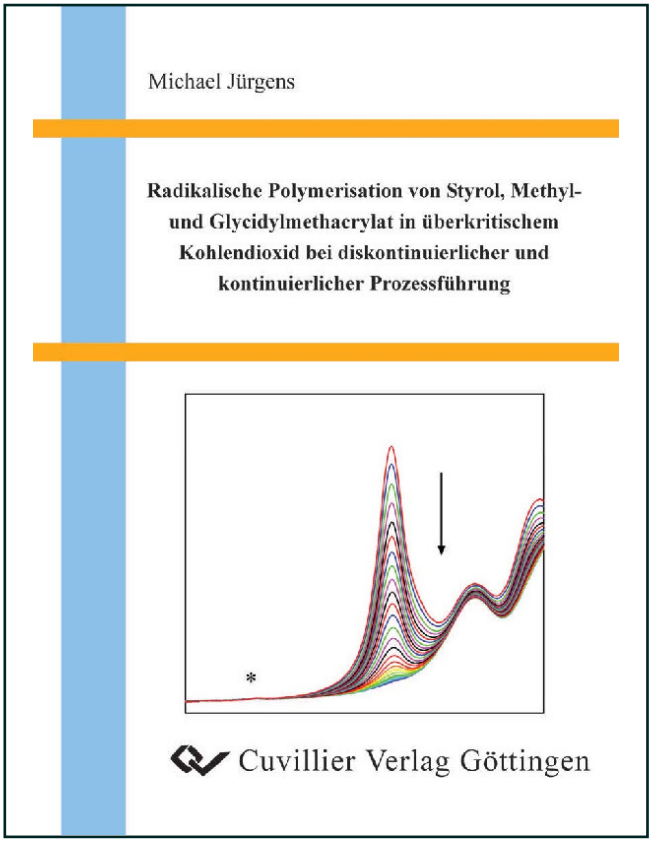
Michael Jürgens (Autor)

Radikalische Polymerisation von Styrol, Methyl- und Glycidylmethacrylat in überkritischem Kohlendioxid bei diskontinuierlicher und kontinuierlicher Prozessführung



https://cuvillier.de/de/shop/publications/3342

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung 1

2. Einleitung 3

3. Theoretische Grundlagen 11

3.1 Ideale Polymerisationskinetik 11
3.2 Terpolymerisationen 17
3.3 Bestimmung der Copolymerisationsparameter und der kinetischen Koeffizienten 19
3.3.1 Bestimmung von Copolymerisationsparametern 19
3.3.2 Bestimmung von k_p mit der PLP-SEC-Methode 20
3.3.3 Bestimmung der gekoppelten Parameter $k_p \cdot k_t^{-0.5}$ aus chemisch initiierten Polymerisationen 21
3.4 Verweilzeitverteilungsfunktionen eines realen Strömungsrohres 22
Literatur Kapitel 3 26

4. Experimentelle Techniken 29

4.1 Hochdruckmesszellen 29
4.2 Druckerzeugung 31
4.3 Temperaturregelung 34
4.4 Spektrometer 34
4.4.1 IR/NIR-Spektrometer 34
4.4.2 NMR-Spektrometer 34
4.5 Gel-Permeations-Chromatograph für SEC-Analysen 35
4.6 Messanordnung zur Bestimmung des Phasenverhaltens 35
4.7 Messanordnung für die PLP-SEC-Methode und die Bestimmung von Copolymerisationsparametern 36
4.8 Experimentelle Anordnung für die kontinuierliche Copolymerisation in überkritischem CO_2 37
Literatur Kapitel 4 41

5. Durchführung der Experimente 42

5.1 Vorbereitung der Substanzen 42
5.2 Auswahl der Meßbedingungen 47
5.2.1 Experimente zur Bestimmung des Phasenverhaltens 47

5.2.2 Bestimmung von Copolymerisationsparametern 48
5.2.3 PLP-SEC-Experimente 49
5.2.4 Diskontinuierliche Synthesen 49
5.2.5 Polymerisationen im Strömungsrohr 50
5.3 Durchführung der Experimente 51
5.3.1 Experimente zur Bestimmung des Phasenverhaltens 51
5.3.2 Herstellung der Reaktionsmischung für die Polymerisationsexperimente 51
5.3.3 Experimente zur Bestimmung von Copolymerisationsparametern 53
5.3.4 PLP-SEC-Experimente 54
5.3.5 Chemisch initiierte Polymerisationen 54
5.3.6 Polymerisation im Strömungsrohr 55
5.3.7 Bestimmung des Verweilzeitverhaltens des Strömungsrohrreaktors 56
Literatur Kapitel 5 56

6. Diskontinuierliche Experimente 57

6.1 FT-NIR-spektroskopische Untersuchungen 57
6.2 Voruntersuchungen 64
6.2.1 Trübungspunktmessungen des Modell-Terpolymers 66
6.2.1.1 Phasenverhalten einer binären CO_2/Polymer-Mischung 66
6.2.1.2 Phasenverhalten bei verschiedenen Cosolvens-Gehalten 67
6.2.1.3 Einfluss des CO_2-Gehaltes 68
6.2.1.4 Trübungspunkte einer Reaktionsmischung 69
6.2.2 Phasenverhalten bei Synthesen 70
6.2.2.1 Festlegung des Gehaltes an Kettenübertragungsreagenz 70
6.2.2.2 Synthesen von Terpolymeren bei verschiedenen Drücken 73
6.2.2.3 Synthesen von Terpolymeren bei verschiedenen CO_2-Gehalten 77
6.2.3 Zusammenfassung der Voruntersuchungen 79
6.3 Synthese eines oligomeren Terpolymers aus Styrol, MMA und GMA 81
6.3.1 Kontrolle der Molmasse mit DDM 81
6.3.2 Kontrolle der Molmasse mit katalytischen Chain-Transfer-Reagenzien 86
6.4 Zusammensetzung der Terpolymere 95
6.4.1 Bestimmung der Copolymerisationsparameter der binären Randsysteme 95
6.4.1.1 NMR-spektroskopische Bestimmung der Copolymerzusammensetzung bei Co- und Terpolymerisationen 95
6.4.1.2 Copolymerisationsparameter für das System Styrol-GMA 97
6.4.2 Zusammensetzung der Terpolymere 105

6.5 Copolymerisationen von Styrol, MMA und HPMA sowie Styrol, MMA/*i*BoMA und GMA 111
6.6 Abschließende Betrachtungen zu den diskontinuierlichen Experimenten 114
Literatur Kapitel 6 118

7. Polymerisationen im Strömungsrohr 121

7.1 Abschätzung der Reynolds-Zahl 123
7.2 Bestimmung des Verweilzeitverhaltens 131
7.2.1 Auswahl der Markierungssubstanz 131
7.2.2 Messung des Verweilzeitverhaltens 132
7.3 Syntheseexperimente in Gegenwart von DDM 140
7.3.1 Voruntersuchungen 140
7.3.2 Terpolymerisationen bei verschiedenen Monomerflüssen 142
7.3.3 Terpolymerisationen bei verschiedenen Initiatorkonzentrationen 144
7.3.4 Terpolymerisationen bei verschiedenen Temperaturen 147
7.4 Polymerisationen ohne Kettenübertragungsreagenz 149
7.5 Abschließende Betrachtungen zu den Experimenten im Strömungsrohr 156
Literatur Kapitel 7 158

8. Modellierung der Terpolymerisationen 161

8.1 Reaktionsschema 162
8.1.1 Initiierung 162
8.1.2 Kettenwachstum 163
8.1.3 Kettenübertragung 164
8.1.4 Kettenabbruch 164
8.2 Kinetische Koeffizienten 165
8.2.1 Zerfallskonstanten und Effektivitäten von Initiatoren 165
8.2.2 Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p 167
8.2.3 Übertragungskonstanten 168
8.2.3.1 Übertragung mit DDM 168
8.2.3.2 Katalytische Kettenübertragungsreagenzien 169
8.2.4 Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient k_t 170
8.3 Polymerisationen in einem realen Strömungsrohrreaktor 173
8.3.1 Modelle des realen Reaktors 174
8.3.2 Vergleich der Modelle mit einem idealen Strömungsrohr 177
8.4 Zudosierung von Monomeren im Strömungsrohr 182
8.3.1 Zudosierung von GMA 182
8.3.2 Zudosierung von Styrol 189

8.5 Kontrolle der Molmasse 193
8.5.1 Molmassenkontrolle durch den Einsatz eines Initiatorcocktails 193
8.5.2 Molmassenkontrolle durch ein katalytisches Kettenübertragungsreagenz 194
8.6 Abschließende Betrachtung der Ergebnisse 199
Literatur Kapitel 8 200

9. Ausblick 203

Anhang A Verzeichnis der Abkürzungen 206

Anhang B Mark-Houwink-Koeffizienten 211

Anhang C Analyse der Copolymerzusammensetzung – System Styrol/GMA 213

Anhang D Geschwindigkeitskoeffizient des Kettenwachstums 214