Copolymeren mit molarem BA-Anteil von 80 % in CDCl_3 . Die anfänglichen Reaktionstemperaturen betragen 130 °C, 160 °C und 180 °C

Da die Styrolanwesenheit *Backbiting*-Reaktionen verlangsamt, könnte der Verzweigungsgrad untersuchter Polymere unter der Empfindlichkeitsgrenze des Geräts

liegen. Schnelle Beweglichkeit der Polymerteilchen beschränkt die Wechselwirkungen und liefert scharfe Signale und Rausch auf den NMR-Spektren. Aufgrund dessen wurde ^{13}C -HRMAS(*high resolution magic angle spinning*)-NMR-Spektroskopie als Referenzmethode zur Bestimmung der Polymerverzweigung ausgewählt. Durch das Erreichen eines magischen Winkels von $54,74^\circ$ und die schnelle Rotation werden anisotrope Effekte verringert und die erhaltenen Signale verschärft.

PLESSIS^[78] untersuchte das Stoffsystem Styrol-Butylacrylat unter anderem mittels der ^{13}C -HRMAS-NMR-Spektrometrie. In Tabelle 4.3-4: Definition der Peaks von HRMAS ^{13}C -NMR-Spektren des n-BA/S in CDCl_3 ^[78] sind für die Verzweigung relevante Intervalle dargestellt.

Tabelle 4.3-4: Definition der Peaks von HRMAS ^{13}C -NMR-Spektren des n-BA/S in CDCl_3 ^[78]

Chemische Verschiebung [ppm]	Peaks-Definition
28,1-29,0	Endgruppe $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOBu}$
30,1	BA2- CH_2
32,5-36,0	BA-BA- CH_2
37,3-39,7	nächste CH_2 , CH-Gruppe zur Verzweigung
40,4	BA-CH
47,2	quartäres Kohlenstoffatom (C_q)

Zur Untersuchung mittels ^{13}C -HRMAS-NMR-Spektrometrie wurden die bei 160°C und 180°C hergestellten Copolymere mit einem molaren Styrolanteil von 50 % ausgewählt. In Abbildung 4.3.8 sind die für die Verzweigung relevanten Peaks dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das bei 180°C hergestellte Copolymer keinen C_q -Peak aufweist.

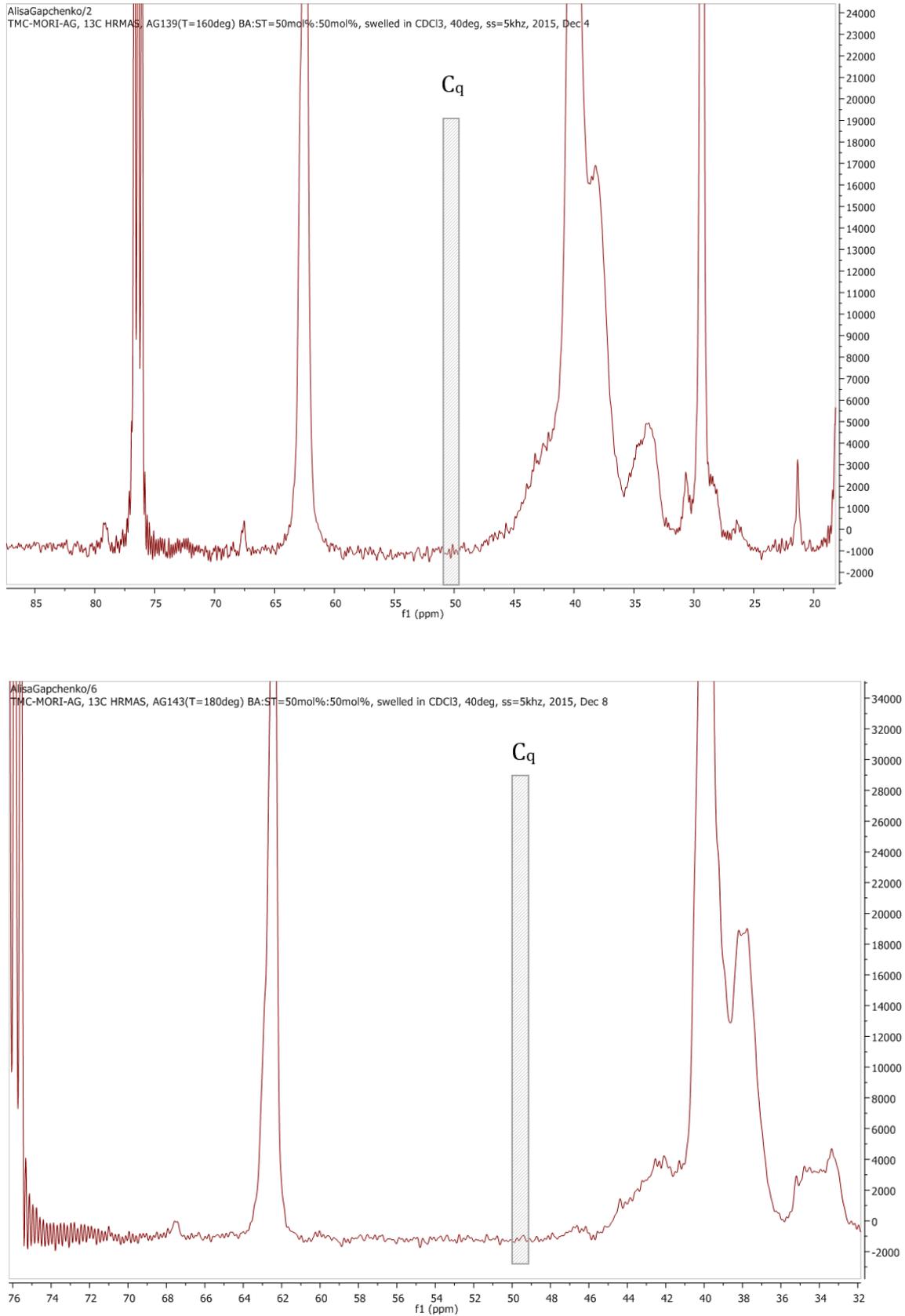


Abbildung 4.3.10 Repräsentativer Teil des ^{13}C -HRMAS-NMR-Spektrums von Styrol-Butylacrylat-Copolymeren mit molarem BA-Anteil von 50 % (Herstellungstemperatur der Copolymere 160 °C (oben) und 180 °C (unten))

Eine spektrometrische Untersuchung des bei 180 °C hergestellten Copolymers mit BA-Konzentration von 80 % zeigte die C_q -Peaks auf (Abbildung 4.3.11).

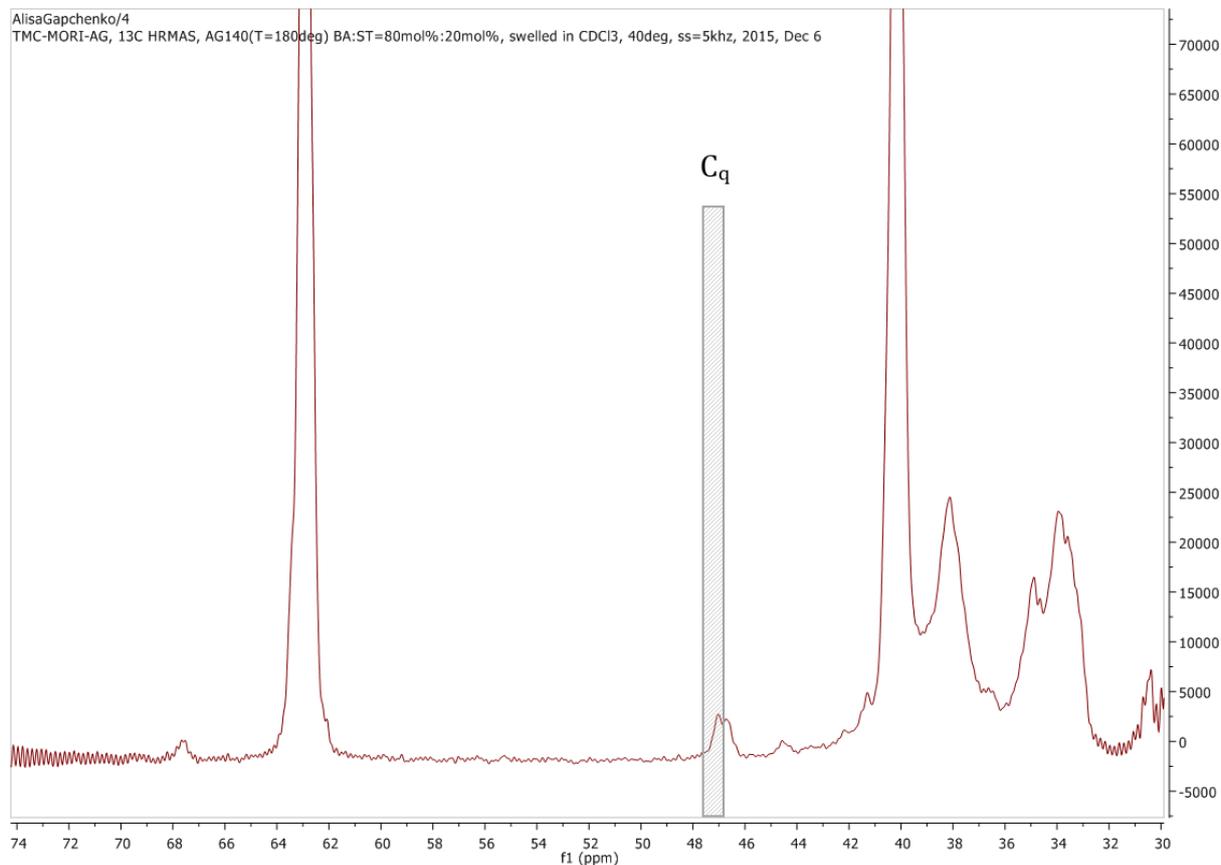


Abbildung 4.3.11 Repräsentativer Teil des ^{13}C -HRMAS-NMR-Spektrums von Styrol-Butylacrylat-Copolymeren mit molarem BA-Anteil von 20 % und Reaktionstemperaturen von 180 °C

Die berechnete Verzweigungsgrad liegt bei ca. 0,7 % (siehe Gl. 4.3-1). Dieser Wert entspricht den publizierten Werten von HAMZEHLOU^[93] (für 24 mol.% Styrol und einen Verzweigungsgrad von ca. 1 %) und von RASENACK^[94] (für 20 mol.% Styrol und einen Verzweigungsgrad von ca. 0,8 %).

Den Verzweigungsgrad des BA-Copolymers beeinflussen zwei Faktoren: Temperatur und Struktur der Polymerkette. Copolymerisation des Butylacrylats mit anderen Monomeren kann durch Anteil der Letzteren beeinflusst sein. Copolymerisation des n-Butylacrylats mit Methylmethacrylat weist extensiver ausgeprägte Kettenübertragungsreaktionen auf dem Polymer auf^[95]. Im Fall einer Copolymerisation von Styrol und Butylacrylat sind die

Reaktionen von Midchain-Radikalen unterdrückt. Die Backbiting-Reaktionen werden nur dann erfolgen, wenn das Akrylat die vorvorletzte Position in der Polymerkette hat. PLESSIS^[78] bestimmte, dass bei 75 °C die Verzweigungsanzahl von 14 bis 5 Stück pro 1000 Kohlenwasserstoffatome fällt, mit der Styrol-Konzentrationserhöhung von 0 % bis zu 10 %.^[97] Dabei wird auch die Geschwindigkeit des Intramolekulartransfers durch sterische Effekte beeinflusst. Im Vergleich zur Homopolymerisation des Acrylats kann die Geschwindigkeit des *Backbitings* bei der Copolymerisation von Styrol und Butylacrylat einen Faktor von 0,6 haben^[96,97].

Da die Aktivierungsenergie der β -Spaltung wesentlich höher als die von *Backbiting* ist, tritt die Spaltung mit Erhöhung der Temperatur öfter auf und hat einen entscheidenden Einfluss auf die Molmassenverteilung. Es wird die Bildung von Makromolekülen bevorzugt, und dadurch werden die Verzweigungsreaktionen unterdrückt. Die Verzweigung wurde bei dem Copolymer mit molarem BA-Anteil von 80 festgestellt, da ein höherer BA-Anteil in dem Fall eine günstige Kettenstruktur (mit dem BA in der vorletzten Position) ermöglicht. In anderen Fällen wird die Verzweigung durch sterische Hinderungen wegen erhöhtem Molanteil des Styrols niedergeschlagen.

Darüber hinaus führt die Abnahme des Schichtdrucks während der Erdölgewinnung zum erleichterten Anschließen unterschiedlicher Wasserreservoirs und zur weiteren Reduzierung der Erdölmenge im Förderprodukt. Heutzutage produzieren Ölkonzerne ca. drei Tonnen Wasser pro Tonne Erdöl aus den erschöpften Erdölschichten.

Beim Erscheinen der Verwässerungsintervalle, die durch einen Wasserbruch oder eine Kegelbildung der Sohlenwasser sowie durch Undichtheit des Bohrlochringraums verursacht werden, sollen die sekundären Ölfördertechniken (*enhanced oil recovery techniques*) durchgeführt werden, um diese Wasserfelder von der Erdölproduktion auszuschließen.

Unter den Maßnahmen zur Begrenzung der Wasserflutung fällt die größte Rolle auf Isolierungsarbeiten. Generell können die Methoden zur Wasserisolierung in mechanische und physikochemische Methoden eingeteilt werden (Abbildung 5.1.2)^[98].

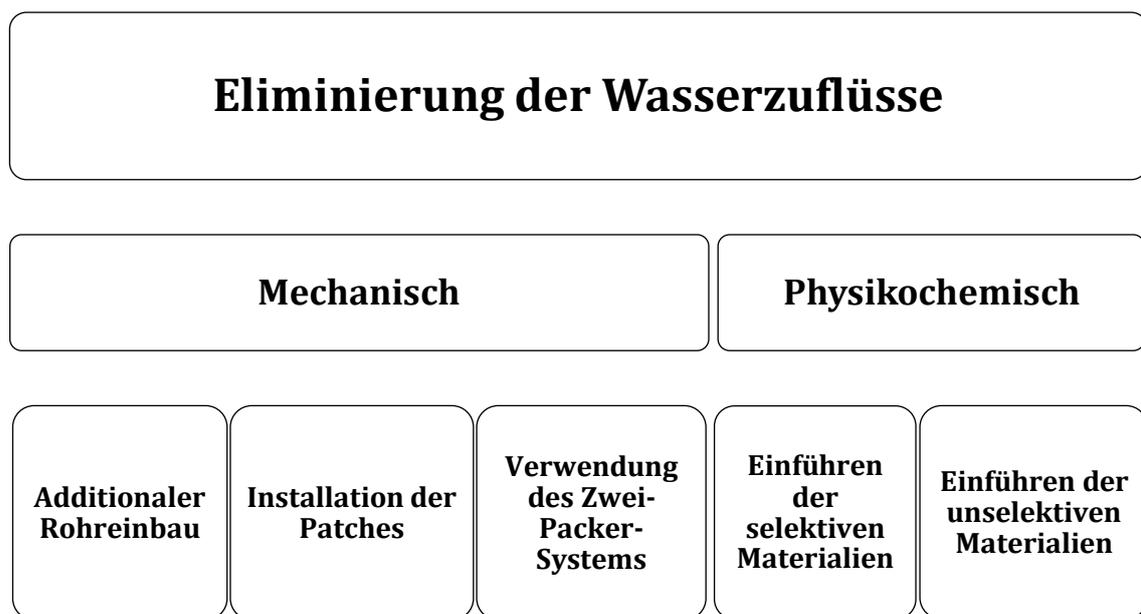


Abbildung 5.1.2 Klassifizierung der Methoden zur Eliminierung von Wasserzuflüssen

Mechanische Methoden basieren auf einer Verwendung von zusätzlichen Konstruktionen wie bspw. Packersystemen oder Rohreinbau. Hauptnachteile solcher Methoden sind der Verschluss von beiden Wasser- und Produktschichten und der höhere Materialaufwand. Die physikochemischen Methoden sind normalerweise günstiger im Vergleich zu den

mechanischen Methoden und unterscheiden sich in der Selektivität der verwendeten Stoffe.

Die unselektiven Materialien bilden einen Schirm, unabhängig von den Reservoirflüssigkeiten. Sie isolieren die ölgesättigten Schichten genauso gut wie die wassergesättigten Schichten. Als solche Stoffe können schnellhärtende Mischungen auf Basis von Harnstoff- oder Phenol-Formaldehydharz^[99,100] sowie Acrylharze^[101], Portlandzemente^[102] oder unterschiedliche belagsbildende Materialien verwendet werden. Chemisch unselektive Materialien können jedoch zum Abbau der Erdölgewinnung wegen des Verschlusses der Rohölschichten führen, genauso wie die mechanischen Methoden, deswegen bevorzugen Ölkonzerne immer mehr chemisch selektive Stoffe.

Der Mechanismus chemisch selektiver Materialien basiert meistens auf einer Wechselwirkung mit den in einer Fällung oder einer Gelierung des Stoffs in der Schicht resultierenden Wasserschichten. Damit werden Dichte und entsprechend auch der Filtrationswiderstand vergrößert und die Wasserschicht ausgeschlossen.

Alle chemisch selektiven Reagenzien sollen mindestens eine oder mehrere der folgenden Eigenschaften aufweisen, um eine gute Isolierung zu gewährleisten^[99]:

- die Fähigkeit zur Bildung eines Dichtmaterials bei der Reaktion mit Wasser,
- die Fähigkeit zur Bildung eines Dichtmaterials bei der Reaktion mit den Salzen des Wassers,
- die Unfähigkeit zur Bildung eines Dichtmaterials oder einer stabilen Emulsion bei der Reaktion mit dem Erdöl,
- die Fähigkeit zur Hydrophobierung der verwässerten Porenräume wegen der Oberflächenadsorption und die Unfähigkeit zur Adsorption in den Erdölschichten,
- die Fähigkeit zur Bildung stabiler Emulsionen oder Schäume in den Wasserschichten, die in Kohlenwasserstoffen instabil sind,
- die Fähigkeit zum Quellen im Wasser und zur Volumenabnahme in den Kohlenwasserstoffen.

Der Isolierungsmechanismus aller selektiven Materialien kann nach ihrer Funktionsweise in fünf Gruppen unterteilt werden^[103]

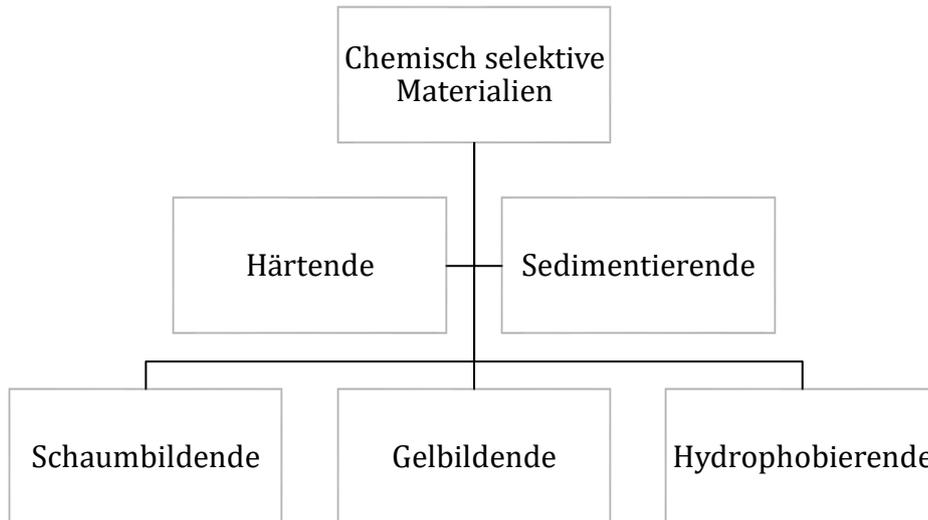


Abbildung 5.1.3 Klassifizierung der chemisch selektiven Materialien nach ihrer Funktionsweise^[103]

Härtende Reagenzien sind gut im Erdöl löslich und bilden eine undurchlässige Schicht. In dieser Klasse werden Polyurethanpolymere, Organosiliziumverbindungen oder Zementmischungen verwendet. Die Polyurethanharzanwendung ist in der Temperatur begrenzt. Der Arbeitsbereich für sie liegt ab 90 °C bis zu 150 °C. Die meisten angewendeten Polyurethanharze bestehen aus einer 50%igen Acetonlösung des Copolymers von Toluoldiisocyanat mit Polyoxypropylenglycol (UFP-50). Als Organosiliziumverbindungen können Ester der Orthokieselsäure^[104], Oligoorganoethoxy(chlor)siloxane^[105], Glykoether oder Metallorganosiloxane^[106] angewendet werden. Als Zemente werden verschiedene Modifizierungen des Portlandzements gebraucht^[102].

Sedimentierende Stoffe fallen meistens als Niederschlag in den Wasserschichten aus. Der Niederschlag kann bei der Reaktion zwischen den eingeführten Reagenzien oder bei der Reaktion mit in dem Lagerstättenwasser gelösten Salzen oder dem Lagerstättenwasser selbst gebildet werden.

Gleichzeitig bilden Mischungen auf Basis von Aluminiumsilikaten keinen Niederschlag, sondern amorphe Gele unter Reservoirbedingungen, und dadurch werden die Wasserschichten ausgeschlossen^[107].

Noch ein Weg, um ungewünschte Wasserzuflüsse zu minimieren, ist eine Hydrophobierung des Reservoirgesteins. Einige Emulgatoren, organische Polysiloxane und belüftete Spülungen können die Oberfläche hydrophobieren und dadurch die Filtrationsfähigkeit der Schichten mindern^[108,109].

Schaumbildende Systeme blockieren ihrerseits Wassertransportkanäle infolge einer Haftung von Gasbläschen auf der Oberfläche mit den folgenden Filmverbindungen der kolloiddispersen Stoffe^[110].

Unter den isolierenden Materialien sind die wasserlöslichen Polymersysteme der Acrylreihe am besten untersucht. Hauptsächlich werden Mischungen aus hydrolysiertem Polyacrylnitril (GIPAN) und Polyacrylamid (PAA) verwendet. GIPAN ist ein lineares Copolymer des Natriumacrylats (63-80 wt.%), Acrylamids (10-27 wt.%) und Akrylnitrils (1-10 wt.%).

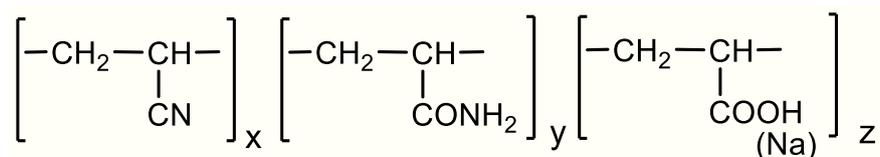


Abbildung 5.1.4 Strukturformel von GIPAN

Aufgrund der Anwesenheit von ionischen Gruppen zeigt GIPAN Polyelektrolyteigenschaften. Eine höhere Effektivität hat GIPAN jedoch in Lagerstättenwasser mit einer Salzkonzentration über 160 g/L. Unterhalb dieser Grenze fällt die Isolierungseffektivität eines solchen Systems scharf ab. Eine Temperatursteigerung beeinflusst die Struktureigenschaften des Polymers und führt zur Bildung eines mulmigen Gels, dessen strukturmechanische Eigenschaften die Anforderungen für gute Isolierung nicht erfüllen.

Die Verwendung der Polyacrylamidlösungen als Isolationsmittel basiert auf ihrer Fähigkeit, die Durchlässigkeit einer Gesteinspore selektiv zu beeinflussen. Nach der Behandlung des Gesteins mit der teilweise hydratisierten PAA-Lösung wird die Durchlässigkeit für Wasser mehrmals reduziert, ohne wesentliche Änderung für Kohlenwasserstoffe zu haben. Jedoch hat Polyacrylamid einige Nachteile. Erstens ist die

Löslichkeit des Polyacrylamids in Wasser temperaturabhängig und steigt mit der Temperaturerhöhung, wobei ab 130 °C eine Zerstörung der Polymerstrukturen anfängt, und damit ist die Anwendung begrenzt. Und zweitens kann die Verwendung der Polymerlösungen bei niedrigen Temperaturen zu ihrem Einfrieren führen.

Um solche Herausforderungen zu lösen, werden für die Polymerfluten nicht nur reine Lösungen dieser Polymere verwendet, sondern vernetzte Polymersysteme^[111,112]. Solche Systeme erhalten neben PAA, GIPAN, Carboxymethylcellulose oder Polyvinylalkohol geringere Konzentrationen von Vernetzungsmitteln wie zum Beispiel Lingosulfonat in Verbindung mit Kaliumbichromat. Infolge einer Redox-Reaktion bilden sich Cr^{3+} -Kationen, die die Makromoleküle der Polymere vernetzen können^[113].

Abbildung 5.1.5 stellt schematisch die Vernetzung des Polyacrylamids mit den Chrom-Kationen dar.

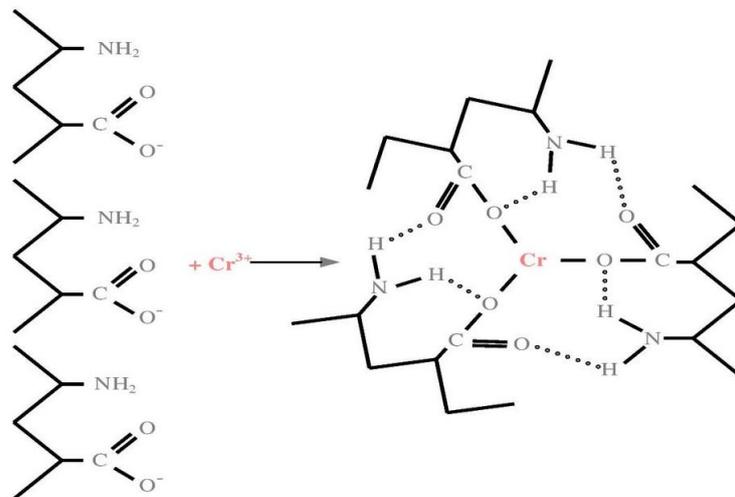


Abbildung 5.1.5 Vernetzung des Polyacrylamids mittels Cr^{3+} -Kationen

Trotz aller Vorteile der Polymersysteme haben diese auch einige Nachteile, die ihre Verwendung erschweren. Vor allem wird der größte Teil aller Isolierungsmittel aus trockenen Polymeren am Ort vorbereitet, und dafür werden zusätzliche Geräte und Wasser benötigt. Dabei wird Wasser nicht nur als Lösungsmittel, sondern auch als ein Puffer zwischen den Komponenten des Polymersystems dienen, die oft voneinander

getrennt in die Schicht gepumpt werden sollen, um eine vorzeitige Reaktion zu vermeiden. All das erfordert es, eine große Menge Wasser vor Ort zu haben, was oft nicht der Fall ist, und verursacht zusätzliche Kosten. Darüber hinaus führt eine Auflösung der Polymere in Wasser häufig zur inhomogenen Stoffverteilung oder sie kann zur vorzeitigen Gelierung der Mischung führen. Deswegen ist die Entwicklung alternativer, kostengünstiger Isolierungsmittel zurzeit sehr nachgefragt.

Im Gegensatz zu gelösten Polymersystemen sind Emulsionen homogene Mischungen und können direkt angewendet werden, wenn das Stoffsystem notwendige Eigenschaften zur Isolierungsarbeit aufweist. In den folgenden Kapiteln wird die Anwendungsmöglichkeit der Styrol-Butylacrylat-Emulsion als Isolierungsmittel nachgewiesen.

5.1.1 Latex-Emulsion als Isolierungsmaterial: Ergebnisse und Diskussion

Wie oben beschrieben, sollen selektive Isolierungsmaterialien eine dichte Schicht durch die Reaktion mit Wasser oder mit den in Wasser gelösten Salzen bilden. Es wurden im Rahmen dieser Arbeit erhaltene Copolymere mit unterschiedlichen Monomerzusammensetzungen und Herstellungstemperaturen bis zu 110 °C (aufgrund der Emulsionstabilität, siehe Kapitel 3.3) als mögliches System zur Isolierung untersucht. Die Fähigkeit der Styrol-Butylacrylat-Copolymere, ein Dichtmaterial zu bilden, wurde durch Einführen der wässrigen NaCl-, CaCl₂- und FeCl₃-Lösungen getestet, weil diese Salze oft in Schichtwasser auftreten. Für die Untersuchung wurden 2 % Salzlösungen vorbereitet und dann im Verhältnis 1:1 mit der Latexemulsion gemischt. Die Mischung wurde für fünf Minuten stehen gelassen. Ergebnisse wurden optisch bewertet und werden nachfolgend diskutiert.

Styrol-Butylacrylat-Copolymere mit dem Styrolanteil größer 50 Mol.% bildeten eine käsige homogen verteilte Masse beim Einführen der wässrigen NaCl-Lösung, wobei die Copolymere mit niedrigem Styrolanteil keine Formänderung zeigten (Abbildung 5.1.6). Gleiche Ergebnisse wurden für die bei 70 °C und 110 °C hergestellten Copolymere erhalten. Dadurch können die Molmassen und Durchmesser der Polymerpartikel als mögliche Einflussfaktoren ausgeschlossen werden.

70 °C



110 °C



NaCl, S/BA 80:20

NaCl, S/BA 50:50

NaCl, S/BA 20:80

Abbildung 5.1.6 Einfluss der NaCl-Lösung (2 %) auf Styrol-Butylacrylat-Copolymere. Molares Monomerverhältnis S/BA: 80/20 (links), 50/50 (mittel) und 20/80 (rechts); Herstellungstemperatur der Copolymere: 70 °C (oben) und 110 °C (unten)

Die Bildung einer käsigen Masse kann in diesem Fall durch den Verlust der Kolloidstabilität von Latexpartikeln erklärt werden. Laut der DLVO-Theorie hängt die Kolloidstabilität von den Anziehungs- und Abstoßungskräften ab. Die Partikel in der Emulsion sind durch die Bildung einer elektrolytischen Doppelschicht und die höheren gegenseitigen Abstoßungskräfte stabilisiert. Eine Einführung der Gegenionen zur Latexoberflächenladung (entgegengesetzt, aber gleich geladen) führt trotzdem zur Abnahme der Diffusionsschicht (entsprechend Zetapotenzial) an der Partikeloberfläche und als Folge zum Verlust der Partikelstabilität. VINCENT^[114] hat die Abhängigkeit des Zetapotenzials der Styrollatices von der NaCl-Konzentration in der kontinuierlichen Phase berechnet und bestimmt, dass die Salzkonzentrationen über 0,01 M zur irreversiblen Koagulation der Partikel führten. Im Fall der Styrol-Butylacrylat-Copolymere koagulierte bei einer Salzkonzentration von 0,03 mol/L (2%-Lösung) nur das Copolymer mit dem größeren Anteil von Styrol. Eine weitere Erhöhung der NaCl-Konzentration bis zu 0,1 mol/L hatte den Verlust der Kolloidstabilität von allen drei

Copolymerzusammensetzungen zur Folge, wobei das Copolymer mit einem BA-Anteil von 80 % nicht vollständig ausgefällt (Abbildung 5.1.7).



Abbildung 5.1.7 Einfluss der 0,1 M NaCl-Lösung auf die Stabilität der Styrol-Butylacrylat-Emulsion

Eine Steigerung des BA-Anteils in der Copolymerzusammensetzung führte außerdem zu einer Zunahme der Flockulationszeit. Ein Grund dafür könnte in der Erhöhung der kumulativen Oberflächenladung der Latexpartikel und einer damit einhergehenden Änderung des Zetapotenzials durch die Konzentrationserhöhung polarer Gruppen des Acrylats liegen. Zur gesamten Partikelladung wird eine entsprechend höhere Konzentration vom Elektrolyt benötigt, um die Diffusionsschicht so zu verkleinern, dass die Partikel ihre kolloide Stabilität verlieren und irreversibel koagulieren.

Im Gegensatz zu einwertigen Metallionen können die eingeführten zwei- und dreiwertigen Metallionen in die Emulsion zu einer Vernetzung vorhandener Copolymerketten führen. Wie in Abbildung 5.1.8 zu sehen ist, wurden alle drei Modifikationen der Copolymere bei Zugabe von Salzlösungen sowohl mit Ca^{2+} - als auch mit Fe^{3+} -Kationen in einen Feststoff umgewandelt.

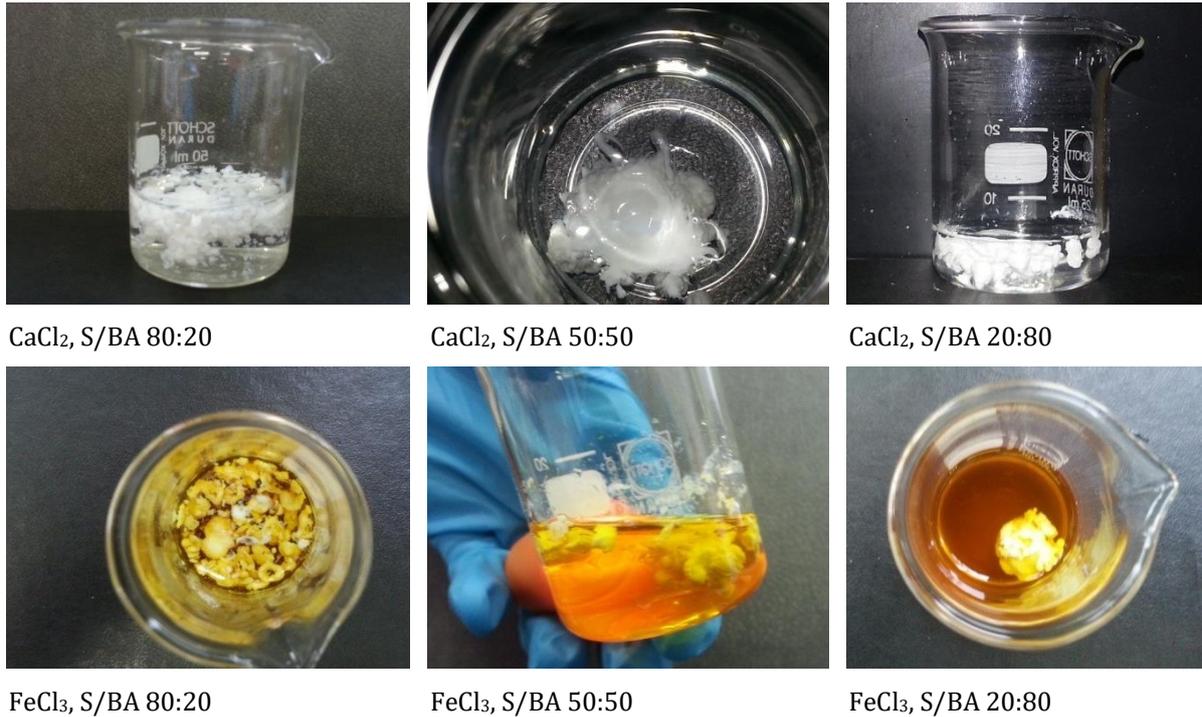


Abbildung 5.1.8 Einfluss der Ca^{2+} - und Fe^{3+} -Kationen auf die Styrol-Butylacrylat-Copolymere

Dabei beschleunigte sich die Feststoffbildung nach optischer Beobachtung mit einer Erhöhung des Acrylatanteils in der Copolymerzusammensetzung. Darüber hinaus beeinflusste das Monomerverhältnis im Copolymer die plastischen Eigenschaften der vernetzten Copolymere. Bei einem Styrolanteil von 80 % wurde eine flockenartige Masse gebildet. Mit einer Erhöhung des Anteils des Butylacrylats bildeten sich feste, gummiartige Knollen. Eine Vernetzung der Latexteilchen kann nur durch vorliegende polare Gruppen des Acrylats erfolgen. Um zu überprüfen, ob die Anwesenheit von Acrylaten in der Polymerstruktur einen entscheidenden Beitrag zur Feststoffbildung hat, wurde ein reines Polystyrolatex mit der Salzlösung von Ca^{2+} - und Fe^{3+} -Kationen versetzt. Der Styrollatex wurde nach dem bereits für die Copolymere beschriebenen Verfahren hergestellt (siehe Kapitel 3.2).

Wie Abbildung 5.1.9 zeigt, bildet auch das Polystyrol-Homopolymer einen Feststoff in Gegenwart von mehrwertigen Metallionen. Die dabei auftretende Flockenbildung lässt die Vermutung zu, dass die Polymerstruktur selbst eine geringe Rolle bei der Wechselwirkung mit den Kationen spielt.

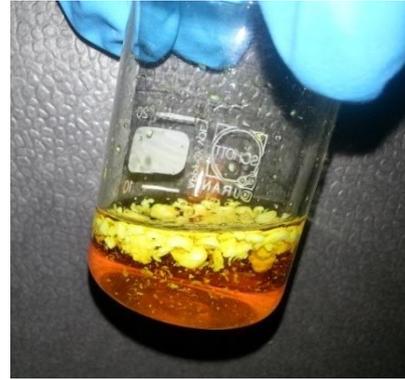
CaCl₂FeCl₃

Abbildung 5.1.9 Einfluss der Ca²⁺- und Fe³⁺-Kationen auf die Polystyrolemlusion

Eine Gemeinsamkeit der Co- und Homopolymersysteme besteht in der Anwesenheit ionischer Emulgatoren auf der Partikeloberfläche, durch welche eine Vernetzung erfolgen kann.

Die Bildung vernetzter Latex-Emulsionen kann mit zwei der folgenden vermutlichen Mechanismen erklärt werden. Der zuerst dargestellte Mechanismus ähnelt dem Vernetzungsprozess von Polyacrylamiden (siehe Abbildung 5.1.5), bei dem durch die Formation einer Kation-SO₃⁻-Bindung Polymerpartikel miteinander verknüpft werden können. Hierbei können die polaren Gruppen des Butylacrylats die negative Ladung auf den Partikeloberflächen noch weiter verstärken und die Bindungen festigen. Dieser Effekt kann die Unterschiede in den Struktureigenschaften gebildeter Feststoffe erklären.

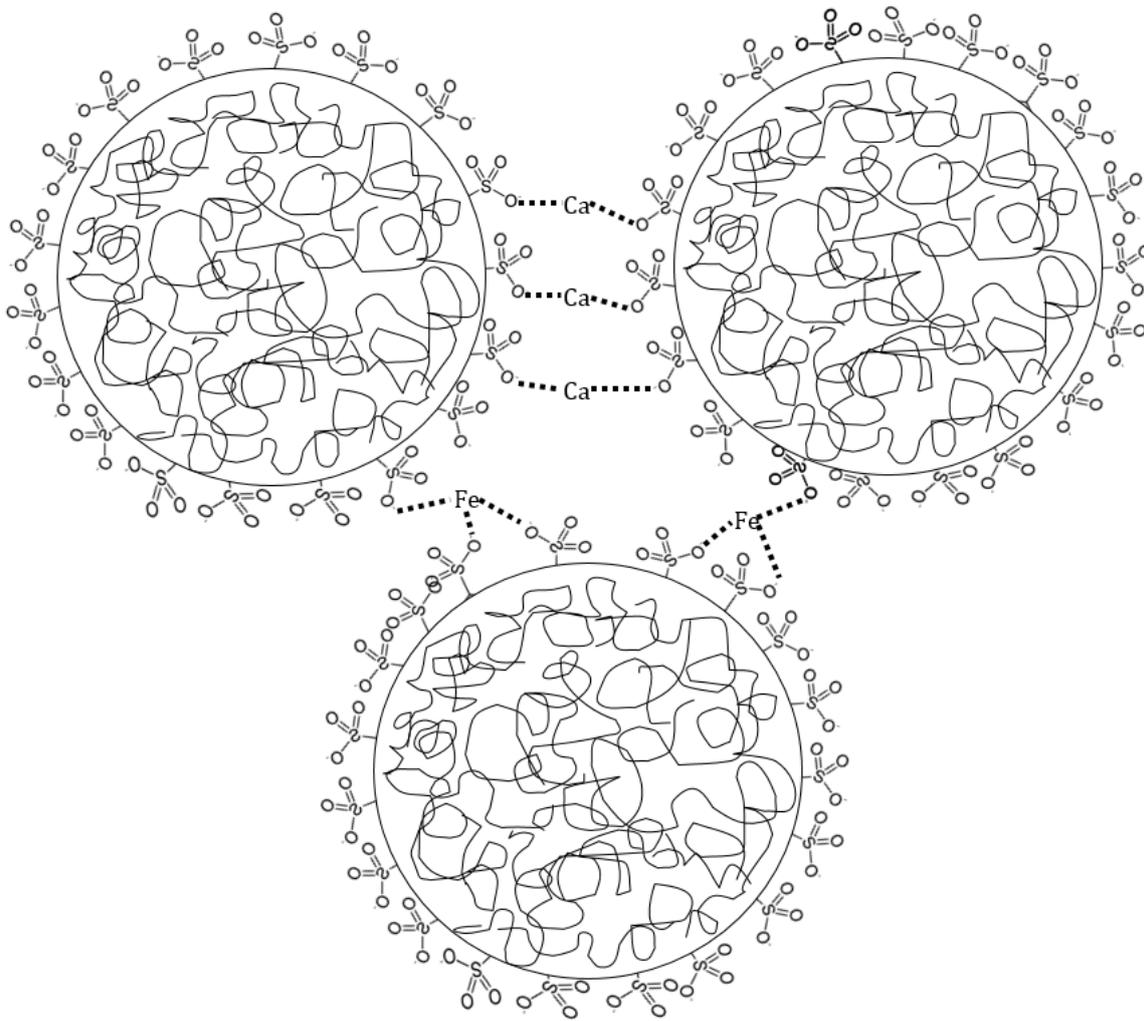


Abbildung 5.1.10 Vernetzung der Latexpartikel von mehrwertigen Metallen

Des Weiteren ist bekannt, dass ionische Emulgatoren ihre Löslichkeiten in Salzlösungen verlieren können und durch die Salzanwesenheit ausgefallen werden.

Um das Verhalten von SDBS in den verwendeten Salzlösungen zu simulieren, wurde jeweils eine 1%ige Lösung von SDBS mit 2%igen Lösungen von drei unterschiedlichen Metallsalzen gemischt. Dabei wurde eine Ausfällung des Emulgators in CaCl_2 - und FeCl_3 -Lösungen (Abbildung 5.1.11) beobachtet, während in Gegenwart von NaCl keine Änderungen der Löslichkeit festgestellt wurden. Dieses Ergebnis bestätigt den Stabilitätsverlust der Emulsion nach der DLVO-Theorie (Abbildung 5.1.7) und bestätigt nicht die Löslichkeitsabhängigkeit des Emulgators von der NaCl -Konzentration.



NaCl

CaCl₂FeCl₃

Abbildung 5.1.11 Einfluss der Salzlösungen auf die SDBS-Lösung

Im Vergleich zu NaCl verursacht die Anwesenheit der polyvalenten Kationen eine Erniedrigung der SDBS-Löslichkeit. Die so verursachte Ausfällung des Emulgators hat eine ungenügende Partikelstabilisierung und somit eine irreversible Koagulation zur Folge.

Unabhängig von den dargestellten Wirkungsmechanismen werden die Latices im salzigen Umfeld zu einem festen Material verbunden. Daher zeigten diese Emulsionen vielversprechende Eigenschaften, um Materialien für Isolierarbeiten werden zu können.

5.1.2 Einfluss der Ölfeldwasser- und Erdölkomposition: Ergebnisse und Diskussion

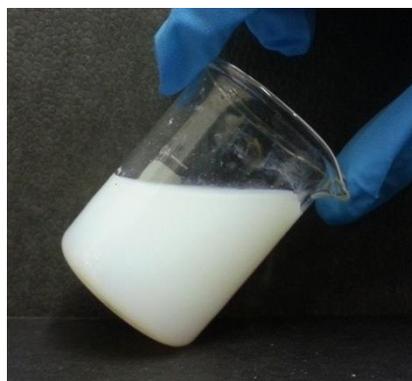
Wie bereits erwähnt, können Isolierstoffe bereits durch die im Ölfeldwasser enthaltenen Salze vernetzt werden. Diese Fähigkeit wird meist durch die Konzentrationen der polyvalenten Kationen kontrolliert. Schichtwasser besteht aus Mischungen verschiedener Salze, und die Zusammensetzung der unterschiedlichen Erdölfelder ist nicht identisch. Abhängig vom Salzgehalt wird Wasser nach der Salinität unterschieden: Frischwasser mit einem Salzgehalt bis 1 g/L, Brackwasser mit bis zu 10 g/L, salziges Wasser mit bis zu 50 g/L und die Laken mit über 50 g/L. Da die Salzzusammensetzungen sich in Abhängigkeit der Erdölfeldbedingungen drastisch unterscheiden können, wurde für die Experimente die Salzzusammensetzung der Lagerstättenwasser des aktiven Ölfelds „Chutirskoe“ (Republik Udmurtien, Russland) gewählt. Dessen Lagerstättenwasser ist als Brackwasser klassifiziert. Brackwasser ist heutzutage der am häufigsten anzutreffende

Wassertyp des Lagerstättenwassers. Somit ist die gewählte Zusammensetzung für eine Modellierung natürlicher Bedingungen gut geeignet.

Tabelle 5.1-1 **Zusammensetzung des Lagerstättenwassers des „Chutirskoe“-Erdölfelds**

Anion	Menge [mg/L]
Ca ²⁺	130
Mg ²⁺	37
Na ⁺	1200
HCO ₃ ⁻	93
SO ₄ ²⁻	100
Cl ⁻	2065

Die Salzlösung wurde mit der jeweiligen Emulsion im Volumenverhältnis 1:1 bei Raumtemperatur gemischt und für zehn Minuten stehen gelassen. Die Copolymere mit allen drei Zusammensetzungen (Verhältnis S/BA in Molanteil: 20/80, 50/50, 80/20) wurden durch die vorhandenen Kationen nicht vernetzt. Da die Temperatur die Vernetzbarkeit verstärken kann, wurde die Mischung auf 80 °C (Reservoirtemperatur des „Chutirskoe“-Ölfelds) erhitzt und für weitere zehn Minuten bei dieser Temperatur gehalten. In Abbildung 5.1.12 ist eine Mischung der Salzlösung mit der Styrol-Butylacrylatemulsion zu sehen. Die Lösungen sind nach dem Erhitzen unverändert geblieben.



Bei Raumtemperatur



Nach Erhitzen

Abbildung 5.1.12 **Temperatureinfluss auf die Vernetzbarkeit des Copolymers**

Wasser des „Chutirskoe“-Ölfelds enthalten die zweiwertigen Metalle Ca^{2+} und Mg^{2+} , die die Partikelkoagulation beeinflussen können. Deren Konzentration von ca. 0,02 % ist jedoch zu gering, um die Copolymere zu vernetzen. Dementsprechend kann die Latexemulsion kein Dichtmaterial direkt mit dem Schichtwasser bilden. Die Möglichkeit, die Latexemulsion für Isolierarbeiten zu verwenden, ist dennoch nicht auszuschließen.

Die Tatsache, dass die verwendeten Copolymere durch die Modellsalzlösung nicht vernetzt wurden, kann auch von Vorteil sein. Es ermöglicht einwandfreies Durchpumpen einer ausreichenden Stoffmenge in erforderlichen Bohrlochbereichen mit nachfolgender Vernetzung bei Einführung einer Salzmischung. Manche der heutzutage für Isolierarbeiten verwendeten Polymersysteme funktionieren nach dem gleichen Prinzip. Sie werden direkt im Reservoir durch die Einführung einer Lösung bestimmter Konzentration von mehrwertigen Metallen vernetzt^[115]. Abbildung 5.1.13 bestätigt diese Vermutung. Die weitere Zugabe einer 6 % CaCl_2 -Lösung zu den Mischungen der Copolymere mit der Modellsalzlösung führte zur Bildung des vernetzten Feststoffes.



Abbildung 5.1.13 Copolymervernetzung durch Einführen einer CaCl_2 -Lösung

Die Fähigkeit zur Feststoffbildung ist nicht der einzige Auswahlfaktor hinsichtlich der Eignung des Stoffsystems zur Isolierung der Wasserschichten. Die Selektivität ist für eine erfolgreiche tertiäre Ölgewinnung von großer Bedeutung. Um für eine Anwendung geeignet zu sein, muss das vernetzte Copolymerpolster nicht nur in den Wasserschichten über einen langen Zeitraum stabil bleiben, sondern darf darüber hinaus auch in den Erdölschichten keinen dichten Schirm bilden.

Für die Selektivitätsprüfung wurde das Erdöl des „Chutirskoe“-Ölfelds verwendet, um das Experiment realitätsnah durchzuführen. Dieses Erdöl enthält ca. 38 % Paraffin-Naphthendestillationsfraktionen und wird den Methannaphten Erdöle nach der Klassifizierung von SACHANEN und WIRABIANZ^[116] zugeordnet. In Tabelle 5.1-2 ist die Erdölzusammensetzung dargestellt.

Tabelle 5.1-2 **Zusammensetzung des Erdöls des „Chutirskoe“-Ölfelds^[122]**

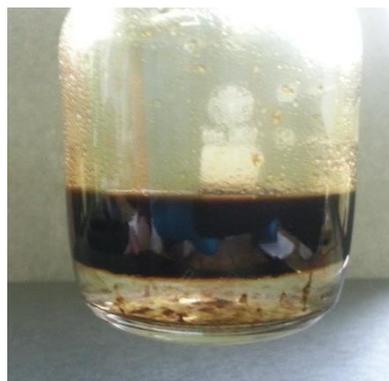
Destillatfraktionen [%]			
Paraffin-Naphthene	Aromaten	Abdampfrückstand	Asphaltene
37,51	37,52	16,92	8,05
	davon:		
	Monozyklisch	17,03	
	Bizyklisch	17,31	
	Polyzyklisch	3,17	

Im Folgenden wird das experimentelle Vorgehen zur Selektivitätsbestimmung dargestellt. Für die Versuche wurden die oben beschriebenen vernetzten Copolymere verwendet. Zum in eine Salzlösung eingebrachten vernetzten Styrol-Butylacrylat-Copolymer (molares Verhältnis S/BA ist 80/20) wurde eine gleiche Menge von Erdöl gegeben. Anschließend wurde diese Lösung für zehn Minuten geschüttelt und stehen gelassen, bis die Erdöl- und Wasserphasen sich wieder komplett voneinander trennten.

Wie in Abbildung 5.1.14 zu erkennen ist, wurde nach dem Aufräumen kein Copolymer in der wässrigen Phase nachgewiesen. Anschließend wurde die Wasser-Rohölmischung gesiebt, um sicherzustellen, dass die Copolymereteilchen sich komplett in der Ölphase lösten. Es wurden keine Spuren von Polymer im Sieb nachgewiesen.



S/BA 80:20, vor Schütteln



S/BA 80:20, nach Aufräumen

Abbildung 5.1.14 Nachweis der Copolymerselektivität für das Erdöl des „Chutirskoe“-Ölfelds

Dieselbe Prozedur wurde mit zwei weiteren Copolymerzusammensetzungen wiederholt. Zu in der Salzlösung vernetzten Copolymeren mit einem molaren Styrolanteil von 50 und 20 wurde jeweils die gleiche Menge Erdöl zugegeben, die Mischung wurde für zehn Minuten geschüttelt und bis zur Aufräumung stehen gelassen.



S/BA 50:50, nach 20 Minuten



S/BA 20:80, nach 24 Stunden

Abbildung 5.1.15 Prüfung der Copolymerselektivität für das Erdöl des „Chutirskoe“-Ölfelds

Im Fall des Styrolanteils von 50 % dauerte das Aufräumen mit 20 Minuten doppelt so lange wie beim Copolymer mit 80 % Styrol. Die Mischung mit dem geringsten Styrolanteil von 20 % zeigte kein Aufräumen im Verlauf von 24 Stunden (Abbildung 5.1.15). Hierbei zeigte das Filtrieren beider Mischungen durch ein Sieb keine ungelösten Copolymeranteile. Aufgrund dieser Ergebnisse kann vermutet werden, dass Copolymere

abhängig von der Zusammensetzung unter anderem als Emulgatoren der Invertemulsion wirken können.

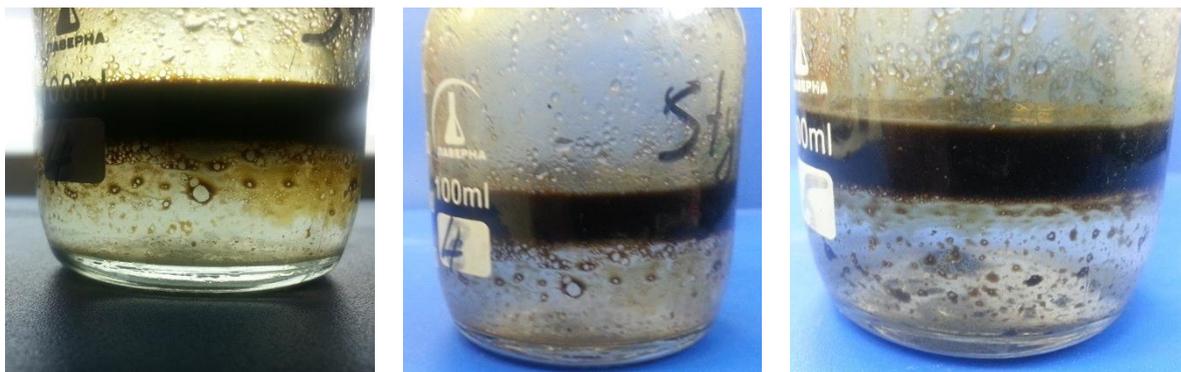
Mit der Erhöhung des BA-Anteils bekommt vermutlich das Copolymer die Eigenschaft eines Emulgators und ist somit in der Lage, Erdöl-Wassermischungen zu stabilisieren. Es erklärt eine Verdoppelung der Aufrahmzeit bei Anwendung des Copolymers mit 50 % Styrolanteil und kein Aufrahmen der Mischung mit 20 % Styrol erklärt werden.

Es ist allerdings zu beachten, dass die Eigenschaften aufgrund der Copolymerzusammensetzung in Zusammenhang mit der Erdölzusammensetzung zu betrachten sind. Daher wurden vergleichende Messungen mit einem Rohöl aus dem „Severo-Klyuchevskoe“-Ölfeld (Tabelle 5.1-3) durchgeführt, das einen höheren Anteil der Paraffin-Naphtenfraktion enthält.

Tabelle 5.1-3 **Zusammensetzung des Erdöls des „Severo-Klyuchevskoe“-Ölfelds^[122]**

Destillatfraktionen [%]			
Paraffin-Naphthene	Aromaten	Abdampfrückstand	Asphaltene
62,22	28,24	7,01	2,53
	davon:		
	Monozyklisch	11,50	
	Bizyklisch	8,34	
	Polyzyklisch	8,40	

Mit dem Rohöl des „Severo-Klyuchevskoe“-Ölfelds wurde eine entsprechende Prozedur zur Selektivitätsprüfung durchgeführt. Abbildung 5.1.16 zeigt Erdöl-Wassermischungen nach Ende des Aufrahmprozesses. Obwohl nach dem Filtrieren keine ungelösten Copolymeranteile nachgewiesen wurden, erfolgte das Aufrahmen innerhalb von zehn Minuten bei allen Copolymerzusammensetzungen. Demnach zeigten die Copolymere jeweils eine gute Selektivität, jedoch keine Emulgierungseigenschaften im Vergleich zum Erdöl des „Chutirskoe“-Ölfelds mit einem niedrigeren Paraffin-Naphtheneanteil.



S/BA 20:80, nach Aufrahmen

S/BA 50:50, nach Aufrahmen

S/BA 80:20, nach Aufrahmen

Abbildung 5.1.16 Prüfung der Copolymerselektivität für das Erdöl des „Severo-Klyuchevskoe“-Ölfelds

Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass Latex-Emulsionen als eine Alternative zu den heutzutage verwendeten Isoliermaterialien verwendet werden können. Unter Berücksichtigung der Erdölszusammensetzung können maßgeschneiderte Copolymere zusammengestellt werden, um maximale Selektivität unter den gegebenen Bedingungen zu gewährleisten.

Über Isolierungsarbeiten hinaus können die Styrol-Butylacrylatstoffsyste me weitere Anwendungen in der Erdölindustrie finden. Diese Anwendungen werden im nächsten Kapitel betrachtet.

5.2 Additive zur Gefrierpunkterniedrigung: Stand des Wissens

Während vor ein paar Jahrzehnten meistens leichte Erdöle gefördert wurden, werden heutzutage Erdöle mit höherem Anteil an hochschmelzenden Paraffinen produziert. Ein hoher Gehalt an n-Alkanen erschwert die Produktion und den folgenden Erdöltransport, vor allem bei Förderung von Erdölschichten mit höheren Temperaturen. Während der Förderung an die Erdoberfläche sinkt die Temperatur des Erdöls. Dies führt zu einer Erhöhung der Viskosität und Ablagerung hochmolekularer Paraffine in verschiedenen Bereichen der Ölfeldausrüstung wie zum Beispiel Pumpen oder Rohren. Die Folgen solcher Ablagerungen sind eine Verringerung der Produktivität, Druckerhöhung in der

Rohrleitung und Verschleiß der Pumpen. Diese Schwierigkeiten treten ebenfalls beim nachgelagerten Transport durch Pipelines auf (Abbildung 5.2.1).

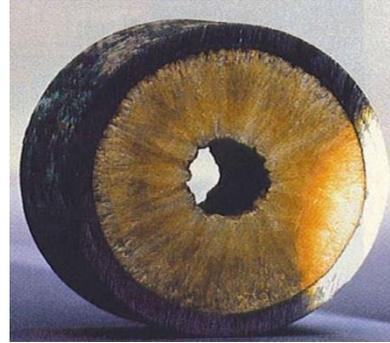
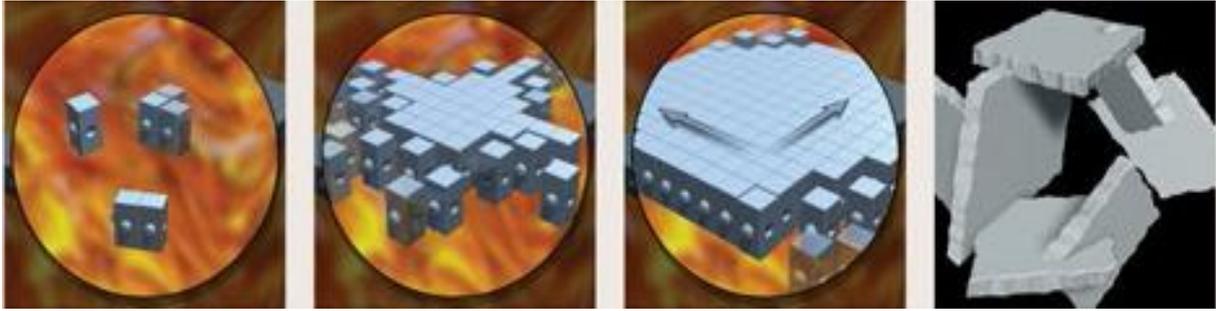


Abbildung 5.2.1 Paraffin-Ablagerungen auf Innenwänden während des Pipeline-Transports

Es gibt mehrere Theorien, die den Mechanismus des Beweglichkeitsverlustes des Rohöls erklären können. Die folgenden sind am weitesten verbreitet^[117]:

- Die mizellare Theorie betrachtet das Rohöl als stark assoziierte Flüssigkeit, in der durch Molekülassoziation Mizellen gebildet werden. Dabei tritt die Mizellenbildung bei den Temperaturen unterhalb des Gefrierpunkts der Kohlenwasserstoffe auf. Die Senkung der Temperatur führt zur stärkeren Immobilisierung der Mizellen und zum Verlust der Beweglichkeit.
- Die Solvatationstheorie basiert auf der Wechselwirkung von n-Alkankristallen mit dem umgebenden Kohlenwasserstoffmedium. Bei Senkung der Temperatur werden Kristallkeime von Molekülen der flüssigen Phase umrandet. Diese Orientierung der Moleküle bildet eine Solvathülle, die einen Teil des Mediums immobilisiert, wodurch die Mobilität des Erdöls verringert wird.
- Die Kristallisationstheorie beruht auf der Vermutung, dass der Mobilitätsverlust bei der Temperatursenkung durch Bildung einer kristallinen Phase verursacht wird. Die n-Alkane bilden dreidimensionale Kristallnetzwerke, zwischen denen die flüssige Phase eingesperrt wird. Dadurch wird die Beweglichkeit verloren (siehe Abbildung 5.2.2).



*  Paraffinkristall

Abbildung 5.2.2 Grafische Darstellung der Kristallisationstheorie^[118]

Unabhängig vom Entstehungsmechanismus stellen Paraffinablagerungen gefährliche Störfälle dar, aufgrund dessen werden in die Praxis unterschiedliche Methoden zur Gefrierpunktniedrigung des Paraffins angewendet. Zwischen vielen Methoden zur Gefrierpunktniedrigung, die beim Pipeline-Transport des Rohöls eingesetzt werden, gilt die Einbringung von chemischen Reaktanten als die wirkungsvollste Methode.

Die Additive sollen mit den Komponenten des Rohöls agieren, sodass die Starre des Rohöls verhindert wird. Eine der ersten Theorien der Funktionsweise von Additiven wurde von CHERNOZHUKOV^[117] vorgeschlagen. Laut dieser Theorie bestehen Additive aus einem polaren Teil, das eine ähnliche Struktur wie Paraffinkristall aufweist, und einem langkettigen unpolaren Teil. Die Additive werden auf der Paraffinoberfläche adsorbiert, wobei die polare Einheit des Additivs zu n-Alkanen und die unpolare zum Kohlenwasserstoffmedium gerichtet ist. Wegen des großen Volumens der unpolaren Gruppen (Polymereinheit) wird die Annäherung der n-Alkankristalle aneinander verhindert. Aufgrund dessen kann kein Kristallgitter gebildet werden und das Erdöl nicht erstarren wird (Abbildung 5.2.3).

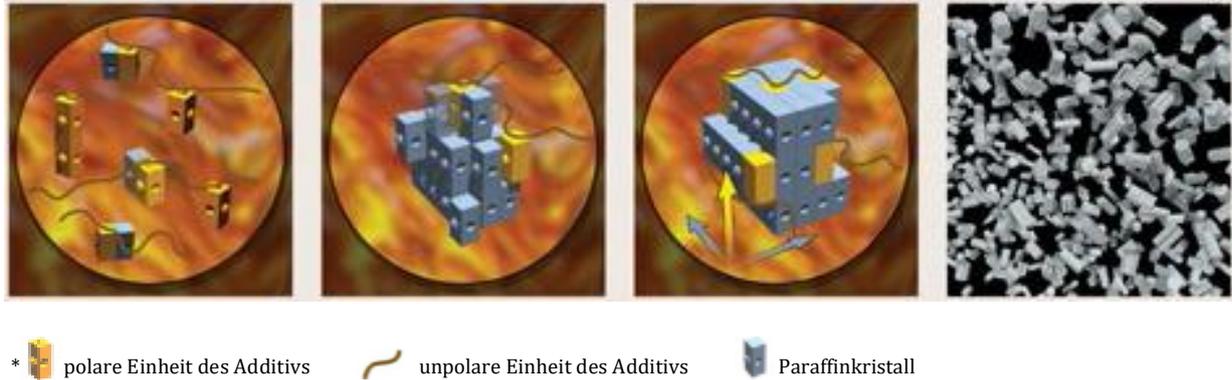


Abbildung 5.2.3 Wirkungsweise der Additive zur Gefrierpunktniedrigung^[118]

Die heutzutage am häufigsten verwendeten Additive zur Stockpunktniedrigung sind Copolymere von Ethylen-Vinylacetat, Maleinsäureanhydrid-Derivaten sowie Copolymere von Acryl- und Methacrylsäure^[119,120]. In Europa sind Polyacrylate verschiedener Strukturen verbreitet^[121]. Additive auf Basis der Styrol-Butylacrylat-Copolymere sind nicht bekannt. Das Vorhandensein von polaren und unpolaren Gruppen, zum Beispiel in Styrol-Butylacrylat-Copolymeren, ermöglicht jedoch einen potenziellen Einsatz als gefrierpunktniedrigende Additive.

5.2.1 *Styrol-Butylacrylat-Copolymere als Additive zur Stockpunktniedrigung: Ergebnisse und Diskussion*

Zusammen mit UCHAEV^[122] wurden im Rahmen dieser Arbeit Styrol-Butylacrylat-Copolymere als mögliche Additive zur Stockpunktniedrigung untersucht. Copolymere mit verschiedenen Monomerzusammensetzungen und Herstellungstemperaturen von 90 °C, 110 °C und 130 °C wurden verwendet, um den Einfluss der Molmassen auf die Temperaturerniedrigungseigenschaften nachzuweisen. Die Molmassenverteilungen der untersuchten Copolymere sind in Abbildung 5.2.4 dargestellt.

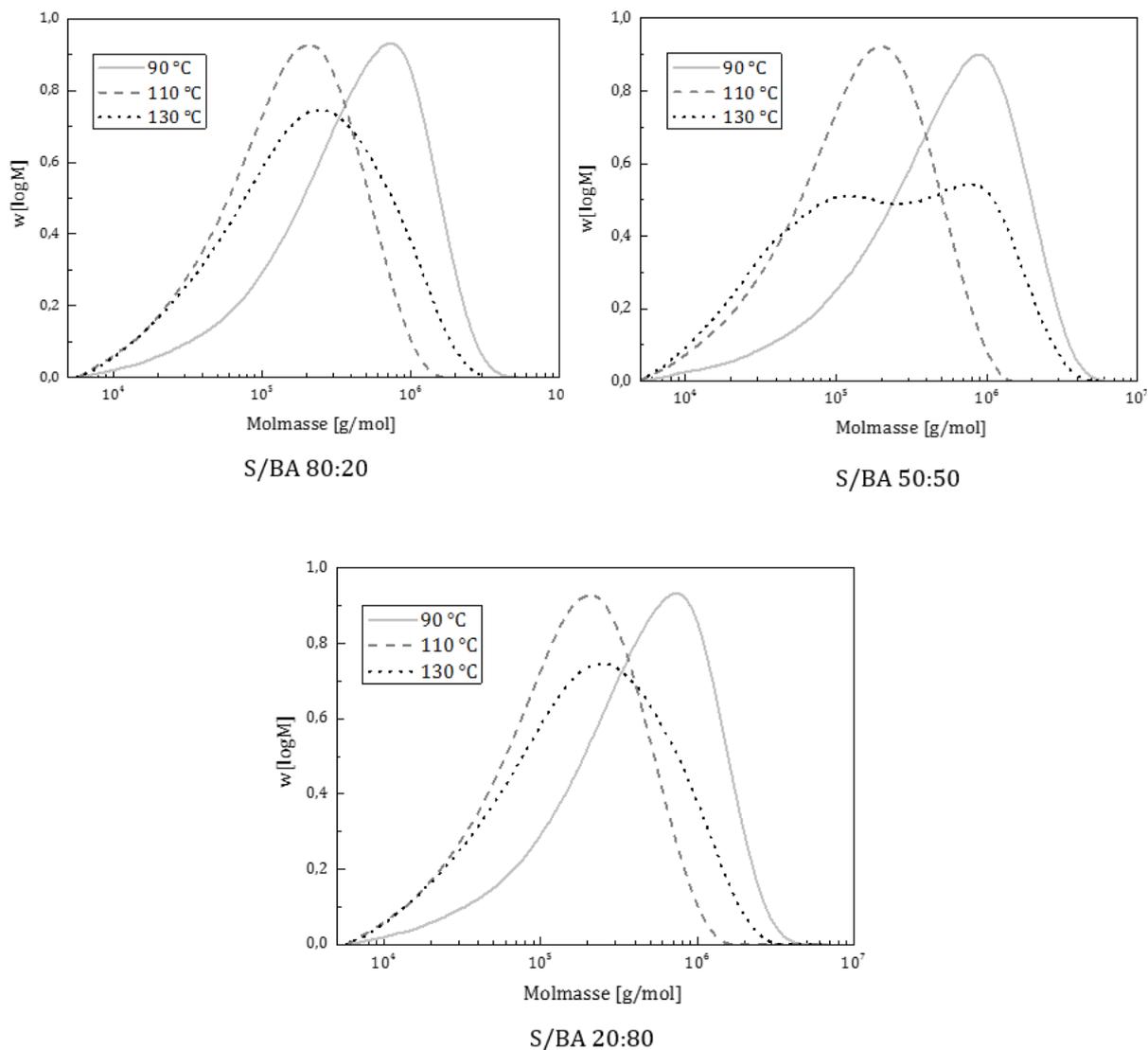


Abbildung 5.2.4 Molmassenverteilung untersuchter Copolymere

Da Erdölzusammensetzungen sich massiv unterscheiden können und einige Bestandteile des Erdöls mit den Copolymeren unerwünscht reagieren können, wurden die Experimente nicht mit echten Rohölen, sondern mit den Mischungen aus drei Paraffinen unterschiedlicher Zusammensetzung, n-Heptan und Toluol durchgeführt. Die Modellmischung bestand aus Toluol-Heptan im Massenverhältnis von 50/50 mit jeweiligem Paraffin in Massenanteil von 5. Abbildung 5.2.65 stellt die verwendeten Paraffine mit ihren Zusammensetzungen sowie ihren Gefrierpunkten dar.

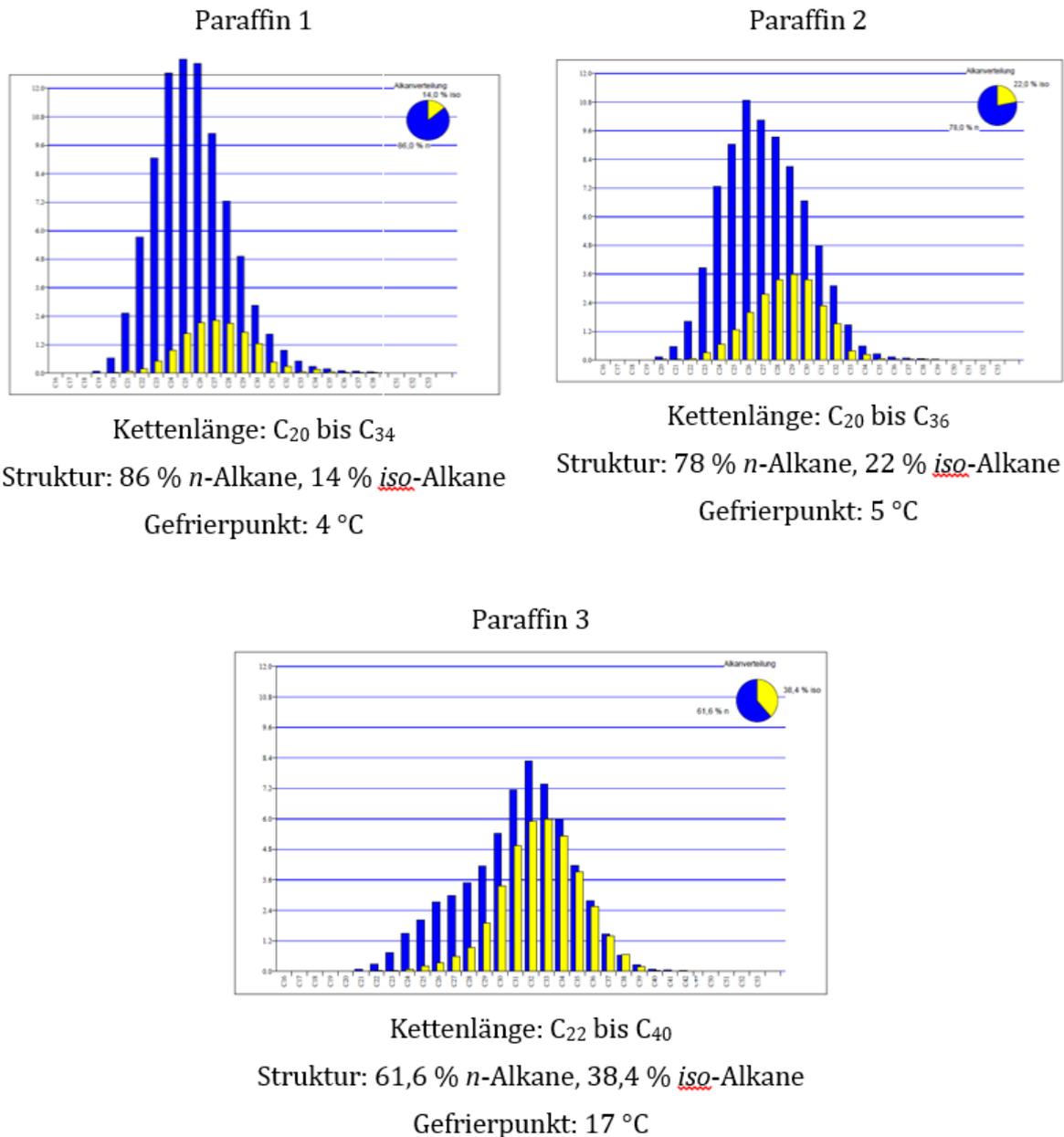


Abbildung 5.2.5 Eigenschaften der verwendeten Paraffine

Zur Prüfung der Fähigkeit der Styrol-Butylacrylat-Copolymere zur Gefrierpunktniedrigung wurde ASTM D5853 verwendet.

Zuerst wurden die Copolymere in festen Form gebracht. Dafür wurden sie in kaltem Methanol ausgefallen, der Niederschlag wurde filtriert und mittels Mikrowelle getrocknet. Dann wurde das Additiv in Massenanteil von 0,03 in auf 60 °C erwärmter Modellmischung zugegeben und die Lösung für 10 Minuten homogenisiert. Anschließend

wurde das Gemisch langsam in einem Kryostat bis zum Erreichen des Stockpunktes gekühlt.

Die Bewertung der Fähigkeit zur Stockpunkterniedrigung erfolgte aus dem Vergleich der Temperaturdifferenzen ΔT zwischen den Gefrierpunkten der reinen Modellmischung und des Gemisches Modellmischung mit Copolymer.

Abbildung 5.2.6 veranschaulicht den Einfluss der Styrol-Butylacrylat-Copolymere mit molarem Styrolanteil von 80 auf den Stockpunkt der Modellmischungen in Abhängigkeit von der Herstellungstemperatur. Das bei 130 °C hergestellte Copolymer zeigte die maximale Gefriertemperaturerniedrigung. Die Temperaturdifferenz für die Modellmischung mit Paraffin 1 betrug 11 °C. Die Gefriertemperatur der Modellmischung sank von 4 °C bis auf -7 °C beim Einführen des Copolymers. Für die Modellmischung mit Paraffin 2 betrug die Differenz 12 °C, die Gefriertemperatur sank entsprechend von 5 °C bis auf -7 °C. Bei der Modellmischung mit Paraffin 3 wies das Copolymer schlechtere Fähigkeiten zur Temperaturerniedrigung auf. Die Temperaturdifferenz betrug nur 4 °C. Der Gefrierpunkt der Modellmischung sank von 17 °C bis auf 13 °C beim Einführen des Copolymers.

Maximale Gefriertemperatursenkung für die dritte Modellmischung (Paraffin 3) zeigte das Copolymer mit der Herstellungstemperatur von 110 °C. Die Temperatursenkung betrug 6 °C. Das gleiche Copolymer zeigte höhere Effektivität sowohl bei der Modellmischung mit Paraffin 1 als auch bei der Modellmischung mit Paraffin 2. Die Temperaturdifferenz in beiden Fällen betrug 9 °C.

Die Copolymere, die bei 90 °C hergestellt wurden, zeigten viel geringere oder gar keine Temperaturerniedrigung. Ein vermutlicher Grund dafür ist die größere mittlere Molmasse des Copolymers im Vergleich zu den anderen Copolymeren.

Sowohl die Mollmassenverteilung als auch das Verhältnis von polaren und unpolaren Gruppen im Copolymer beeinflusst die Copolymerfähigkeiten zur Erstarrrtemperaturerniedrigung. Eine Verminderung des molaren Styrolanteils auf 50 % führte zu höheren Temperaturdifferenzen bei allen drei Modellmischungen und hatte im Gegensatz zu den Copolymeren mit einem molaren Styrolanteil von 80 % eine positive Wirkung auf die Temperaturerniedrigung in allen untersuchten Fällen (Abbildung 5.2.7). Die minimale Temperaturerniedrigung betrug 4 °C für das bei 90 °C hergestellte Copolymer und die Modellmischung mit Paraffin 3. Das bei 130 °C hergestellte Copolymer zeigte eine stabile Stockpunkterniedrigung von 10 °C bei allen drei Modellmischungen. Wie aus Abbildung 5.2.4 folgt, weist das bei 130 °C hergestellte Copolymer (molares Verhältnis S/BA 50:50) eine sehr breite Molmassenverteilung auf. Aufgrund dessen wird eine gute Einbaufähigkeit des Copolymers für verschiedene Alkangruppen erreicht. Eine Erhöhung des BA-Anteils führt vermutlich zu einem leichten Einbau der unpolaren Gruppen des Copolymers in das Alkanenetz und gleichzeitig zu einer besseren Repulsion der polaren Gruppen. Dadurch wird die Kristallisation der Alkane verhindert und der Stockpunkt erniedrigt.

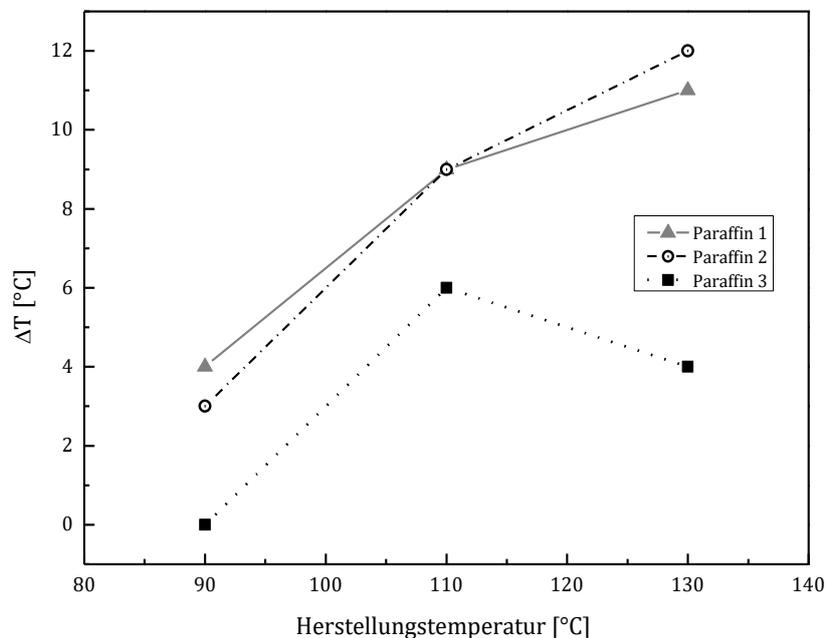


Abbildung 5.2.6 Einfluss der Styrol-Butylacrylat-Copolymere auf die Stockpunkte der drei Paraffine. Verhältnis Styrol – Butylacrylat in Molanteil von 80/ 20

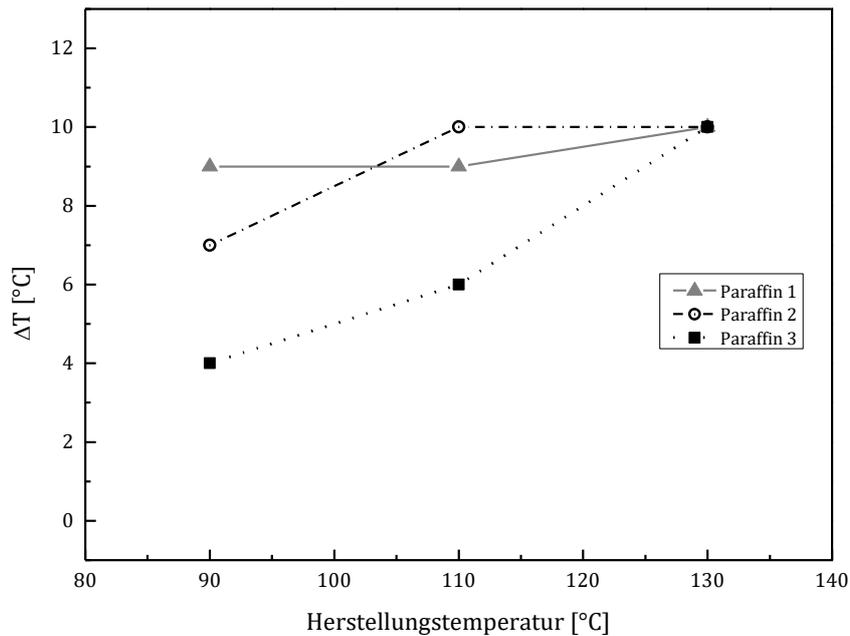


Abbildung 5.2.7 Einfluss der Styrol-Butylacrylat-Copolymere auf die Stockpunkte der drei Paraffine. Verhältnis Styrol – Butylacrylat in Molanteil von 50/ 50

Eine Verminderung des molaren Styrolanteils bis 20 % führte zu keiner weiteren Verbesserung der Fließeigenschaften. Diese Copolymere senkten den Stockpunkt bei allen Modellmischungen, zeigten aber eine kleinere Temperaturdifferenz im Vergleich zu den bereits beschriebenen Copolymeren. Wie in Abbildung 5.2.8 zu sehen ist, sinkt die Effizienz in der Reihe der Herstellungstemperaturen von 90 °C bis 110 °C bei allen drei Modellmischungen und steigt danach wieder bei Paraffin 1 und Paraffin 2. Ein Grund dafür kann die Struktur und Kettenlänge der Copolymere sein. Vermutlich haben Copolymere mit einer Herstellungstemperatur von 110 °C kürzere Ketten im Vergleich zu Copolymeren, die bei 90 °C hergestellt wurden. Außerdem können diese aufgrund des niedrigeren Styrolanteils zur Knollenbildung neigen. Diese Faktoren verhindern einen Einbau des Copolymers in das Paraffinnetz. Die Erhöhung der Herstellungstemperatur auf 130 °C führte zu Emulsionsinstabilität und breiteren Molmassenverteilungen. Damit wurde vermutlich ein optimales Verhältnis verschiedener Kettenlängen und Copolymerstrukturen erhalten, um die Kristallisation von n-Alkanen in der Modellmischung mit Paraffin 1 und Modellmischung mit Paraffin 2 zu verhindern.

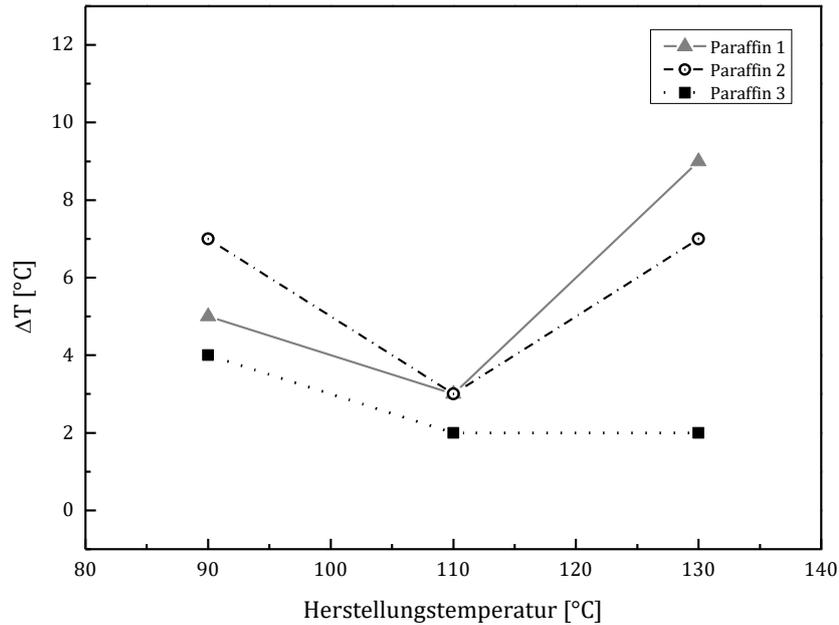


Abbildung 5.2.8 Einfluss der Styrol-Butylacrylat-Copolymere auf die Stockpunkte der drei Paraffine. Verhältnis Styrol – Butylacrylat in Molanteil von 20/ 80

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass Styrol-Butylacrylat-Copolymere geeignet sind, den Stockpunkt paraffinhaltiger Rohöle zu senken. Hierbei sind die Molmassenverteilungen und Strukturen sowohl der *n*-Alkane als auch der Copolymere von Bedeutung. Es wurden bessere Ergebnisse für die Modellmischungen mit Paraffin 1 und Paraffin 2 erhalten. Die beiden Modellmischungen (mit Paraffin 1 und Paraffin 2) bestehen größtenteils aus *n*-Alkanen und können mit Copolymeren besser reagieren als die *iso*-Alkane in der Modellmischung mit Paraffin 3. Ein anderer wichtiger Faktor ist das Verhältnis von polaren zu unpolaren Gruppen. Die Copolymere mit einem Styrol-Butylacrylat-Verhältnis in Molanteil von 50/ 50 wiesen maximale Effizienz bei allen drei untersuchten Modellmischungen auf. Diese Zusammensetzung der Styrol-Butylacrylat-Copolymere zeigt das optimale Verhältnis für die untersuchten Modellmischungen, kann aber für Rohöle mit anderer Zusammensetzung nicht geeignet sein. Um ein effektives Additiv zur Stockpunkterniedrigung zu synthetisieren, sollten die Eigenschaften des Rohöls berücksichtigt werden.

Literatur

- [1] Ger DRP 254672, *Farbenfabriken former F. Bayer & Co.*, **1912**
- [2] M. Luther, C. Heuck, Ger 558.890, *IG Farbenindustrie*, **1927**
- [3] R. P. Dinsmore, US 1 732 795, *Goodyear Company*, **1927**
- [4] H. Hopff, R. Kern, *Mod. Plast.* **23**, 153, **1946**
- [5] F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, A. I. Medalia, E. J. Meehan, *Emulsion Polymerization*, Interscience Publishers, New York, **1955**
- [6] D. Distler, *Wässrige Polymerdispersionen: Synthese, Eigenschaften, Anwendungen*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**
- [7] R. M. Fitch, *Polymer Colloids: A Comprehensive Introduction*, Academic Press, San Diego, London, Boston, New York, Sydney, Tokyo, **1997**
- [8] F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, A. I. Medalia, E. J. Meehan, *Emulsion Polymerization*, Interscience Publishers Inc., New York, **1955**
- [9] R. G. Gilbert, *Emulsion Polymerization A Mechanistic Approach*, *Academic Press*, London **1995**.
- [10] J. M. Asua, *Polymeric Dispersions: Principles and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London **1997**
- [11] P. A. Lovell, M. S. El-Aasser, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Eds., John Wiley and Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **1997**
- [12] M. Antonietti, K. Tauer, 90 Years of Polymer Latexes and Heterophase Polymerization: More vital than ever, *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, 204, 207–219
- [13] Tauer, K., Hernandez, H. F.; „Molecular Aspects of Radical Polymerisation-The Propagation Frequency“, *Macromol. Rapid Commun.*, **31**, 419-442, 2010
- [14] S. Buermann, M. Buback Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed radical polymerisation, *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, 27 191-254
- [15] O. F. Olaj, I. Biati, G. Gleixner; The laser flash-initiated polymerization as a tool of evaluating (individual) kinetic constants of free radical polymerization, 1. Outline of method and first results, *Macromol. Chem.*, **1985**, 186, 2569-2580
- [16] J. Pusch, A. M. van Herk; Pulsed Electron Beam Initiation in Emulsion Polymerisation, *Macromolecules*, **2005**, 38, 8694-8700

- [17] R. X. E. Willemse, B. B. P. Staal, A. M. van Herk, S. C. J. Pierik, B. Klumperman; Application of Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry in Pulsed Laser Polymerization. Chain-Length-Dependent Propagation Rate Coefficients at High Molecular Weight: An Artifact Caused by Band Broadening in Size Exclusion Chromatography, *Macromolecules*, **2003**, 36, 9797-9803
- [18] I. Schnöll-Bitai, C. Mader; Investigation of the Chain Length Dependence of k_p : New Results Obtained with Homogeneous and Heterogeneous Polymerisation, *Macromol. Symp.*, **2007**, 248, 33-40
- [19] M. J. Barandiaran, L. L. de Arbina, J. C. de la Cal, L. M. Gugliotta, J. M. Asua; Parameter Estimation in Emulsion Copolymerisation Using Reaction Calorimeter Data, *J. of App. Polym. Sci.*, **1995**, 55, 1231-1239
- [20] L. Varela de la Rosa, E. D. Sudol, M. S. El-Asser, A. Klein; Details of the emulsion polymerization of styrene using a reaction calorimeter, *J. of Polym. Sci.:Part A: Polym. Chem.*, **1996**, 34, 461-473
- [21] L. Varela de la Rosa, E. D. Sudol, M. S. El-Asser, A. Klein; Emulsion polymerization of styrene using reaction calorimeter. I-III., *J. of Polym. Sci.:Part A: Polym. Chem.*, **1999**, 37, 4054-4089
- [22] G. Marinangelo, W. H. Hirota, R. Guidici, Semi-Batch Emulsionpolymerization of styrene and butyl acrylate for production of high solid content latexes: Experiments and mathematical model, *HCem. Eng. Sci.*, **2011**, 66, 5875-5890
- [23] E. Ginsburger, F. Pla, C. Fonteix, S. Hoppe, S. Massebeuf, P. Hobbes, P. Sweals, Modelling and simulation of batch and semi-batch emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate, *Chem.Eng.Sci.*, **2003**, 58, 4493-4514
- [24] G.P. Marrs, Overpressure Protection of Batch Chemical Reactors, *6th Int. Sym. Loss Prev. and Safety Promotion in Process Industries*, Oslo, **1989**
- [25] R. H. Ottewill, Polymeric Dispersions: Principles and Applications, *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, **1997**, 217
- [26] H. G. Elias, *Makromoleküle*, 6.Aufl., Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York, **1999**
- [27] W. D Harkins, A general theory of the mechanism of emulsion polymerization, *Journal of the American Chemical Society*, **1947**, 69, 1428-44.
- [28] W. D. Harkins, A General Theory of the Reaction Loci in Emulsion Polymerization, *Journal of Chemical Physics*, **1945**, 13, 381-382

-
- [29] W. V Smith, R. H. Ewart, Kinetics of Emulsion Polymerization, *Journal of Chemical Physics*, **1948**, 16, 592–599
- [30] A. M. van Herk, B. Gilbert, *Chemistry and Technology of Emulsion polymerisation*, Blackwell Publishing, Oxford, **2006**
- [31] R. M. Fitch, C. H. Tsai, Particle Formation in Polymer Colloids, III: Prediction of the Number of Particles by Homogeneous Nucleation Theory, *Polym. Colloids*, **1971**, 73-102
- [32] J. A. Barton, O. F. Nolan, Incidents in the chemical industry due to thermal-runaway chemical reactions, *Hazards X: Process safety in fine specialty chemical plants, IChemE Symp.*, **1989**, 115, 3-18
- [33] H.-U. Moritz, *Sichere Handhabung chemischer Reaktionen*, Praxis der Sicherheitstechnik 3, Hrsg. G. Kreysa, O.-U.-Langer, Dechema, **1995**, 115-173
- [34] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, K.-O. Hinrichsen, H. Hofmann, U. Onken, R. Palkovits, A. Renken, *Technische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2. Auflage, **2013**
- [35] K. H. Reichert, H.-U. Moritz, *Polymer Reaktion Engineering*, DECHEMA Monogr., **2004**
- [36] H. Nilsson, C. Silvegren, B. Tornell, A calorimetric reactor system for kinetic studies of heterogeneous polymerizations. A calorimetric reactor for kinetic studies, *Chem. Scr.*, **1982**, 19, 164
- [37] K. H. Reichert, W. Geiseler, *Polymer Reaction Engineering*, VCH Verlag, Weinheim, Deutschland, **1989**
- [38] A. Urretabizkaia, E. D. Sudol, M. S. El-Asser, J. M. Asu, Calorimetric monitoring of emulsion copolymerization reactions, *J. of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1993**, 31, 2907-2013
- [39] Handbuch RC1, *Mettler Toledo*, **2010**
- [40] J. E. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Gulke, *Polymer Handbook*. 3. Auflage, Wiley-Interscience, **1989**
- [41] Merkblatt R004, *Thermische Sicherheit chemischer Prozesse*, BGR CI, **2011**
- [42] A. W. Adamson, A. P. Gast, *Physical chemistry of surfaces*, Wiley, 6. Auflage, **1997**.
- [43] K. G. Furton, A. Norelus, Determining the critical micelle concentration of aqueous surfactant solutions: Using a novel colorimetric method, *Journal of Chemical Education*, **1993**, 70, 254.
- [44] F. Krafft, H. Wiglow, Über das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser. III. Die Seife als Krystalloide, *Chem. Ber.*, 28, **1895**, 2566-73
- [45] Technical Information, *Pluronic PE types*, BASF, Ludwigshafen, **1996**

-
- [46] Technical Information, *Pluriol E types*, BASF, Ludwigshafen, **2005**
- [47] J. L. Gardon, Emulsion Polymerisation. I. Recalculation and Extension of Smith-Ewart Theory, *J. Polym. Sci: Part A-1*, **1968**, 6, 623-641
- [48] M. Harada, M. Nomura, H. Kojima, W. Eguchi, S. Nagata, *J. Polym. Sci.*, **1972**, 16, 811-817
- [49] G. H. J. van Doremaele, Model Prediction: Experimental Determination, and Control of Emulsion Copolymer Microstructure, Dissertation, University Eindhoven, **1990**.
- [50] T. P. Davis, K. F. O'Driscoll, M. C. Piton, M. A. Winnik, Copolymerization Propagation of Styrene with Alkyl Acrylates, *Polym. Int.*, **1991**, 24, 65-70
- [51] K. J. Ivin, Thermodynamics of Addition Polymerization, *J. Polym.Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2000**, 38, 2137-2146.
- [52] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [53] J. D. Campbell, F. Teymour, M. Morbidelli, High Temperature Free Radical Polymerisation. Modeling Continuous Styrene Polymerization, *Macromolecules*, **2003**, 36, 5491-5515.
- [54] J. Katzer, Dissertation, Iniversität Hamburg, **2011**
- [55] F. Kunde, unveröffentlichte Dissertation, Universität Hamburg, **2011**.
- [56] G. Arzemendi, J. M. Asua, Monomer Addition Policies for Copolymer Composition Control in Semicontinuous Emulsion Copolymerization, *J. Applied Polym. Sci.*, **1989**, 38, 2019-2023.
- [57] S. Canegallo, G. Storti, M. Morbidelli, S. Carra, Densimetry for On-line Conversion Monitoring in Emulsion Homo- and Copolymerization, *J. Applied Polym. Sci.*, **1993**, 47, 961-964.
- [58] M. A. M. Mballa, U. S Schubert, J. P. A Heuts, A. M. van Herk, Automated Batch Emulsion Copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate, *Polymer*, **2011**, 49, 314-326.
- [59], I. A. Maxwell, A. M Aerds, A. L German, Free radical copolymerization: an NMR investigation of current kinetic models, *Macromolecules*, **1993**, 26, 1956-1964.
- [60] F. G. Lueth, Diplomarbeit Universität Hamburg, **2011**.
- [61] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 7512-7515.
- [62] A. Mishra, S. Daswal, Copolymerization of N-Butylacrylate with Styrene by a Novel Photoinitiator, 1-(bromoacetyl)pyrene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 102, 3233-3239.
- [63] F. G. Lüth, Dissertation, Universität Hamburg, **2014**
- [64] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Handbook*, **1999**

-
- [65] T. Kelen, F. Tudos, Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **1975**, *A9(1)*, 1-27.
- [66] M Morton, S. Kaizerman, A. W. Altier, Swelling of Latex Particles, *J. Colloid. Sci.*, **1954**, *9*, 300-312
- [67] J. Guillot, Kinetics and thermodynamic aspects of emulsion copolymerization. Acrylonitrile-styrene copolymerization, **1981**, *32*, 593,
- [68] R. Pokorny, A. Zubov, P. Matuška, F. G. Lueth, W. Pauer, H.-U. Moritz, J. Kosek, J, Process Model for Styrene and n-Butyl Acrylate Emulsion Copolymerization in Smart-Scale Tubular Reactor, *Ind. And Eng. Chemistry Research*, **2016**, *55*, 472-484,
- [69] L. K. Kostanski, A. E. Hamielec, Influence of temperature on butyl acrylate – styrene copolymerization parameters, *Polymer*, **1992**, *33*, 3706-3710,.
- [70] G. Kaszas, T. Foldes-Bereznich, F. Tüdös, of radical copolymerization – XI. Investigation of the rate of initiation and copolymer composition of the system styrene-butyl acrylate-benzene, *J. Eur. Polym.*, **1984**, *20*, 395-398.
- [71] J. H Bradbury, H. W. Melville, The copolymerization of styrene and butyl acrylate in benzene solution, *Proc. R. Soc. London*, **1954**, *A222*, 456, 456-470.
- [72] GESTIS-Stoffdatenbank (Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung) <http://www.dguv.de/ifa/de/gestis/stoffdb/index.jsp>.
- [73] H. Kast, W. Funke, Thermally initiated emulsion polymerisation of styrene, *Macromol. Chem*, **1981**, *182*, 1553-1565.
- [74] K. S. Khuong, W. H. Jones, W. A. Pryor, K. N. Houk; The Mechanism of the self-initiated thermal polymerization of styrene. Theoretical solution of a classic problem, *J. Am. Chem Soc.*, **2005**, *127*, *4*, 1265-1277
- [75] S. M. Hasan, The Effect of the Purity of Ingredients, Oxygen, and Inorganic Particulate Dispersion on the Course of Styrene Emulsion Polymerization, *J. Polym. Sci.: Chem. Ed.*, **1982**, *20*, 2969
- [76] M. C. Grady, W. J. Simonsick, R. A. Hutchinson, Studies of Higher Temperature Polymerization of n-Butyl Methacrylate and n-Butyl Acrylate, *J. Macromol. Symp.*, **2002**, *182*, 149-168.
- [77] C. Quan, M. Soroush, M. C. Grady, J. E. Hansen, W. J. Simonsick, High-Temperature Homopolymerization of Ethyl Acrylate and n-Butyl Acrylate: Polymer Characterization, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 7619-7628,.

-
- [78] S. Srinivasan, M. W. Lee, M. C. Grady, M. Soroush, A. M. Rappe, Computational Study of Self-Initiation Mechanism in Thermal Polymerization of Methyl Acrylate, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 10787-94.
- [79] A. M. Zorn, T. Junkers, C. Barner-Kowollik, Synthesis of a Macromonomer Library from High-Temperature Acrylate Polymerization, *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, *30*, 2028-2035.
- [80] C. Plessis, G. Arzamendi, J. M. Alberdi, A. M. van Herk, R. J. Leiza, J. M. Asua, Evidence of Branching in Poly (butyl acrylate) Produced in Pulsed-Laser Polymerization Experiments, *Macromol. Rapid Commun.*, **2003**, *24*, 173-177.
- [81] J. Barth, M. Buback, P. Hesse, T. Sergeeva, Termination and Transfer Kinetics of Butyl Acrylate Radical Polymerization Studied via SP-PLP-EPR, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 4023-4031,
- [82] C. Plessis, G. Arzamendi, R. J. Leiza, H. A. S. Schoonbrood, D. Charmot, J. M. Asua, A Decrease in Effective Acrylate Propagation Rate Constants Caused by Intramolekular Chain Transfer", *Macromolecules*, **2000**, *33*, 4-7.
- [83] N. Nikitin, R. A. Hutchinson, The Effect of Intramolekular Transfer to Polymer on Stationary Free Radical Polymerization of Alkyl Acrylates, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 1581-1590.
- [84] S. Liu, S. Srinivasan, M. C. Grady, M. Soroush, A. M. Rappe, Backbiting and β -Scission Reactions in Free-Radical Polymerization of Methyl Acrylate, *International Journal of Quantum Chemistry*, **2014**, *114*, 345-360.
- [85] J. M. Asua, S. Beuermann, M. Buback, P. Castignolles, B. Charleux, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, J. R. Leiza, A. N. Nikitin, J.-P. Vairon, A. M. van Herk, Critically Evaluated Rate Coefficients for Free-Radical Polymerization, 5^{a,b}. Propagation Rate Coefficient for Butyl Acrylate, **2004**, *205*, 2151-2160.
- [86] A. N. F. Peck, R. A. Hutchinson, Secondary Reactions in the High-Temperature Free Radical Polymerization of Butyl Acrylate, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 5944-5951,
- [87] J. Chiefari, J. Jeffery, R. T. A. Mayadunne, G. Moad, E. Rizzardo, S. N. Thang, Chain Transfer to Polymer: A Convenient Route of Macromonomers, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 7700-7702.
- [88] W. Wang, A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, Consideration of Macromonomer Reactions in n-butyl Acrylate Free Radical Polymerization, *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, *30*, 2022-2027.

- [89] T. Junkers, S. P. S. Koo, T. P. Davis, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, Mapping Poly (butyl acrylate) product Distributions by Mass Spectrometry in a Wide Temperature Range: Suppression of Midchain Radical Side Reactions, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 8906-8912.
- [90] W. Wang, R. A. Hutchinson, Free-Radical Acrylic Polymerisation Kinetics at Elevated Temperatures, *Chem. Eng. Technol.*, **2010**, *11*, 1745-1753.
- [91] N. M Ahmad, F. Heatley, P. A. Lovell; Chain transfer to polymer in free-radical solution polymerization of n-butyl acrylate studied by NMR spektroskopi, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 2822-2827
- [92] SDBS – Spectral Database for Organic Compounds
http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
- [93] S. Hamzehlou, Y. Reyes, R. Hutchinson, J. R. Leiza, Copolymerization of n-Butyl Acrylate and Styrene: Terminal vs. Penultimate Model, *Macromol. Chem. Phys.*, **2014**, *215*, 1668-1678
- [94] C. Rasenack, Dissertation, Universität Hamburg, **2014**
- [95] P. A. Lovell, T. H. Shah, F. Heatley, Chain transfer to polymer in emulsion polymerisation of n- butylacrylate studied by carbon-13 NMR spectroscopy and gel permeation chromatography, **1991**, *32*, *4*, 98-103
- [96] W. Wang, R. A. Hutchinson, High Temperature Semibatch Free Radical Copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate, *Macromol. Symp.*, **2010**, *289*, 33-42.
- [97] C. Plessis, G. Arzamendi, R. J. Leiza, H. A. S. Schoonbrood, D. Charmot, J. M. Asua, and Polymer Microstructure of the Seeded Semibatch Emulsion Copolymerization of n-Butyl Acrylate and Styrene, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 5147-5157.
- [98] Surguchev, M. L.; Secondary and tertiary methods of enhanced oil recovery, Nedra, Moscow, **1985**.
- [99] G. T. Apasov, Practical Usage of Repair-Isolation Works with Combined Compositions, *Oilfield Engineering*, **2013**, *12*, 18-24.
- [100] G. T. Apasov, Laboratory studies of synthetic resin to be used for carrying out isolation work in wells, *Oilfield Engineering*, **2013**, *12*, 29-34.
- [101] Material Safety Data Sheets, HALAD Additive, *Halliburton*, Duncan, **2008**.
- [102] Cementing Services and Products Catalog, *Schlumberger*, Houston, **2007**.
- [103] Y.M., Basarygin, A.I., Bulatov, V.I., Dadyka; Materials and reagents for remedial cementing operations in oil and gas wells, *Nedra*, Moscow, **2004**.
- [104] RU 92010775, **1995**

- [105] RU 2377389, *Viscoelastic composition For Insulating Flow Of Stratal Water Into Wells*, **2009**
- [106] RU 2010132945, *Insulazion Method of Formation Water Inflow in Well and Lining Method of Bottm-Hole Formation*, **2012**
- [107] RU 2010141714, *Method Control Over Oil Desposit Development*, **2012**
- [108] V. I. Graifer, A. V. Smirnov, V. V. Ivanov, V. A. Kotelnikov, New technologies of JSC "RITEK" increase the efficiency of oil-producing complex, *Neftepromislovoe delo*, **1998**, 9-10, 7-10
- [109] S. V. Gusev, V. V. Mazaev , Ya. G. Koval, P. Huber, V. Burger, P. I. Meshkov, Results of Industrial Silicone Implants from Wacker Chemie in the Fields of JSC Yuganskneftegaz, *Neftyanoe hozyaystvo*, **1996**, 5, 72
- [110] M. N. Persiyancev, *Oil production in Extreme Environments*, Nedra-Bisnesscentr, Moscow, **2000**
- [111] L. H. Ibragimov, I. T. Mishenko , D. K. Cheloyanc, *Enhanced Oil Recovery*, Nauka, Moscow, **2000**
- [112] RU 2072422, *Oil Stratum Watering Method*, **1997**
- [113] Patent RU 2306326, *Gelling Composition For Killing Wells*, **2007**
- [114] A. M. van Herk, *Chemistry and Technology of eEmulsion polymerisation*, Blackwell Publishing, Oxford, **2006**
- [115] RU 2135756, *Process of Exploration of Inhomogeneous Strata*, **1999**
- [116] Ssachanen u. Wirabianz, *Petroleum 25*, Berlin, **1929**
- [117] R. A. Terteryan, *Depressor additive to crude oils, fuels and oils*, Chimiya, Moscow, **1990**
- [118] Technical Information, *Evonik VISCOPLEX Pour Point Depressant technologies*, Darmstadt, **2014**
- [119] US 3951929, *Polyacrylates and waxy residual fuel compositions thereof*, **1976**
- [120] EP 1086964 B2, *(Meth) acrylate copolymer pour point depressants*, **1999**
- [121] EA 012243 B1, *Depressant for highly paraffinic crude oil products for preparing thereof*, **2006**
- [122] A. Uchaev; Unveröffentlichte Forschungsergebnissen, Hamburg, **2015**
- [123] F. Stoessel, H. Fierz, P.Lerena, *Recent developments in the assessment of thermal risks of chemical processes. The Scale-Up of Chemical Processes*, Eastbourne, **1996**

Anhang

Beurteilen des thermischen Gefahrenpotentials

Um beurteilen zu können, ob eine Kühlpanne eine unkontrollierbare gefährliche Situation auslösen kann, muss die maximale Reaktionstemperatur bekannt sein.

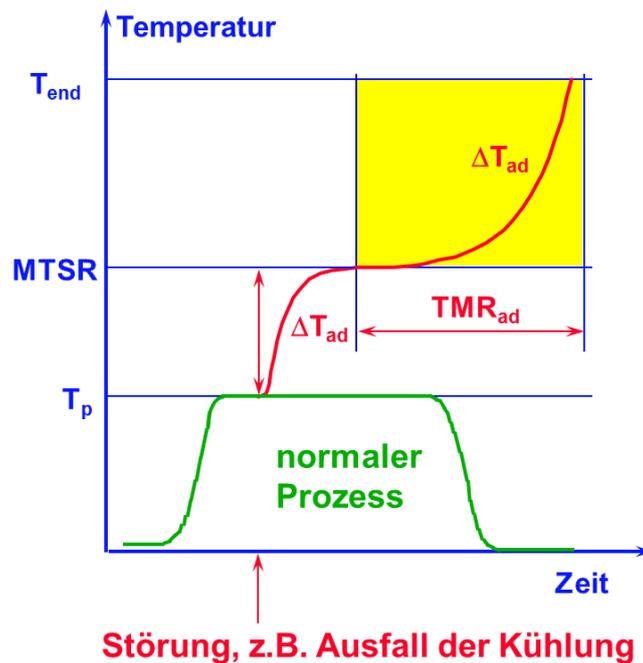


Abbildung 0.1 Temperaturbereichen einer durchgehenden Reaktion^[123]

T_p ist die Prozesstemperatur beim Beginn der Störung. $MTSR$ ist die maximale Temperatur der Synthese Reaktion, die von der Prozesstemperatur T_p und dem adiabatischem Temperaturanstieg abhängt.

$$MTSR = T_p + \Delta T_{ad}$$

0-1

Beim Erreichen der maximalen Reaktionstemperatur im Störfall können unerwünschte Zersetzungsreaktionen ausgelöst werden, deren Wärmefreisetzung ergibt

einen Wesentlichen schnellen Temperaturanstieg bis auf die adiabatische Endtemperatur T_{end} . Dies kann die Zerstörung des Reaktors mit einer Stofffreisetzung zur Folge haben.

In Abbildung unten ist thermisches Gefarpotential nach STÖSSEL-Klassifikation^[123] in graphischer Form dargestellt.

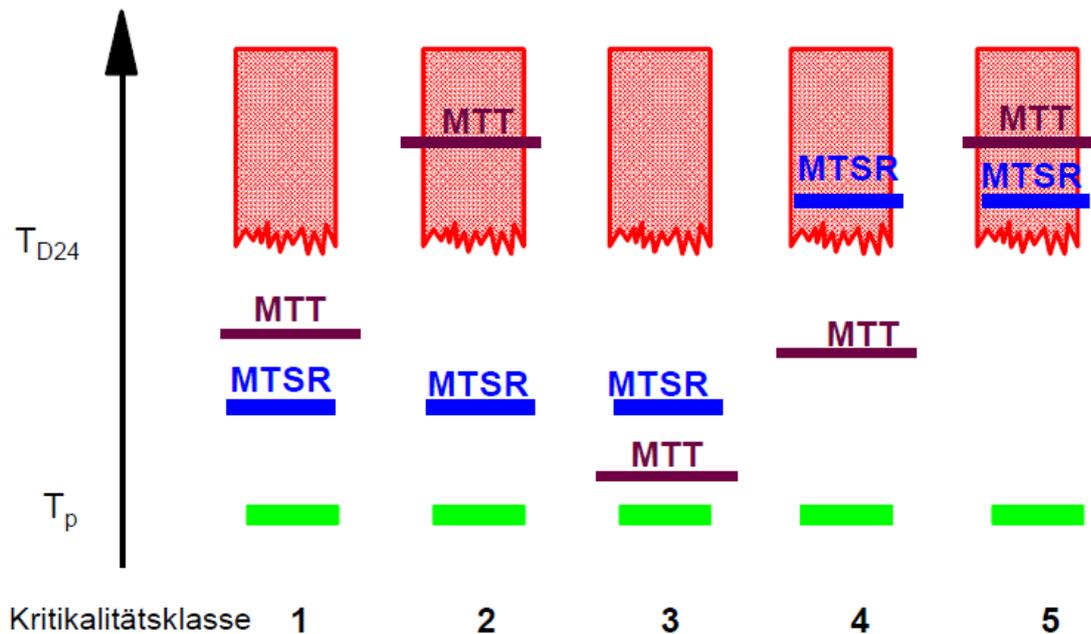


Abbildung 0.2 Verschiedene Situationen im Falle einer Störung^[123]

Dabei Bedeuten:

- T_{exo} ist die höchste Temperatur, bei der die thermische Stabilität der reaktionsmasse noch unproblematisch ist.
- MTT (*maximum temperature for technical reasons*) ist die Siedetemperatur der Reaktionsmasse in offenem System, oder die Zulassungstemperatur des Reaktionsbehälters.

Unter Berücksichtigung dieser Temperaturen sind folgende Situationen möglich (siehe Tabelle 0-1).

Tabelle 0-1 Verschiedene Situationen im Falle einer Störung^[41]

Situation	Beschreibung
1	<p>Bei der Störung wird der Siedepunkt nicht erreicht und die Zersetzung nicht ausgelöst. Wenn die Reaktionsmasse über längere Zeit unter Wärmestaubbedingungen gehalten wird, könnte ggf. der Siedepunkt erreicht werden. In diesem Fall würde die Verdampfungskühlung als zusätzliche Temperaturbarriere wirken. Der prozess ist termisch sicher.</p>
2	<p>Bei der Störung wird der Siedepunkt nicht erreicht und die Zersetzung nicht ausgelöst. Wird die Reaktionsmasse über längere Zeit unter Wärmestaubbedingungen gehalten wird, könnte ggf. die Zersetzung ausgelöst und der Siedepunkt erreicht werden. Dies könnte gefährlich sein, wenn die Verdampfungsleistung der Zersetzungsreaktion groß ist. Stark exotherme Reaktion, die ohne oder mit geringen Mengen Lösemittel durchgeführt werden, sind ebenfalls kritisch zu bewerten. Wenn die Reaktionsmasse nicht für längere Zeit unter Wärmestaubbedingungen gehalten wird, ist der Prozess thermisch sicher.</p>
3	<p>Bei der Störung wird der Siedepunkt erreicht, aber die Zersetzung nicht ausgelöst. In dieser Situation hängt die Sicherheit des Prozesses von der Reaktionsleitung der synthesesreaktion beim Siedepunkt ab. In einem offenem System kann die Verpampfungskühlung als Temperaturbarriere wirken, sofern ausreichend Lösemittel vorhanden ist.</p>
4	<p>Bei der Störung wird der Siedepunkt erreicht und die Zersetzungsreaktion könnte theoretisch ausgelöst werden. In dieser Situation hängt die Sicherheit des Prozesses von der Wärmeleistung der Sysnthesereaktion und der Zersetzungsreaktion beim Siedepunkt ab. Eine Maßnahme ist die Nutzung der Verdampfungskühlung, um die Temperatur unter Kontrolle zu halten. Hierzu muss entweder eine ausreichende Menge an verdampfbarem Lösemittel vorhanden sein oder das Distillationssystem muss bei Energieausfall noch funktionieren. Stark exotherme Reaktionen, die ohne oder mit geringen Mengen Lösemittel durchgeführt werden, erfordern besondere Maßnahmen.</p>
5	<p>Bei der Störung wird die Zersetzungsreaktion ausgelöst und der Siedepunkt wird im Verlaufe der durchgehenden Reaktion erreicht. In einem solchen Fall ist es sehr selten, dass die Verdampfungskühlung noch als Temperaturbarriere wirkt. Die thermische Sicherheit des Prozesses wird bestimmt durch die Wärmeleistung der Zersetzungsreaktion am Siedepunkt. Da Zesetzungsreaktionen meist sehr hohe Energien freisetzen, muss die Auslegung der Sicherheitsmaßnahmen mit besonderer Sorgfalt vorgenommen werden.</p>

Offline-Methode zur Reaktionsverfolgung

Während der Reaktion wurden Proben entnommen, deren Weiteragieren durch die Zugabe der 3 % 4-Methoxyphenol-Stopperlösung in den Probierrgläsern und nachfolgendes Abkühlen im Eisbad gestoppt wurde. Anschließend wurden die Proben direkt analysiert, um Verfälschungen durch die Agglomeration oder das Aufräumen möglichst zu vermeiden.

Monomerumsatz - Gaschromatographie (GC) und Gravimetrie.

Für die chromatografischen Messungen des Umsatzes wurde eine etwa 500 mg Probe mit dem ca. 70 mg Toluol als interner Standard vermischt und in ca. 5 ml THF ausgelöst. Die gravimetrische Analytik des Umsatzes wurde mittels der Mikrowellentrocknung realisiert. Es wurde etwa 1 ml Probe auf dem Glasfaserpad verteilt und bis max. 120 °C geheizt, wobei alle flüssigen Komponenten verdampft wurden.

Molmassenverteilung – Gel-Permeation-Chromatographie (GPC)

Für GPC wurden die Proben genauso wie für GC vorbereitet.

Partikelgröße - DLS und Scheibenzentrifuge

Die Messung der Partikelgrößenverteilung erfolgte mittels einer Scheibenzentrifuge und der dynamischen Lichtstreuung (DLS). Für beide Methoden wurden die Proben mit demineralisiertem Wasser zehnfach verdünnt, um die Partikelintensität zu erniedrigen sowie vorhandene Monomertropfen aufzulösen und dadurch bimodale Verteilung zu vermeiden. Als Dichtegradient bei den Scheibenzentrifugemessungen wurden Sucroslösungen unterschiedlicher Konzentration eingesetzt.

¹³C NMR –Spektroskopie in Lösung

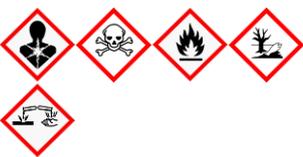
Zur Vorbereitung der NMR Proben wurde Emulsion unter dem stärksten Rühren in kaltes Methanol zugetropft, wobei das Copolymer ausfiel. Dieser Niederschlag wurde

zentrifugiert und dann innerhalb von 20 Stunden im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Danach wurden etwa 500 mg Probe in 5 ml CDCl_3 gelöst und in das 10 mm Probenröhrchen platziert. Jede Messung enthielt mindestens 8000 Scans.

^{13}C -HRMAS NMR-Spektroskopie

Die Proben wurden wie bei ^{13}C NMR-Spektroskopie bis zum trockenen Zustand vorbereitet. Circa 200 mg getrocknete Probe wurde mit 1 ml Chloroform gequollen und mittels Spektrometer „Avance II“ der Firma Bruker vermessen.

Chemikalienverzeichnis

Substanz	CAS-Nummer	GHS-Gefahrstoffkennzeichnung	H- und P-Sätze
Ammoniumperoxodisulfat	7727-54-0		H:272-302-315-319-335-334-317 P:280-305+351+338-302+352-304+341-342+311
<i>n</i> -Butylacrylat	141-32-2		H: 226-302+312+332-315-317-319-335-412 P:261-273-280-305+351+338
<i>tert</i> -Butylhydroperoxid	75-91-2		H: 226-242-302-311-330-314-317-341-411 P: 210-220-280-301+330+331-303+361+353-305+351+338-310
Calciumcarbonat	471-34-1	-	-
Calciumchlorid	10043-52-4		H: 319 P: 305+351+338
Chloroform (deuteriertes)	865-49-6		H: 302-331-315-319.-351-361d-336-372 P: 261-281-305+351+338-311
Eisenchlorid	7705-08-0		H: 290-302-315-318 P: 280-305+351+338
Erdöl	8002-05-9		H: 224-304-319-336-350-373-411 P: 201-210-273-280-301+310-331
<i>n</i> -Heptan	142-82-5		H: 225-304-315-336-410 P: 210-240-273-301+330+331-302+352+403+233

Substanz	CAS-Nummer	GHS-Gefahrstoffkennzeichnung	H- und P-Sätze
Magnesiumsulfat	7487-88-9	-	-
Methanol	67-56-1		H: 225-331-311-301-370 P: 210-233-280-302+352-304+340-308+310-403+235
4-Methoxychinon	150-76-5		H:302-317-319 P:280-305+351+338
Natriumchlorid	7647-14-5	-	-
Natriumdodecylbenzolsulfonat	25155-30-0		H:302-315-318-335 P: 280-301+312-305+351+338+310
Paraffin	-		-
Pluriol E 9000	-	-	-
Pluronic PE 10500	-	-	-
Stickstoff	7727-37-9		H: 280 P:403
Styrol	100-42-5		H:226-332-319-315-361d-372 P: 210-302+352-305+351+338-314
Tetrahydrofuran	109-99-9		H:225-302-319-335-351 P:210-280-301-312-330-305+351+338-370+378-403+235
Toluol	108-88-3		H:225-361d-304-373-315-336 P: 210-240-301+310+330-302+352-314-403+233

Geräteverzeichnis

Wärmeflusskalorimeter RC1 HP 60:

Fabriknummer Reaktor: 2279/7941 Mettler Toledo

Kryostat: Julabo F32-EH

Thermostat Deckelheizung: Julabo HD

Software: iControl 4.0 Mettler

Gasschromotographie (GC)

Modell: Agilent 7820A

Autosampler: Agilent CombiPal

Trennsäule: WCOT Fused Silica (50 cm, 320 µm)

Mobile Phase: Wasserstoff

Interner Standard: Toluol (70 mg)

Probenmenge: 0.4 µL

Gelpermiationschromatographie (GPC)

Pumpe: Intelligent Pump A1-12-13

Degasser: Knauer WellChrom K-5002

RI-Detektor: Schambek SFD RI 2000

Autosampler: Knauer Marathon 816

Trennsäule: Mixed B-Säule PL-Gel (10 µm)

UV-Detektor: Hitachi/Merck 655A-22

Laufmittel: THF

Probemenge: 20 µL

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Modell: Malvern Zetasizer Nano ZS

Gravimetrie

Mikrowellentrocknungsmodell: CEM SmartSystem

Nuclear Magnetic Resonance

Modell: Bruker Avance I 400 Mhz

Tensiometrie

Modell: Krüss Processor Tensiometer K100

Veröffentlichungen

- Patent 93040: *Additiv zur Verbesserung der Fliesseigenschaften von paraffinhaltigen Rohölen*

A. Uchaev, A. Gapchenko, H.-U. Moritz, W. Pauer
Luxembourg, Oktober 2017

- Präsentation: *Process Intensification of Continuous Emulsion Polymerisation*

F. Lüth, K. Rossow, A. Gapchenko, W. Pauer, H.-U. Moritz.

Intensifying a 100 year old process: Control of emulsion polymerization, DECHEMA,
Frankfurt (a. M.), 14-15 January 2015

- Poster: *High-Temperature Emulsion Polymerization of Styrene and Butyl Acrylate*

A. Gapchenko, W. Pauer, H.-U. Moritz.

3rd PhD-Workshop on Polymer Reaction Engineering,
San Sebastian, 12-14 September 2014