

Pyrolyse von Polystyrol – Untersuchungen zu den Radikalreaktionen in der Schmelze

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
von der Fakultät für Chemie
der Universität Karlsruhe (TH)
angenommene

D I S S E R T A T I O N

von
Diplom-Chemikerin
Sabine Löchner
aus Ludwigshafen/Rhein

Dekan: Prof. Dr. M. Ballauff

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. H. Bockhorn

2. Gutachter: Prof. Dr. M. Ballauff

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Mai 2001

Diese Arbeit entstand in der Zeit von Februar 1996 bis März 2001 am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe. Sie wurde durch die DFG im Projekt „Kinetische Modelle für den thermischen und pyrolytischen Abbau von Kunststoffen“ finanziell unterstützt.

Mein Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Henning Bockhorn für die Themenstellung, die kontinuierliche Unterstützung und die Diskussionsbereitschaft während dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. Matthias Ballauff danke ich für die Übernahme des Koreferates und weitergehende Einblicke in die Makromolekulare Chemie. Dres. Ursel und Andreas Hornung danke ich für die Betreuung der Arbeit und eine Vielzahl von Diskussionen.

Ein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Emil Roduner, Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart, für die Möglichkeit, die ESR-Messungen in seinem Arbeitskreis durchzuführen. Hierbei möchte ich Holger Bühner für seine Unterstützung bei Aufbau und Betrieb herzlich danken.

Meinen Kolleginnen Petra Jakobströer und Petra Bonni danke ich für die jahrelange gute Zusammenarbeit in Büro und Labor sowie für die vielen hilfreichen Gespräche und Diskussionen bei einer Tasse Tee. Für die Unterstützung beim Erstellen zahlreicher Pyrolysate zur GPC-Untersuchung möchte ich mich bei Michael Kunert herzlich bedanken. Frau Dr. Hedwig Tilly danke ich für die Übersetzung des ESR-Artikels aus dem Ukrainischen.

Meinem Mann Bernd danke ich für alle Unterstützung, u. a. für die L^AT_EXnische Beratung und die Hilfe beim Einbinden des C-Codes in den LabView-CIN. Für die gewissenhafte Durchsicht des Manuskriptes in den verschiedenen Entstehungsstadien danke ich Beate Jungfleisch, Dr. Ursula Schmidt und Agnete Knauer.

Allen Kollegen aus der Flammen-, Numerik- und Pyrolyse-Gruppe, die mich mit Rat und Tat unterstützt haben, sei hiermit sehr herzlich gedankt.

In the space of one hundred and seventy-six years the Lower Mississippi has shortened itself two hundred and forty-two miles. (...) Therefore, ... in the Old Oölitic Silurian Period, just a million years ago next November, the Lower Mississippi River was upwards of one million three hundred thousand miles long. (...) And by the same token any person can see that seven hundred and forty-two years from now the Lower Mississippi will be only a mile and three-quarters long. (...) There is something fascinating about science. One gets such wholesale returns of conjecture out of such a trifling investment of fact.

Mark Twain [1]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Stand der Forschung	3
2.1	Mechanismus der Pyrolyse von Polystyrol	3
2.1.1	Startreaktionen (Initiierung)	3
2.1.2	Kettenfortpflanzungs-Reaktionen	6
2.1.3	Abbruchreaktionen (Termination)	7
2.1.4	Geschwindigkeitskoeffizienten	9
2.2	Kinetische Parameter aus experimentellen Daten	9
2.2.1	Geschwindigkeitskoeffizienten aus GPC-Experimenten von Pyrolyse-Versuchen unter 300 °C	9
2.2.2	Geschwindigkeitskoeffizienten aus GPC-Experimenten von Pyrolyse-Versuchen über 300 °C	12
2.2.3	Scheinbare Aktivierungsenergien aus ESR-Experimenten	14
2.3	Modellierung des Polystyrol-Abbaus	16
3	Experimenteller Aufbau, Meßmethoden und Auswerteverfahren	19
3.1	Pyrolyseapparaturen	19
3.1.1	Thermogravimetrie-Massenspektrometrie-Kopplung	19
3.1.2	Isotherme Pyrolyse im Kreislaufreaktor	21
3.2	Gelpermeationschromatographie	21
3.2.1	Experimentelle Durchführung	22
3.2.2	Molmassenverteilung und mittlere Molmassen	23
3.2.3	Auswertung von GPC-Messungen	26
3.3	Elektronenspinresonanz	29
3.3.1	Experimentelle Durchführung	29
3.3.2	Auswertung der ESR-Messungen	32
3.4	Gaschromatographie	33

4	Darstellung der Meßergebnisse	35
4.1	Charakterisierende Voruntersuchungen	35
4.1.1	Veränderungen in der formalen Abbaukinetik durch Umfällen des Polymers	35
4.1.2	Untersuchungen der extrahierbaren Substanzen der Polysty- roltypen <i>PS 143E</i> und <i>PS 168N</i>	36
4.2	Dynamische und isotherme Thermogravimetrie-Messungen	41
4.2.1	Dynamische Temperaturführung	41
4.2.2	Isotherme Temperaturführung	42
4.3	Gelpermeationschromatographie von Pyrolysaten	42
4.3.1	Pyrolysate aus dynamischen Messungen auf der Thermowaage	45
4.3.2	Pyrolysate aus isothermen Messungen bis 300 °C im Kreislauf- reaktor	47
4.3.3	Pyrolysate aus isothermen Messungen über 300 °C im Kreis- laufreaktor	48
4.4	Online ESR-Untersuchung der Pyrolysate	49
4.4.1	Pyrolysetemperaturen unter 300 °C	51
4.4.2	Pyrolysetemperaturen über 300 °C	53
4.5	Nachweis von flüchtigen Radikalen durch Reaktion mit Dimethyldisulfid	56
5	Diskussion der experimentellen Ergebnisse	59
5.1	Untersuchungen der unter 300 °C ablaufenden Reaktionen	59
5.1.1	Bestimmung eines Geschwindigkeitskoeffizienten für den Bin- dungsbruch bei Temperaturen unter 300 °C	59
5.1.2	Interpretation des erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten k_{exp}	61
5.1.3	Der Geschwindigkeitskoeffizient der Wasserstoff-Transferreak- tion mit statistischem Bindungsbruch k_{HtrSci}	62
5.1.4	Bestimmung eines Geschwindigkeitskoeffizienten für die β -Spal- tung des tertiären Radikales	65
5.1.5	Vergleich mit der Literatur	66
5.2	Untersuchung der über 300 °C ablaufenden Reaktionen	68
5.2.1	Diskussion der GPC-Ergebnisse	69
5.2.2	Diskussion der ESR-Ergebnisse	72
5.2.3	Die Geschwindigkeiten der konkurrierenden Reaktionen	73
5.2.4	Aktivierungsenergie des statistischen Bindungsbruchs	74
5.2.5	Terminationsreaktionen erster Ordnung	75

6 Modellierung des Polystyrol-Abbaus	79
6.1 Aufbau des Reaktionsmodells zur Pyrolyse von Polystyrol	79
6.2 Teilmodelle zur Validierung von Reaktionsschritten und Geschwindigkeitskoeffizienten	82
6.2.1 Teilmodell A für Reaktionen unter 300 °C	82
6.2.2 Teilmodell B: Statistischer Kettenbruch ab 300 °C	86
6.3 Das Gesamtmodell	90
6.3.1 Zusammenstellung der Reaktionen	90
6.3.2 Ergebnisse aus der Simulation: Parametersatz 1	94
6.3.3 Anpassung der kinetischen Parameter: Parametersatz 2	97
7 Zusammenfassung	107
Literaturverzeichnis	109

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

2.1	Startreaktionen des Radikal-Kettenmechanismus	5
2.2	Bildung von Alkoxi-Radikalen aus peroxidischen Kettengliedern	6
2.3	Kettenfortpflanzungs-Reaktion des Radikal-Kettenmechanismus	7
2.4	Terminationsreaktionen erster Ordnung des Radikal-Kettenmechanismus	8
2.5	Auftragung der normierten mittleren Kettenlänge ($\overline{DP}_{n,t}/\overline{DP}_{n,0}$) gegen den Umsatz in gasförmige Produkte α_{gas}	14
3.1	Schemazeichnung des isotherm betriebenen Kreislaufreaktors von [20]	22
3.2	HPLC-Apparatur zur Messung von Molmassenverteilungen mit Gel-permeationschromatographie	23
3.3	Vergleichende Darstellung der drei differentiellen Molmassenverteilungen für eine Beispielverteilung	25
3.4	Elugramm der verwendeten Standards	27
3.5	Auftragung des Logarithmus des Peakmaximums $\lg M_p$ als Funktion des Elutionsvolumen V_e und Anpassung als Polynom dritten Grades	28
3.6	Aufbau der Heizung im Hohlraumresonator (Cavity) des ESR-Spektrometers	30
4.1	Voruntersuchungen zum Abbau von <i>PS 143E</i> und <i>PS 168N</i> unter dynamischen Bedingungen	37
4.2	Voruntersuchungen zum Abbau von <i>PS 143E</i> unter isothermen Bedingungen	38
4.3	Gaschromatogramme der Lösungen extrahierbarer Substanzen in Polystyrol <i>PS 143E</i> und <i>PS 168N</i> , detektiert mit GC/FID	39
4.4	Mechanismus der Bildung von 1-Phenyl-4-[1'-phenylethyl(1')]-tetralin bei der thermischen Polymerisation von Polystyrol nach [71]	40
4.5	Dynamische Messungen von Polystyrol bei verschiedenen Heizraten	41
4.6	Pseudoisotherme Messungen von Polystyrol bei verschiedenen Temperaturen	43
4.7	Elugramme der Pyrolysate ohne und mit Bildung gasförmiger Produkte während der Pyrolyse	44
4.8	Darstellung der mittleren Molmassen M_n und M_w als Funktion der Pyrolysendtemperatur im Vergleich mit dem Restanteil	45

4.9	Molmassenverteilungen von Polystyrol, pyrolysiert auf der Thermo- waage unter dynamischen Bedingungen	46
4.10	GPC-Darstellung der Molmassenverteilung der Pyrolysate nach mehr- stündiger Pyrolyse bei 290 °C	47
4.11	Mittlere Molmasse M_w bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen zwi- schen 248 und 300 °C als Funktion der Zeit t	48
4.12	GPC-Darstellung der Molmassenverteilung der Pyrolysate nach mehr- stündiger Pyrolyse bei 350 °C	49
4.13	Mittlere Molmassen M_w und M_n bei verschiedenen Pyrolysetempera- turen zwischen 260 und 350 °C als Funktion der Zeit t	50
4.14	Typisches ESR-Signal einer pyrolysierten Polystyrol-Probe als Funk- tion des B -Feldes bei Temperaturen unter 300 °C	51
4.15	Auftragung der relativen Spinkonzentration über die Reaktionszeit bei 220 °C Pyrolysetemperatur	52
4.16	ESR-Signale (Lorentz-Fit) bei 310 °C und verschiedenen Pyrolysezei- ten als Funktion des g -Faktors	53
4.17	Auftragung der relativen Spinkonzentrationen über die Reaktionszeit bei 220 und 310 °C Pyrolysetemperatur	54
4.18	Auftragung der relativen Spinkonzentration über die Reaktionszeit zur Ermittlung einer Endkonzentration	55
4.19	Schema der Abfangreaktion flüchtiger Radikale mit Dimethyldisulfid .	56
4.20	Chromatogramm der Reaktionslösung des Pyrolysats mit Dimethyl- disulfid	57
5.1	Auftragung des reziproken Polymerisationsgrades gegen die Pyroly- sezeit nach Gleichung (2.7)	60
5.2	Auftragung der aus Gleichung (2.7) erhaltenen Geschwindigkeitsko- effizienten k_{exp} gegen die reziproke Temperatur $1/T$	61
5.3	Auftragung der normierten mittleren Kettenlänge ($\overline{DP}_{n,t}/\overline{DP}_{n,0}$) ge- gen den Umsatz in gasförmige Produkte α_{gas}	70
5.4	Auftragung von $1/\overline{DP}_{n,t} - 1/\overline{DP}_{n,0}$ gegen die Zeit t für Temperaturen von 300–350 °C	71
5.5	Auftragung der aus Gleichung (2.7) erhaltenen Geschwindigkeitsko- effizienten gegen die reziproke Temperatur $1/T$ für alle gemessenen Temperaturen	72
5.6	Vergleich der Bildung von Radikalen, der Abnahme der normierten mittleren Kettenlänge und der Bildung gasförmiger Produkte bei 310 °C Reaktionstemperatur	74
6.1	Ausgangsverteilung des Polystyrols, dargestellt als GPC-Verteilung $w(\lg M)$	80
6.2	Simulation mit Teilmodell A: Mittlere Molmassen M_w und M_n als Funktion der Pyrolysezeit für verschiedene Temperaturen	84

6.3	Gemessene und berechnete Molmassenverteilungen von Polystyrol-Pyrolysaten bei 270 °C bzw. 290 °C	85
6.4	Änderung der mittleren Molmassen M_w und M_n als Funktion der Zeit, berechnet für den Kettenbruch an <i>weak links</i> bzw. <i>strong links</i>	88
6.5	Gemessene und berechnete Daten (Parametersatz 1) bei dynamischer Temperaturführung	95
6.6	Gemessene und berechnete Daten (Parametersatz 1) bei isothermer Temperaturführung	96
6.7	Schematische Darstellung der Konkurrenzreaktionen des Ketten-trägers	98
6.8	Verlauf der Radikalkonzentration der tertiären Radikale R_t und R_{te} mit der Zeit	99
6.9	Einfluß der Gerätekonstante der Verdampfung auf den Gesamtme- chanismus	101
6.10	Gemessene und berechnete Daten (Parametersatz 2) bei isothermer Temperaturführung	103
6.11	Gemessene und berechnete Daten (Parametersatz 2) bei isothermer Temperaturführung im Kreislaufreaktor	104
6.12	Gemessene und berechnete Daten (Parametersatz 2) bei dynamischer Temperaturführung	106

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht über wichtige radikalbildende Reaktionen	4
2.2	Übersicht über die aus der Literatur gewonnenen kinetischen Daten für die Teilreaktionen des Polystyrol-Abbaus	10
3.1	Übersicht über die zur Kalibrierung verwendeten Polystyrol-Standards	26
3.2	Standard-Parameter der ESR-Messungen	31
3.3	Geräteparameter der zwei verwendeten Gaschromatographen und ih- rer Detektoren	34
4.1	Identifizierung der Hauptextraktionsprodukte von <i>PS 143E</i> und <i>PS 168N</i>	40
4.2	Übersicht über die mittleren Molmassen und den Restanteil für ver- schiedene Pyrolyseendtemperaturen	46
4.3	Identifizierung der Produkte aus der Reaktionslösung von Pyrolysat und Dimethyldisulfid	58
5.1	Vergleich der Methoden von bekannten ESR-Untersuchungen des Poly- styrol-Abbaus	72
6.1	Übersicht über die zur Modellierung verwendeten Numerikoptionen .	82
6.2	Ausgangsverteilungen für die numerische Simulation des Polystyrol- Abbaus	83
6.3	Kinetische Parameter für die Berechnung der mittleren Molmassen und Molmassenverteilungen in Teilmodell A	84
6.4	Kinetische Parameter für die Berechnung der mittleren Molmassen und Molmassenverteilungen in Teilmodell B	89
6.5	Übersicht über die Reaktionen und Geschwindigkeitskoeffizienten des Reaktionsmechanismus der Polystyrol-Pyrolyse	93
6.6	Gesamtmodell – Parametersatz 1	94
6.7	Gesamtmodell – Parametersatz 2	102

1 Einleitung und Problemstellung

Polystyrol gehört zu den Standardpolymeren, welche aus dem Alltag nicht mehr wegzudenken sind. Neben Polyethylen, Polypropylen und Polyvinylchlorid findet es sich in vielen Bedarfsgegenständen des täglichen Lebens und damit auch im Haushaltsmüll. Im Jahr 1998 wurden weltweit etwa 10 Millionen Tonnen Polystyrol produziert [2, 3]. Größtes Einsatzgebiet sind Lebensmittelverpackungen (in Europa bis zu 40 %), daneben Spritzgußzeugnisse und Kühlschranksgehäuse. Man unterscheidet bei Polystyrol zwischen Standard-Polystyrol (oft auch GPPS genannt, engl. *general purpose*), schlagzähem oder schlagfestem Polystyrol (HIPS, engl. *high impact*) und expandierbarem Polystyrol (ePS). Bei schlagfestem Polystyrol, einem Styrol-Butadien-Pfropfpolymer, wird der Butadienanteil als gummiartige Dispersionsteilchen in das thermoplastische Polystyrol eingelagert [4]. Das expandierbare Polystyrol wird durch Suspensionspolymerisation im Beisein von Treibgasen hergestellt [5]. Das Monomer Styrol findet sich aber nicht nur in den oben genannten Polystyrol-Typen, sondern auch in vielen Co- und Blockpolymeren, wie z. B. den Styrol-Acrylnitril-Polymeren (SAN) oder den Acryl-Butadien-Styrol-Polymeren.

Styrol hat die Eigenschaft, radikalisch, anionisch und sogar kationisch polymerisierbar zu sein. Gebräuchlich sind die radikalische Polymerisation und für die Herstellung von eng verteiltem Polystyrol und von Blockcopolymeren die anionische Polymerisation. Die Initiierung der radikalischen Polymerisation erfolgt meist thermisch. Die Reaktion ist stark exotherm ($71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und erfordert eine gute Kontrolle der Reaktionstemperatur. Deshalb wurde die Herstellung durch Massepolymerisation weitgehend durch ein kontinuierliches Verfahren der Massepolymerisation mit Lösungsmittel (Ethylbenzol) ersetzt. In den letzten zehn Jahren hat sich an den grundlegenden Verfahren nur wenig verändert [2, 6, 7].

Mit der großtechnischen Synthese – Polystyrol war in den USA und Deutschland ab 1925 kommerziell erhältlich – und dem Einsatz von Polystyrol im täglichen Gebrauch haben die Untersuchungen zu dessen Abbauverhalten begonnen [8]. Oxidativer Abbau und Abbau durch UV-Strahlung stehen im Vordergrund der Untersuchungen, wenn die Stabilität des zu verkaufenden Produkts betrachtet wird. Der rein pyrolytische Abbau, d. h. die Zersetzung des Polymers zu gasförmigen Produkten unter inerten Bedingungen, ist untersuchenswert im Hinblick auf eine der Verbrennung vorgelagerten Pyrolyse (zur Abfallbeseitigung oder im Schadensfall) oder eine stoffliche Verwertung.

Am 12. Juni 1991 trat in Deutschland die Verordnung über die Vermeidung und Verwertung von Verpackungsabfällen (Verpackungsverordnung/VerpackV) in

1 Einleitung und Problemstellung

Kraft¹. Seit 7. Oktober 1996 gilt in Deutschland das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW/AbfG). Es löst das Abfallgesetz von 1986 ab und ist wie schon sein Vorgänger Grundlage für die Verpackungsverordnung. Diese Gesetzgebung fordert die stoffliche Verwertung von Verpackungen, einem Hauptanwendungsbereich von Polystyrol, mit 60 Gew.-% der lizenzierten Menge und bildet daher die Motivation für weiterführende Untersuchungen zum stofflichen Recycling von Polymeren. Verpackungsmüll, wie er vom *Dualen System Deutschland* (DSD) gesammelt und der Wiederverwertung zugeführt wird, liegt nicht sortenrein vor. So betrug 1999 der Anteil der Kunststoffe im DSD-Müll 610 000 Tonnen [9,10]. Der sortierbare Teil davon betrug 36 Gew.-% und wurde *werkstofflich* z.B. durch Verarbeitung zu Regranulat wiederverwertet. Da eine stoffliche Verwertung vorgeschrieben ist, sind Depositionierung und Verbrennung als Beseitigungsmaßnahmen der Mischkunststofffraktion (etwa 64 %) nicht möglich. Es bleiben die Verfahren des sogenannten *rohstofflichen* Recycling, beispielsweise durch Pyrolyse. Für die Entwicklung neuer Verfahren zur Gewinnung von Chemierohstoffen aus dem Kunststoffgemisch ist eine detaillierte Kenntnis des Abbaumechanismus der einzelnen Kunststoffe notwendig.

Ziel der Arbeit ist es, an einem genau charakterisierten, kommerziell erhältlichen Polystyrol die Radikalreaktionen des Abbaumechanismus der Polystyrol-Pyrolyse zu untersuchen. Der Schwerpunkt liegt auf der Untersuchung der Reaktionen in der Flüssigphase. Die Experimente sollen in einem Temperaturbereich durchgeführt werden, in dem die Bildung gasförmiger Produkte nicht oder nur bei geringen Reaktionsgeschwindigkeiten erfolgt.

Hierzu werden verschiedenen Methoden verwendet. Die *Gelpermeationschromatographie* (GPC) gibt Aufschluß über die Änderungen der Molmassenverteilungen im flüssigen Polymer während des Abbaus. Die *Elektronenspinresonanz* (ESR) weist die Entstehung radikalischer Spezies im flüssigen Pyrolysat nach. Die *Thermogravimetrie-Massenspektrometrie* (TG/MS) liefert Vergleichsdaten für die Vergasungskinetik. Die Fragen, die diese Experimente beantworten sollen, sind folgende:

- Welche Startschritte laufen im radikalischen Mechanismus beim thermischen Abbau von thermisch initiiertem Polystyrol ab?
- In welchen Temperaturbereichen treten die ersten Radikale auf, finden die ersten Veränderungen in den Molmassen statt und werden die ersten gasförmigen Produkte gebildet?
- Lassen sich durch die Einschränkung des Temperaturbereichs Teilreaktionen des Mechanismus separieren und daraus kinetische Parameter bestimmen?

Die experimentellen Ergebnisse sind in geeigneter Weise in ein Modell zu übertragen, mit dem der thermische Abbau numerisch simuliert werden kann. Die Konsistenz des Modells soll durch Vergleich mit den Meßdaten gezeigt werden.

¹Die Verordnung wurde im Sommer 1998 novelliert.

2 Stand der Forschung

Die ersten Untersuchungen zum thermischen Abbau von Polystyrol stammen von Staudinger und Steinhofer aus dem Jahr 1935 [8]. Sie bestätigten mit ihren Abbauversuchen die vorgeschlagene Struktur des Polystyrols. Die Vielzahl von Veröffentlichungen zur Polystyrol-Pyrolyse ist in den Arbeiten von Cameron und McCallum [11], Guyot [12] und McNeill [13, 14] bis zum Jahr 1997 zusammengefaßt. Sie beinhalten die Diskussion des Mechanismus, verschiedene Ergebnisse aus Molmassenbestimmungen von Polymerisaten und aus Untersuchungen zur Bildung gasförmiger Pyrolyseprodukte, wie z. B. der Thermogravimetrie. Eine neuere Übersicht aus dem Jahr 1997 über die Ergebnisse bei der Bestimmung formaler Zersetzungskinetiken verschiedener Polymere findet sich bei Westerhout et al. [15]. Zur Modellierung des Polystyrol-Abbaus durch detaillierte Mechanismen existieren eine frühe grundlegende Arbeit von Wall et al. [16] und spätere Arbeiten von Ebert et al. [17], Guaita et al. [18] und Faravelli et al. [19].

In diesem Kapitel folgt auf die Diskussion des Mechanismus der Polystyrol-Pyrolyse eine Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Untersuchungsmethoden, die im Hinblick auf die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind. Zudem wird ein kurzer Überblick über die Arbeiten zur Modellierung gegeben.

2.1 Mechanismus der Pyrolyse von Polystyrol

Es besteht in der Literatur Übereinstimmung darüber, daß der thermische Abbau von Polystyrol über einen Radikal-Kettenmechanismus vonstatten geht [11, 12, 17, 20, 21]. Die Bedeutung einzelner Teilreaktionen, insbesondere im Bereich der Initiierungs- und Terminations-Reaktionen, wird jedoch unterschiedlich bewertet.

2.1.1 Startreaktionen (Initiierung)

Die Startschritte eines Radikal-Kettenmechanismus sind langsam ablaufende Radikal-Bildungsreaktionen. Die Dissoziation eines stabilen Reaktanden in Radikale erfordert sehr hohe Aktivierungsenergien. Die gebildeten Radikale sind reaktiv, daher laufen die Folgereaktionen sehr schnell ab [22–24]. Zum Start von Radikal-Kettenreaktionen bedient man sich häufig sogenannter Initiatoren, z. B. Peroxide, deren Zerfall zu Radikalen deutlich niedrigere Aktivierungsenergien benötigt.

Bindung	Beispielreaktion	$E_a/$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Lit.
Wasserstoff-Abstraktion			
C-H	Toluol \longrightarrow Benzyl· + H·	372	[25]
Bruch der Kohlenstoffkette			
C-C	1,2-Diphenylethan \longrightarrow 2 Benzyl·	257	[26]
C-C	2-Phenylpropan \longrightarrow 1-Methyl-Benzyl· + Methyl·	298	[25]
C-C	Ethylbenzol \longrightarrow Benzyl· + Methyl·	314	[27]
Peroxid-Zerfall			
O-O	Di-Cumylperoxid \longrightarrow 2 Ph- $\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$ -O·	ca. 140	[28, 29]
O-O	Di-tert-butyl-Peroxid \longrightarrow 2 tert-butoxi·	155	[23, Kap. 9]

Tabelle 2.1: Übersicht über wichtige radikalbildende Reaktionen (homolytische Bindungsspaltung)

Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht über die Aktivierungsenergien einiger thermischer Dissoziationsreaktionen, die im Hinblick auf die Vergleichbarkeit mit den Startschritten des thermischen Polystyrol-Abbaus ausgewählt sind.

Die Tabelle zeigt, daß die Spaltung einer Kohlenstoffkette die bevorzugte Initiierungsreaktion ist, wenn keine Peroxid-Gruppen oder andere funktionelle Gruppen mit ähnlich niedriger Aktivierungsenergie für den Bindungsbruch in der Kette eingebaut sind [22]. Die Aktivierungsenergie der Abspaltung eines Wasserstoff-Atoms liegt deutlich über der für den Bruch der Kohlenstoffkette.

Als mögliche Startschritte des radikalischen Abbaus von Polystyrol sind in der Literatur mehrere Reaktionen beschrieben, die zur Bildung von Radikalen führen und die Kettenreaktion initiieren können. Diese sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Man unterscheidet

- endinitiierte Reaktionen, d. h. Reaktionen, die am Kettenende beginnen, z. B. die Abspaltung eines α -Methyl-Styryl-Radikals von einer Polymerkette mit endständiger Doppelbindung.
- statistische Spaltungs-Reaktionen, durch die eine Bindung im Inneren der Kette homolytisch bricht. Neben der Spaltung der Polymerkette P^m der Kettenlänge m in ein primäres Radikal R_p^{m-l} der Kettenlänge $m-l$ und ein sekundäres Radikal R_s^l der Kettenlänge l ($P^m \xrightarrow{k_{ir}} R_p^{m-l} + R_s^l$) kann die Polymerkette auch an statistisch verteilten Schwachstellen brechen (z. B. an Kopf-Kopf-Verknüpfungen: $P^m \xrightarrow{k_{ir'}} R_s^{m-l} + R_s^l$ oder an der β -Position zu einer Doppelbindung in der Kette).

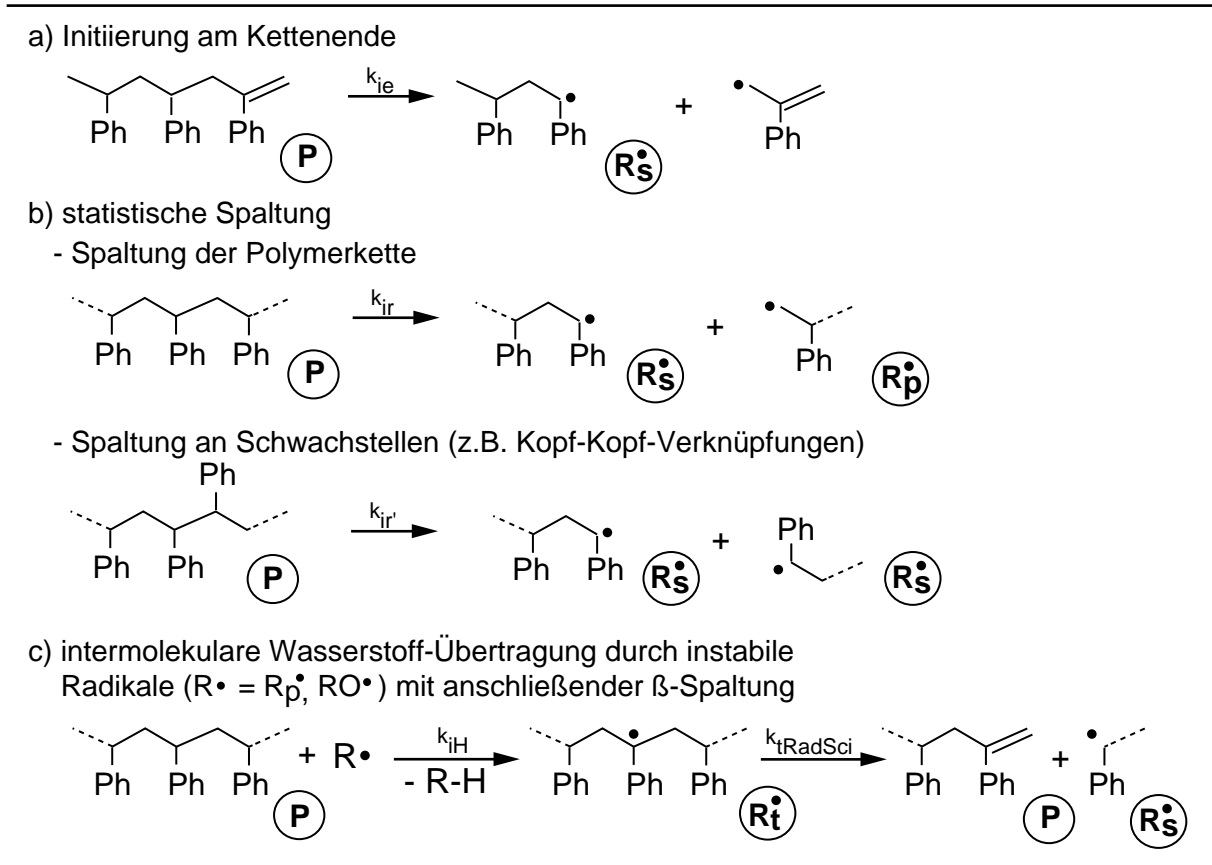
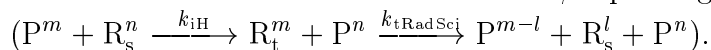


Abbildung 2.1: Startreaktionen des Radikal-Kettenmechanismus

c) die Übertragung eines Wasserstoff-Atoms von einer Polymerkette auf ein sehr reaktives Radikal $R\cdot$ mit anschließender β -Spaltung



Als mögliche Quelle für instabile Radikale, die schnell zum tertiären Radikal weiterreagieren, werden Alkoxy-Radikale aus peroxidischen Kettengliedern genannt (vgl. Abbildung 2.2) [22]. Diese können durch Einpolymerisieren geringer Mengen Sauerstoff während der Herstellung des Polymers durch radikalische Polymerisation entstehen. Eine weitere Möglichkeit des Einbaus von peroxidischen Kettengliedern in Kunststoffe haben Costa et al. am Beispiel von Polyethylen und Polypropylen gezeigt [30, 31]: Durch mechanische Oxidation während der Verarbeitung der Polymere durch Extrudieren, Schneiden bzw. Walzen kommt es zu Brüchen einzelner Polymerketten aufgrund mechanischer Beanspruchung. Diese Bruchstellen können sich nach Anlagerung eines Sauerstoffmoleküls an eines der zwei Makroradikale durch Rekombination wieder schließen. Die entstandenen Dialkylperoxidgruppen brechen bei thermischen Belastung ab etwa 80 °C.

Das primäre Radikal $R_p\cdot$, Produkt der homolytischen Spaltung der Kette, kann ebenfalls durch Wasserstoffabspaltung an einer Polymerkette P^n zu einem tertiären

Radikal R_t^n reagieren. Während die primären Radikale R_p jedoch erst bei höheren Temperaturen entstehen, können die Alkoxi-Radikale aus Peroxiden in der Kette schon bei sehr niedrigen Pyrolysetemperaturen auftreten, nach [22, 23] sogar im Temperaturbereich 80–100 °C.

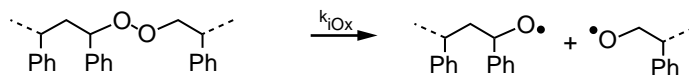


Abbildung 2.2: Bildung von Alkoxi-Radikalen aus peroxidischen Kettengliedern

2.1.2 Kettenfortpflanzungs-Reaktionen

Kettenfortpflanzungs-Reaktionen eines Radikal-Kettenmechanismus sind schnelle Reaktionsschritte, die sehr oft nacheinander ablaufen. Die Anzahl der Sequenzen, die durchlaufen werden, bevor eine Abbruchreaktion eintritt, bezeichnet man als kinetische Kettenlänge. Da in Kettenfortpflanzungs-Reaktionen sowohl in den Edukten als auch in den Produkten ein Radikal, der sogenannte Kettenträger, auftritt, ändert sich dabei die Radikalkonzentration nicht.

In der Literatur vorgestellte Kettenfortpflanzungs-Reaktionen für die Polystyrol-Pyrolyse sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Alle Fortpflanzungsreaktionen gehen vom sekundären Radikal R_s als Kettenträger aus. Die tertiären Radikale (R_t und R_{te})¹ sind die stabileren Radikale und sollten daher in höheren Konzentrationen im Pyrolysat vorliegen. Dies ist für die spätere Modellierung im Hinblick auf mögliche Terminationsreaktionen von Bedeutung.

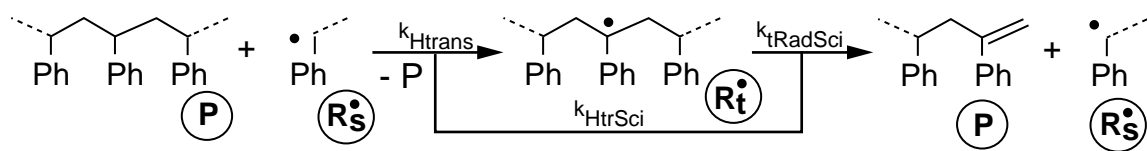
Die drei in Abbildung 2.3 dargestellten konkurrierenden Fortpflanzungsreaktionen für den thermischen Abbau von Polystyrol unter inerten Bedingungen sind

- der intermolekulare Wasserstoff-Transfer von einer Polymerkette P^m auf ein sekundäres Kettenradikal R_s^n zur Bildung einer tertiären Radikalkette R_t^m ; anschließender β -Zerfall des tertiären Radikals zu einem sekundären Radikal R_s^{m-l} der Länge $(m-l)$ und einem Polymer P^l der Kettenlänge l
 $(P^m + R_s^n \xrightarrow{k_{Htrans}} R_t^m + P^n \xrightarrow{k_{tRadSci}} P^l + R_s^{m-l} + P^n),$
- die Bildung gasförmiger Produkte durch Depolymerisation (sog. *unzipping*) zum Monomer ($R_s^n \xrightarrow{k_T} R_s^{n-1} + M$) und
- der intramolekulare H-Transfer (1,5-H-Shift) mit anschließender β -Spaltung zu sekundärem Radikal und Styroltrimer ($R_s^n \xrightarrow{k_b} R_{te}^n \xrightarrow{k_{Tri}} R_s^{n-3} + T$).

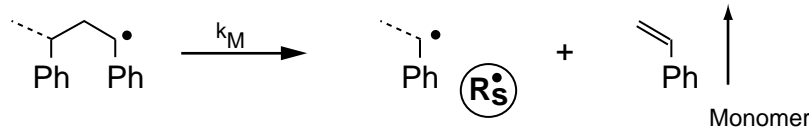
Die Wasserstoff-Abstraktion in Reaktion a) kann statistisch an jedem Kettenglied des Polymers erfolgen. Deshalb ist die Radikalposition im entstehenden Polymerradikal R_t^m durch die H-Transferreaktion zwar festgelegt, wird aber erst durch die

¹Das tertiäre Radikal R_t entsteht durch intermolekularen Wasserstoff-Transfer; das endständige tertiäre Radikal R_{te} durch intramolekularen 1,5-H-Shift aus dem sekundären Radikal R_s .

a) intermolekulare Wasserstoff-Übertragung und β -Spaltung des tertiären Radikales



b) Monomerbildung (Depolymerisation, sog. *unzipping*)



c) intramolekulare Wasserstoff-Übertragung (1,5-H-Shift) und β -Spaltung

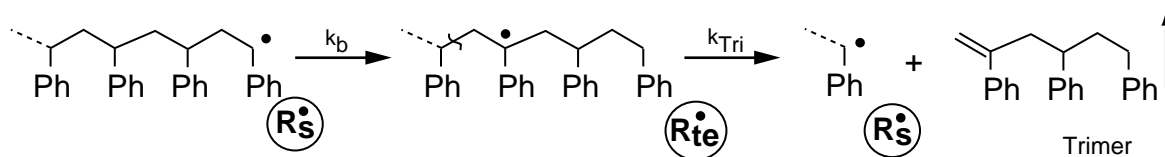


Abbildung 2.3: Kettenfortpflanzungs-Reaktion des Radikal-Kettenmechanismus

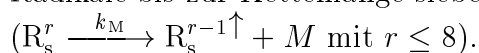
Spaltung an der β -Position und die daraus entstehenden kürzeren Ketten erkennbar. Die Reaktion wird daher korrekt modelliert, wenn sie als H-Transferreaktion mit anschließendem statistischem Bindungsbruch dargestellt wird.

2.1.3 Abbruchreaktionen (Termination)

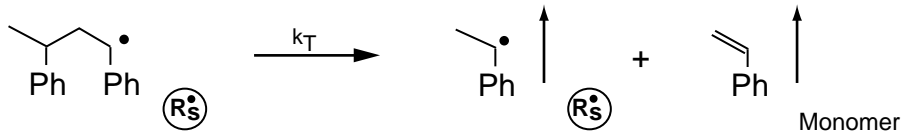
Die Fortpflanzungsreaktionen werden von Terminationsreaktionen beendet. Hierbei reagieren die Kettenträger miteinander (Reaktionen zweiter Ordnung) oder entweichen aus dem Reaktionssystem (Reaktionen erster Ordnung). Abbruchreaktionen erster Ordnung führen zu einer scheinbaren Reaktionsordnung für die Gesamtreaktion der Vergasung von eins, wie sie bei Vergasungsversuchen von Polystyrol gefunden wird [20]. Daher werden meist nur Abbruchreaktionen erster Ordnung diskutiert [12, 32, 33]. Rekombination und Disproportionierung als Reaktionen höherer Ordnung werden meist ausgeschlossen [34].

Abbildung 2.4 zeigt beispielhaft mögliche Abbruchreaktionen erster Ordnung:

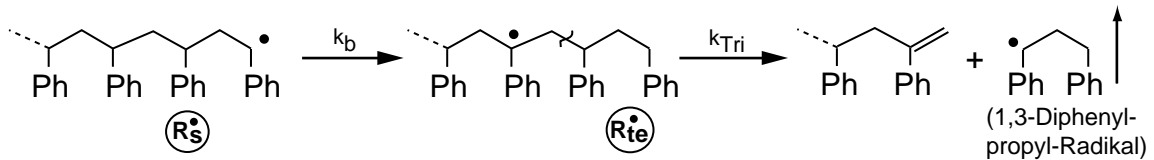
- a) Bildung kleiner, gasförmiger Radikale: Wenn eine Polymerkette fast ganz abgebaut ist, kann das verbleibende sekundäre Radikal, hier z. B. das Styryl-Radikal, auch ohne Absättigung durch ein Wasserstoff-Atom direkt in die Gasphase übergehen. Je nach Temperatur und Probenanordnung können z. T. Radikale bis zur Kettenlänge sieben in die Gasphase gelangen



a) Bildung kleiner, gasförmiger Radikale



b) intramolekulare Wasserstoff-Übertragung (1,5-H-Shift) und β -Spaltung



c) Disproportionierung und Rekombination im „Käfig“ (*cage termination*), z.B.

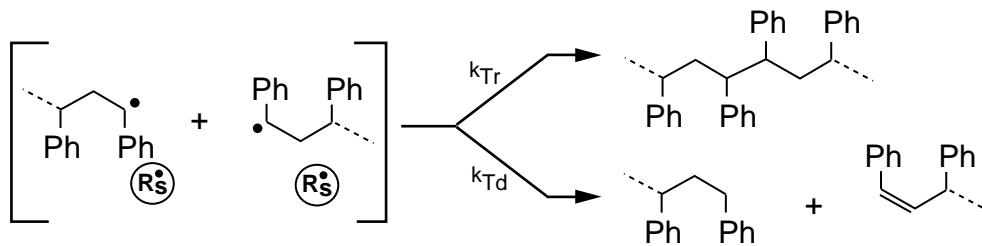
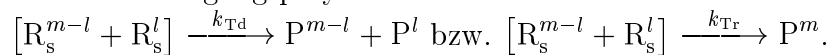


Abbildung 2.4: Terminationsreaktionen erster Ordnung des Radikal-Kettenmechanismus

Eine Abschätzung der Geschwindigkeitskoeffizienten von Wasserstoff-Transfer und Verdampfung wird in Abschnitt 6.3.1.3 durchgeführt.

- b) Bildung eines 1,3-Diphenyl-propyl-Radikals durch β -Spaltung des tertiären Radikals R_{te}^{\bullet} : Nach einem 1,5-H-Shift zum endständigen tertiären Radikal R_{te}^{\bullet} hat dieses zwei Möglichkeiten zur β -Spaltung. Zum einen kann sich ein sekundäres Kettenradikal und ein Trimer bilden (vgl. Abbildung 2.3, c)), zum anderen kann es zu einer Polymerkette P^{n-3} und einem 1,3-Diphenylpropyl-Radikal reagieren, das ohne Absättigung in die Gasphase gelangen kann.

- c) Terminationsreaktionen im Schmelze-„Käfig“ (engl. *cage termination*): In einem Käfig aus Polystyrolschmelze reagieren zwei aus dem gleichen Polymer (z. B. durch Bruch einer Kopf-Kopf-Verknüpfung) entstandene Radikale durch Disproportionierung oder Rekombination zu zwei kurzkettigen Polymerketten bzw. dem Ausgangspolymer zurück



Der Anteil der Disproportionierungsreaktionen beträgt während der Polymerisation (bei niedrigen Temperaturen) etwa 20–40 %, bei der Pyrolyse unter deutlich höheren Temperaturen kann er – je nach Anteil an β -ständigen H-Atomen – bis zu 80 % betragen [34].

2.1.4 Geschwindigkeitskoeffizienten

Tabelle 2.2 zeigt die Geschwindigkeitskoeffizienten aus der Literatur, die auf gemessenen Einzelreaktionen oder theoretischen Betrachtungen basieren. Den Daten von Ebert et al. [17] und Faravelli et al. [19] liegen experimentelle Daten von Gasphasenreaktionen aus der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen zugrunde, wobei die Werte für die Aktivierungsenergien der Startschritte für die Flüssigphase von Faravelli korrigiert wurden. Lehrle et al. [32] haben die Aktivierungsenergie für die Spaltung einer Kopf-Kopf-Verknüpfung aus Standardbildungsenthalpien nach Benson [35] berechnet. Die von Mita [34] angegebenen Bindungsdissoziationsenergien wurden aus den Standardbildungsenthalpien der Moleküle und Radikale berechnet. Der präexponentielle Faktor eines Bindungsbruches wird von ihm mit etwa 10^{13} s^{-1} angesetzt; das entspricht dem Wert, der für die Schwingungsfrequenz kovalenter Bindungen angegeben wird. Für Reaktionen zweiter Ordnung übernimmt er den präexponentiellen Faktor in der Größenordnung von $10^8 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, den man auch bei Polymerisationsreaktionen findet [34]. Gregg und Mayo [36] bestimmten die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für den intramolekularen Wasserstoff-Transfer experimentell.

2.2 Kinetische Parameter aus experimentellen Daten

In diesem Abschnitt sind die Ergebnisse aus der Literatur zusammengefaßt, bei denen kinetische Parameter aus den Untersuchungsmethoden der Flüssigphase (Gelpermeationschromatographie bzw. die Bestimmung von mittleren Molmassen und Elektronenspinresonanz) gewonnen wurden, die auch in dieser Arbeit verwendet werden.

2.2.1 Geschwindigkeitskoeffizienten aus GPC-Experimenten von Pyrolyse-Versuchen unter 300 °C

Wenn die Bildung von gasförmigen Produkten vernachlässigt werden kann, können die Geschwindigkeitskoeffizienten eines statistischen Bindungsbruches aus der Änderung des mittleren Polymerisationsgrades (\overline{DP} , engl. *degree of polymerization*) bestimmt werden. Der aus dem Zahlenmittel M_n zur Zeit t bestimmte mittlere Polymerisationsgrad wird mit $\overline{DP}_{n,t}$ bezeichnet. Die Auftragung von $1/\overline{DP}_{n,t} - 1/\overline{DP}_{n,0}$ als Funktion der Reaktionszeit t bildet nach [39–44] eine Gerade, deren Steigung ein Maß für die Geschwindigkeit der Reaktion ist.

Zugrunde gelegt ist dieser Betrachtung ein statistischer Bindungsbruch erster Ordnung:



Ein Polymer der Kettenlänge m zerfällt in zwei Radikalketten der Längen $(m-l)$ und l . Zur Beschreibung der Kinetik erster Ordnung führt man mit $\alpha_{bb} = s/s_{\max}$

Einzelreaktion	Arrhenius-Parameter		Lit.
	präexp. Faktor $k_0/s^{-1}(\cdot mol^{-1}\cdot l)$	Aktivierungsenergie $E_a/kJ\cdot mol^{-1}$	
stat. Kettenbruch	10^{13}	288	[34]
	–	340	[17]
	–	276	[37]
	$5 \cdot 10^{13}$	266	[19]
Bruch einer Kopf-Kopf- Verknüpfung	10^{13}	234	[34]
	–	209	[32]
Endinitiierung	10^{13}	243	[34]
	$5 \cdot 10^{12}$	246	[19]
Depolymerisation	10^{13}	103	[34]
	–	86–100	[21]
	–	120	[17]
	10^{13}	109	[19]
intramol. H-Transfer	10^7-10^8	39	[34]
	–	40	[17]
	10^9	67	[19]
intermol. H-Transfer	10^7-10^8	39	[34]
	$7,6 \cdot 10^6$	56	[36]
	–	40	[17]
	$5 \cdot 10^7$	57	[19]
β -Spaltung des tertiären Radikals	10^{13}	130	[34]
	–	120	[17]
	–	85	[38]
	10^{13}	113	[19]

Tabelle 2.2: Übersicht über die aus der Literatur gewonnenen kinetischen Daten für die Teilreaktionen des Polystyrol-Abbaus

einen Umsatzgrad für den Bindungsbruch ein, wobei s die Anzahl der gebrochenen Bindungen und s_{\max} die Anzahl der maximal zu brechenden Bindungen bezeichnet. Die zeitliche Änderung des Anteils noch nicht gebrochener Bindungen ($1 - \alpha_{\text{bb}}$) läßt sich schreiben als:

$$-\frac{d(1 - \alpha_{\text{bb}})}{dt} = k_{\text{exp}} (1 - \alpha_{\text{bb}}) . \quad (2.2)$$

Nach Integration ergibt sich

$$\underbrace{-\ln(1 - \alpha_{\text{bb}})}_{\approx \alpha_{\text{bb}}} = k_{\text{exp}} t . \quad (2.3)$$

Der Umsatzgrad α_{bb} läßt sich durch meßbare Größen (z. B. die mittlere Kettenlänge $\overline{\text{DP}}$) wie folgt ausdrücken:

$$\alpha_{\text{bb}} = \frac{s}{s_{\max}} = \frac{s}{\overline{\text{DP}}_{n,0} - 1} \approx \frac{s}{\overline{\text{DP}}_{n,0}} \quad (2.4)$$

Für die mittlere Kettenlänge eines durch statistischen Kettenbruch zur Zeit t gespaltenen Polymers gilt:

$$\overline{\text{DP}}_{n,t} = \frac{\overline{\text{DP}}_{n,0}}{s + 1} \quad \text{bzw. umgeformt} \quad s = \frac{\overline{\text{DP}}_{n,0}}{\overline{\text{DP}}_{n,t}} - 1 . \quad (2.5)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2.4) in Gleichung (2.5) läßt sich α_{bb} schreiben als

$$\alpha_{\text{bb}} = \frac{1}{\overline{\text{DP}}_{n,t}} - \frac{1}{\overline{\text{DP}}_{n,0}} . \quad (2.6)$$

Den Geschwindigkeitskoeffizienten des statistischen Kettenbruchs k_{exp} erhält man durch die folgende Auftragung:

$$\frac{1}{\overline{\text{DP}}_{n,t}} - \frac{1}{\overline{\text{DP}}_{n,0}} = k_{\text{exp}} \cdot t . \quad (2.7)$$

Die Auftragung von $1/\overline{\text{DP}}_{n,t} - 1/\overline{\text{DP}}_{n,0}$ gegen die Zeit t dient oft zur Unterscheidung von radikalisch und anionisch polymerisiertem Polystyrol [11, 41, 43, 44]. Bilden die Meßpunkte eine Gerade, die die y -Achse in einem Punkt oberhalb des Koordinatenursprungs schneidet, so handelt es sich um radikalisch polymerisiertes Polystyrol. Aus dem Schnittpunkt läßt sich die Anzahl der Schwachstellen (engl. *weak links*) berechnen, die bei der Polymerisation entstanden sind und an denen das Polymer vor dem Einsetzen der betrachteten Reaktion mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_{exp} spontan gebrochen ist. Anionisch hergestelltes Polymer weist diese Schwachstellen naturgemäß nicht auf, die Geraden schneiden in diesem Fall den Koordinatenursprung.

Cameron [41] untersuchte die Startschritte im Temperaturbereich unter 300°C und fand für die scheinbare Aktivierungsenergie einen Wert von $205 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cameron und Mita [34, 41] erklären die gegenüber der Dissoziationsenergie der C-C-Bindung auftretende Differenz durch den Anteil der Terminationsreaktionen, die bei

der Auftragung nach Gleichung (2.7) im Geschwindigkeitskoeffizienten k_{exp} enthalten sind.

Schwachstellen („weak links“) in der Polymerkette

Eine eindeutige Identifizierung der Schwachstellen im radikalisch polymerisierten Polystyrol, die den Achsenabschnitt in der Auftragung nach Gleichung (2.7) erklären können, ist trotz intensiver Untersuchungen von Cameron et al. und Moad et al. [33, 41, 42, 45, 46] noch nicht gefunden.

Auch über die Anzahl der Schwachstellen im Polystyrol gibt es sehr unterschiedliche Angaben. Cameron [41] findet aus dem Achsenabschnitt der Auftragung von $1/\overline{DP}_{n,t} - 1/\overline{DP}_{n,0}$ gegen die Zeit etwa 0,05 bis 0,15 Schwachstellen auf 1 000 Kettenglieder. Kuroki et al. [47] diskutieren eine um den Faktor 10 höhere Zahl. Carniti et al. [48] finden bei ihren ESR-Experimenten einen Bindungsbruch pro Polymerkette. McCoy [49] findet beim Abbau von Polystyrol in Lösung eine Schwachstelle auf 50 Kettenglieder. Er betrachtet jedoch anionisch polymerisiertes Polystyrol (Katalysator ist Butyl-Lithium) und findet schwer zu interpretierende Temperaturabhängigkeiten der Kettenspaltungen von $31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für *strong links* und $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für *weak links*.

Nimmt man an, daß es sich bei den Schwachstellen um Kopf-Kopf-Addukte handelt, so können diese u. a. durch Rekombination von zwei sekundären Radikalen (Kettenträger der radikalischen Polymerisation) zustande kommen. Bei einer mittleren Kettenlänge von 1000 werden daher in dieser Arbeit als mittlerer Wert zwei Schwachstellen pro Kette angenommen.

2.2.2 Geschwindigkeitskoeffizienten aus GPC-Experimenten von Pyrolyse-Versuchen über 300 °C

Über 300 °C konkurrieren die Kettenspaltungsreaktionen, die gut mit der GPC-Analytik nachgewiesen werden können, mit den Reaktionen der Bildung gasförmiger Produkte.

Veränderungen der Molmassenverteilungen bzw. der mittleren Kettenlängen bei der Pyrolyse von radikalisch hergestelltem Polystyrol sind u. a. von Grassie und Kerr (zitiert in [11]), Wall et al. [16] und Kuroki et al. [47, 50] bei Temperaturen über 300 °C untersucht worden. Sie finden einen starken Abfall in der Auftragung der mittleren Molmassen mit der Zeit, der sich dann bei einer bestimmten Kettenlänge deutlich abschwächt, wobei diese Kettenlänge mit steigender Temperatur kürzer wird.

Kuroki et al. benutzen die Auftragung der reziproken Kettenlänge ($1/\overline{DP}_{n,t} - 1/\overline{DP}_{n,0}$) als Funktion der Zeit t zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie des Bindungsbruchs im Temperaturbereich von 310–390 °C. Hier bilden sich schnell gasförmige Produkte, die in Abschnitt 2.2.1 abgeleitete Beziehung ist daher in dieser Form nicht mehr gültig. Da Kuroki et al. ein starkes Abflachen der Kurven schon bei sehr kurzen Reaktionszeiten und kleinen Umsätzen zu gasförmigen Produkten α_{gas} beobachten, teilen sie die Meßwerte in zwei Reaktionen auf und extrapolieren

den Beginn des zweiten Schrittes. Für die scheinbare Aktivierungsenergie des ersten Schrittes ist ein Wert von $174 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben. Die Extrapolation erweist sich aufgrund der Schwankungen der Meßwerte gerade bei höheren Temperaturen jedoch als schwierig. Zudem muß angemerkt werden, daß der zweite, zur Extrapolation herangezogene Schritt, insbesondere bei höheren Temperaturen (ab 350°C) von der Oligomerbildung überlagert wird.

Die mittlere kinetische Kettenlänge

Zur Identifizierung einzelner Reaktionen aus GPC-Experimenten bedient man sich in der Literatur bevorzugt der Auftragung der normierten mittleren Kettenlänge ($\overline{\text{DP}}_{n,t}/\overline{\text{DP}}_{n,0}$) über den Umsatz in gasförmige Produkte (α_{gas}) [11, 18, 39, 40, 47, 51]. Hierbei erhält man Informationen zur Identifizierung der unterschiedlichen Initiierungsreaktionen und über die mittlere kinetische Kettenlänge der Depolymerisation, derjenigen Kettenfortpflanzungs-Reaktion, die den größten Beitrag zur Bildung gasförmiger Produkte liefert.

Die mittlere kinetische Kettenlänge $\bar{\varepsilon}$ der Depolymerisation gibt an, wieviele Depolymerisationsschritte im Mittel nacheinander ablaufen, bevor der Kettenträger in einer Konkurrenzreaktion abreagiert. Sie berechnet sich als Quotient aus dem Geschwindigkeitskoeffizienten der Depolymerisation k_M und der Summe der Geschwindigkeitskoeffizienten der Konkurrenzreaktionen zur Depolymerisation (intermolekularer H-Transfer k_{Htrans} , intramolekularer H-Transfer k_b und Terminationsreaktionen k_T) und ist gegeben durch [39]:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{k_M}{k_{\text{Htrans}} \frac{\overline{\text{DP}}_{n,t} - 1}{V_m \overline{\text{DP}}_{n,t}} + k_b + k_T} \quad (2.8)$$

Der Faktor des Geschwindigkeitskoeffizienten k_{Htrans} , einer Reaktion zweiter Ordnung, entsteht bei der Mittelung über die Kettenlänge. Dies wird in Kapitel 5.1.4 ausführlicher diskutiert, vgl. auch Gleichung (5.6).

Die Auftragung von $\overline{\text{DP}}_{n,t}/\overline{\text{DP}}_{n,0}$ gegen α_{gas} in Abbildung 2.5 zeigt drei schematisch gezeichnete Grenzfälle für verschiedene Kombinationen von kinetischer Kettenlänge und Typ der Startreaktion.

- a) $\bar{\varepsilon} = 1$ und Initiierung am Kettenende:

Erfolgt die Initiierung am Kettenende, so ändert sich die mittlere Molmasse kaum. Bei einer kinetischen Kettenlänge von $\bar{\varepsilon} = 1$ folgt auf jeden Depolymerisationsschritt eine Terminationsreaktion. Daraufhin muß wieder eine Initiierung des Kettenmechanismus erfolgen. Der Umsatz in gasförmige Produkte ist daher ebenso schnell wie die Abnahme der Molmasse.

- b) $\bar{\varepsilon} = 0$ und statistischer Bindungsbruch:

Findet keine Depolymerisation statt und geschieht der Abbau rein durch statistischen Bindungsbruch, nimmt zuerst nur die Molmasse ab. Erst wenn die Moleküle sehr klein sind, können diese Bruchstücke in die Gasphase gelangen.

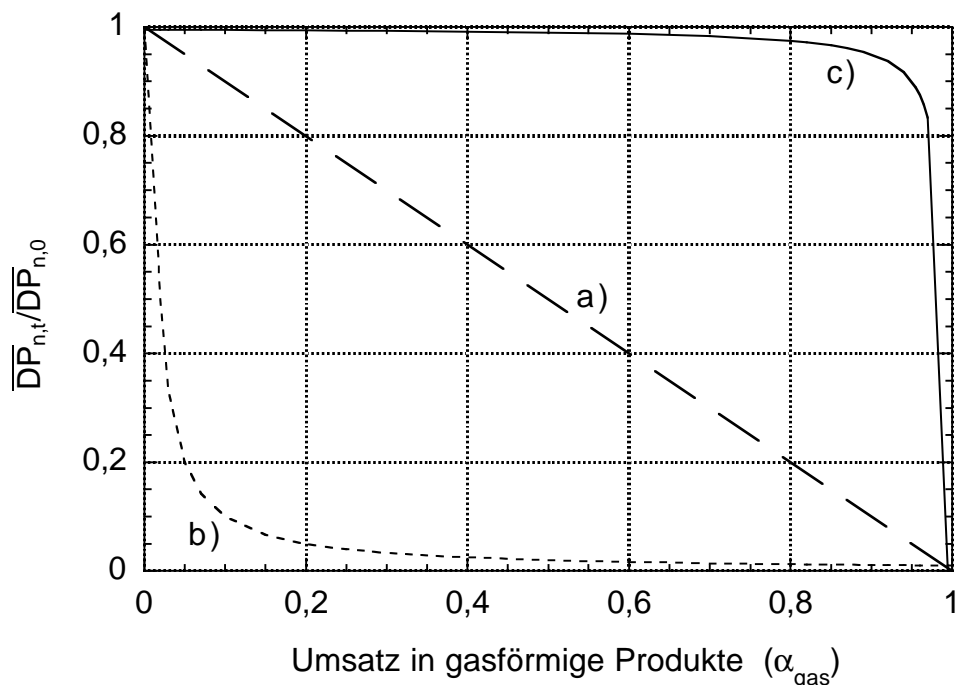


Abbildung 2.5: Auftragung der normierten mittleren Kettenlänge ($\overline{DP}_{n,t}/\overline{DP}_{n,0}$) gegen den Umsatz in gasförmige Produkte α_{gas} ; schematische Darstellung von drei Grenzfällen a, b, c; Erklärung s. Text

- c) $\bar{\epsilon} \gg \overline{DP}_{n,0}$ und statistischer Bindungsbruch und/oder Initiierung am Kettenende:
Ist die kinetische Kettenlänge größer als die anfängliche mittlere Kettenlänge, ändert sich in der beobachteten Kettenlänge der Flüssigphase nichts, denn einmal entstandene sekundäre Makroradikale reagieren bis zum Ende ab. Erst gegen Ende der Bildung gasförmiger Produkte wird eine Abnahme der Molmasse festgestellt.

Die Darstellung der normierten mittleren Kettenlänge als Funktion des Umsatzes in gasförmige Produkte wird z. B. von Costa et al. [18] zum Vergleich von gemessenen und durch Monte-Carlo-Simulation berechneten Kettenlängen genutzt.

2.2.3 Scheinbare Aktivierungsenergien aus ESR-Experimenten

Die Bildung von Radikalen kann mit ESR-Messungen verfolgt werden. Bisherige ESR-Untersuchungen zur Polystyrol-Pyrolyse [48, 52, 53] wurden offline durchgeführt, d. h. die Proben wurden nach erfolgter Pyrolyse im ESR-Spektrometer vermessen. Die Pyrolysetemperatur lag bei bis zu 850 °C. Die Offline-Analyse hat durch die tiefere Meßtemperatur den Vorteil des höheren Signals. Jedoch mußten z. B. Carniti et al. [48] ihre Proben vor dem Vermessen durch längeres Erhitzen auf bis zu 150 °C homogenisieren. Inwieweit es bei dieser Nachbehandlung der Proben

zu Folgereaktionen oder gar Terminationsreaktionen kommt, wird nicht diskutiert. Der größte Nachteil der Offline-Messungen liegt in der hohen Ungenauigkeit bei der Quantifizierung der Spins, die durch den wiederholten und damit nicht vollständig reproduzierbaren Einbau der Probe in den Hohlraumresonator bedingt ist (vgl. die abschließende Anmerkung in Abschnitt 3.3.2). Daher soll in dieser Arbeit versucht werden, die Radikalkonzentration online, d. h. während der Pyrolyse, zu messen. Damit soll eine gute Vergleichbarkeit der Meßpunkte zu Beginn und am Ende der Pyrolyse gewährleistet werden. Die Messungen sollen in zwei Temperaturbereichen stattfinden: unter 300 °C ohne Bildung gasförmiger Produkte und bei 300–350 °C, einem Bereich, bei dem die Startschritte des Mechanismus vergleichsweise langsam ablaufen.

Die Pyrolyseversuche von Carniti et al. [48] wurden in unter Vakuum abgeschmolzenen Glaskapillaren im Temperaturbereich 350–420 °C durchgeführt, in dem sich in großem Maße gasförmige Produkte bilden, die den Reaktionsraum jedoch nicht verlassen können. Die von Carniti et al. verwendete Auswertung setzt voraus, daß Terminationsreaktionen vernachlässigt werden können. Die Autoren beobachten ein Maximum des Radikalkonzentrationsprofils bei 420 °C. Bei dieser Temperatur ist also der Einfluß der Terminationsreaktionen deutlich erkennbar. Für die Endkonzentrationen I_∞ wird von den Autoren im Rahmen der Meßgenauigkeit ein gemeinsamer Wert für alle Temperaturen gefunden. Dieser kann aber bei einem vorhandenen Einfluß durch Terminationsreaktionen nicht als Endkonzentration angesehen werden, die erreicht ist, wenn alle Schwachstellen im Polymer gebrochen sind. Die konstante Radikalkonzentration für lange Reaktionszeiten muß als die Radikalkonzentration unter quasistationären Bedingungen angesehen werden, bei der die Geschwindigkeit der Initiierungs- und Terminationsreaktionen gleich groß ist. Die von ihnen erhaltene scheinbare Aktivierungsenergie von 189 kJ·mol⁻¹ paßt nicht zur Annahme vollständig gebrochener Schwachstellen im Polymer, da Bindungsdissoziationsenergien von Peroxiden bei etwa 140 kJ·mol⁻¹ liegen (vgl. Tabelle 2.1 und [22]), andere Schwachstellen wie die β -Stellung zu Doppelbindungen in der Kette oder Kopf-Kopf-Addukte aber eine Dissoziationsenergie von etwa 225 kJ·mol⁻¹ aufweisen [34, 54]. Der experimentell erhaltene Geschwindigkeitskoeffizient beinhaltet daher auch einen Terminationsterm, und die aus der Auswertung erhaltene scheinbare Aktivierungsenergie ist gegenüber der tatsächlichen Aktivierungsenergie des Startschrittes erniedrigt, wie es auch bei den scheinbaren Aktivierungsenergien aus den mittleren Molmassen von Cameron et al. diskutiert wird [41].

Die Pyrolyseversuche von Chiapara et al. [52] sind unter Luft durchgeführt worden. Es wird eine Initiierungsreaktion zweiter Ordnung mit einer scheinbaren Aktivierungsenergie von 14,1 kJ·mol⁻¹ gefunden. Die Reaktionsordnung weist auf einen Startschritt unter Beteiligung des Luftsauerstoffs hin. Das Zitat kann somit nicht zum Vergleich herangezogen werden, da die vorliegende Arbeit die Pyrolyse unter inerten Bedingungen beschreibt.

Pyrolyseversuche unter Helium bei Temperaturen von 430 bis 630 °C sind von Siroshtan [53] durchgeführt worden. Die gefundene scheinbare Aktivierungsenergie

von $14,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ist für die Diskussion von Startschritten im thermischen Polystyrol-Abbau, also Reaktionen mit Bruch einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, viel zu gering.

2.3 Modellierung des Polystyrol-Abbaus

Zur Modellierung der Polystyrol-Pyrolyse existieren bisher nur wenige Arbeiten, die den Abbau durch detaillierte Mechanismen beschreiben. In einer Arbeit von Wall et al. [16] aus dem Jahr 1966 werden Messungen der Vergasung und der mittleren Molmassen mit einem Mechanismus aus fünf Reaktionen verglichen. Die Reaktionen Endinitiierung, statistischer Bindungsbruch, *unzipping*, intermolekularer Wasserstoff-Transfer und Termination durch Disproportionierung werden mit fünf Parametern (Startkettenlänge, Verhältnis von Endinitiierung zu statistischem Bindungsbruch, Verhältnis von Transfer- zu Initiierungsreaktionen, zahlengemittelte Zip-Länge, Kettenlänge des größten in die Gasphase übergehenden Oligomers) modelliert. Die Autoren stellen eine große Sensitivität des Gesamtmechanismus in Bezug auf den intermolekularen Wasserstoff-Transfer fest.

Die Ergebnisse aus der Modellierung von Ebert et al. [17] liefern nur Overall-Geschwindigkeitskoeffizienten für zwei sogenannte Basis-Mechanismen (Bindungsbruch und *unzipping*). Guaita et al. [18] nutzen die Darstellung der normierten mittleren Kettenlänge als Funktion des Umsatzes in gasförmige Produkte (vgl. Abschnitt 2.2.2). Bei verschiedenen Mechanismen-Variationen (Endinitiierung bzw. Initiierung durch statistischen Bindungsbruch und Variation der Ziplängen) finden sie eine gute Übereinstimmung mit einer mittleren Zip-Länge von 50 und der Annahme eines statistischen Bindungsbruchs. Terminationsreaktionen werden nicht diskutiert und modelliert. Faravelli et al. [19] gelingt es, den Polystyrol-Abbau mit einem Satz aus Einzelreaktionen zu beschreiben. Sie stellen Massenbilanzen für fünf Familien von Polymerketten mit unterschiedlichen Endgruppen auf und benutzen *lumping*-Techniken zur Simulation. Terminationsreaktionen werden vernachlässigt. Der Vergleich der von ihnen berechneten Umsätze in gasförmige Produkte mit Meßergebnissen verschiedener Autoren bei isothermer Temperaturführung und unterschiedlichen Meßbedingungen gelingt gut.

In dieser Arbeit soll ein Modell aus Einzelreaktionen aufgebaut werden, das nicht nur die Vergasung, sondern auch die Bildung der Hauptprodukte und die Änderung der mittleren Molmassen im Pyrolysat beschreibt.

Der Stand der Forschung läßt sich im Hinblick auf diese Arbeit wie folgt kurz zusammenfassen:

- Der Abbau von Polystyrol durch Experimente zur Bestimmung von mittleren Molmassen und Molmassenverteilungen ist sehr vielfältig beschrieben. Es gibt viele Ansätze zur detaillierten Beschreibung des Reaktionsmechanismus. Die Ergebnisse aus den Experimenten unterscheiden sich aber oft deutlich. Kine-

tische Parameter für Einzelreaktionen werden aus den Messungen mittlerer Molmassen nicht abgeleitet.

- ESR-Experimente wurden bisher unter inerten Bedingungen nur offline, in abgeschlossenen Systemen und bei hohen Temperaturen (über 350 °C) durchgeführt. Dabei werden sehr hohe Radikalkonzentrationen und Terminationsreaktionen zweiter Ordnung beobachtet.
- Die Modellierung der Polystyrol-Pyrolyse beschränkt sich mit Ausnahme der neuen Arbeit von Faravelli et al. [19] darauf, einzelne stark verkürzte Overall-Reaktionsmechanismen zu beschreiben.

3 Experimenteller Aufbau, Meßmethoden und Auswerteverfahren

Zur Charakterisierung des thermischen Abbaus von Polystyrol und der dabei entstehenden flüssigen und gasförmigen Produkte werden in dieser Arbeit eine Reihe verschiedener Methoden angewendet. Die Pyrolyse selbst wird in Apparaten durchgeführt, die z. T. online mit der Untersuchung der gebildeten gasförmigen Produkte (EGA, engl. *evolved gas analysis*) gekoppelt sind. Die Untersuchung der flüssigen Produkte aus den Pyrolyseapparaturen wird mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie durchgeführt. Diese wird ergänzt durch die Gaschromatographie, die zur Charakterisierung der durch Extraktion abgetrennten Additive genutzt wird. Die einzelnen Pyrolyse- und Untersuchungsmethoden dieser Arbeit werden in diesem Kapitel vorgestellt.

3.1 Pyrolyseapparaturen

In dieser Arbeit werden zwei Apparaturen (Thermowaage und isotherm betriebener Kreislaufreaktor) verwendet, um die Pyrolyse von Polystyrol durchzuführen und eine Online-Charakterisierung der gebildeten gasförmigen Produkte zu erhalten. Zusätzlich ist es möglich, die Pyrolyse-Versuche zu einer gewünschten Zeit abzubrechen und den verbleibenden Rückstand, das Pyrolysat, offline zu untersuchen (vgl. Abschnitt 3.2). In den folgenden Abschnitten wird der Aufbau der beiden Apparaturen erläutert und die Auswertemethode zur Bestimmung der Kinetik der Bildung gasförmiger Produkte beschrieben. Ein Teil der Pyrolyseexperimente wird auf einer Thermowaage gekoppelt mit einem Massenspektrometer durchgeführt. Der zweite Teil der Pyrolyse-Versuche erfolgt in einem eigens für isotherme Messungen konstruierten Reaktor [20].

3.1.1 Thermogravimetrie-Massenspektrometrie-Kopplung

Die Thermogravimetrie erlaubt die Untersuchung des Abbauverhaltens eines Feststoffes. Hierzu wird der Feststoff auf einer Waage in einem programmierbaren Ofen plaziert und einem festgelegten Temperaturprogramm unterworfen. Die Meßdaten,

bestehend aus Reaktionszeit, Probentemperatur und Probengewicht, ermöglichen die Charakterisierung der ablaufenden Reaktionen, soweit daraus eine Änderung des Probengewichts resultiert. Ein angekoppeltes Massenspektrometer detektiert die aus der Probe entweichenden gasförmigen Produkte.

Die Thermowaage besteht aus einem horizontal angeordneten Ofen, in den ein Quarzglaswägebalken mit einem Platin-Probenpfännchen eingeschoben werden kann, und einem Gegengewichtsarm, der durch eine Pyrexkappe mit Gaseinlaß geschützt wird (Thermogravimetric Analyzer 951 der Fa. DuPont). Das über der Probe angeordnete Thermoelement ist vom Typ K (Chromel-Alumel bzw. Ni-Cr/Ni). Die Temperatur der Probe wird indirekt durch das Festlegen der Ofentemperatur (Platinell II-Thermoelement) mit einem Temperaturregler (Eurotherm 818, Fa. Eurotherm, England) eingestellt. Die Waage wird über einen Gaseinlaß in der Pyrexkappe mit Inertgas und über einen Gaseinlaß im Wäagegehäuse mit einer Mischung aus Reaktions- und Inertgas gespült. Die Spülströme werden über Massflow-Controller (Fa. Brooks, Niederlande) geregelt. Als Gase werden Helium 4.6 und Sauerstoff der Firma Messer Griesheim (Krefeld) verwendet.

Die Probenhalterung befindet sich in einem Quarzrohr, das verschiedene Geometrien aufweisen kann. Hier lassen sich Gasanalysemethoden ankoppeln. In dieser Arbeit werden offene Rohrenden benutzt, in die sich eine beheizte Kopplung einführen läßt. Diese leitet die entstehenden gasförmigen Produkte mit einer zweistufigen Druckreduktion in eine beheizte Kapillare und von dort direkt in die Ionisationskammer eines Quadrupol-Massenspektrometers (QMG 420 mit Hochfrequenzgenerator QMH 410-2, Fa. Balzers, Liechtenstein). Detaillierte Beschreibungen finden sich in [55].

Die Datenaufnahme erfolgt über zwei Personal-Computer, die gleichzeitig Temperatur und Gewicht der Probe sowie die Gaszusammensetzung oberhalb der Probe (Ionenströme der vom Massenspektrometer detektierten Substanzen und Fragmente) erfassen und darstellen [55, 56].

Zur Auswertung der Meßdaten aus der Thermogravimetrie wird der Abbau von Polymeren durch einen dezeleratorischen Ansatz¹ mit einer Reaktion n -ter Ordnung beschrieben. Eine Zusammenstellung der formalkinetischen Zeitgesetze für heterogene Festkörperreaktionen findet sich in [57].

Die Geschwindigkeit einer Abbaureaktion mit dem Umsatzgrad

$$\alpha_{\text{gas}} = 1 - \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_\infty} , \quad (3.1)$$

wobei m_0 die Masse zu Beginn der Zersetzung und m_∞ die Masse nach Beendigung der Zersetzung ist, läßt sich mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten $k(T)$ schreiben als

$$\frac{d\alpha_{\text{gas}}}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha_{\text{gas}}) = k(T) \cdot (1 - \alpha_{\text{gas}})^n . \quad (3.2)$$

¹Die Umsatzgeschwindigkeit der Reaktion ist zu Beginn am größten und nimmt mit der Zeit immer weiter ab.

Der Geschwindigkeitskoeffizient $k(T) = k_0 \cdot \exp(-E_a/(R \cdot T))$ wird mit dem präexponentiellen Faktor k_0 und der scheinbaren Aktivierungsenergie E_a parametrisiert, wobei R die Gaskonstante und T/K die Temperatur bezeichnet.

Zur Beschreibung der Kinetik von dynamischen Messungen führt man die Heizrate $\beta = dT/dt$ ein, womit man Gleichung (3.2) umformen kann in

$$\frac{d\alpha_{\text{gas}}}{dT} = \frac{k_0}{\beta} \cdot \exp(-E_a/(R \cdot T)) \cdot (1 - \alpha_{\text{gas}})^n \quad (3.3)$$

und damit eine Abhängigkeit des Umwandlungsgrades von der Temperatur erhält.

Diese Differentialgleichung läßt sich im allgemeinen analytisch nicht lösen. Zur Bestimmung der formalkinetischen Parameter k_0 , E_a und n gibt es verschiedene Lösungsmethoden. Man unterscheidet differentielle, integrale und direkte Verfahren sowie die Isokonversionsmethoden. Eine Übersicht über diese Methoden findet sich in [55].

3.1.2 Isotherme Pyrolyse im Kreislaufreaktor

Der isotherm betriebene Kreislaufreaktor [20] ist speziell für eine isotherme Temperaturführung zur Pyrolyse von Kunststoffen entwickelt worden. Durch eine sehr kurze Aufheizzeit der Probe von 30 – 45 Sekunden – auch bei Temperaturen von über 400 °C – ist es möglich, die Vorteile einer isothermen Temperaturführung zur Untersuchung der Abbaukinetik auch in einem höheren Temperaturbereich zu nutzen. Die Gesamtpyrolysezeit, die massenspektrometrisch erfaßt werden kann, beträgt 30 Minuten bis sechs Stunden. Isotherme Untersuchungen auf der Thermowaage können dagegen nur bei sehr langsamen Reaktionsgeschwindigkeiten, langen Reaktionszeiten und vergleichsweise tiefen Temperaturen durchgeführt werden. Die Aufheizzeit der Probe ist dort bei Temperaturen über 350 °C deutlich länger als im Kreislaufreaktor, so daß eine isotherme Temperaturführung nicht mehr gewährleistet ist.

Der Kreislaufreaktor besteht aus einem Spül- und einem Reaktionsraum, in denen unterschiedliche Temperaturen eingestellt werden (vgl. Abbildung 3.1): Die Probe wird in einen beheizbaren Stab eingebracht, welcher zwischen Spülraum und Reaktionsraum bewegt werden kann. Sie wird im Spülraum mit geringer Temperatur vorgeheizt und in einen stark überheizten Reaktionsraum eingeschoben. Dadurch erreicht man ein im Vergleich zur Pyrolysezeit schnelles Aufheizen der Probe. Nach abgelaufener Reaktion wird die Probe in den Spülraum zurückgeschoben.

Eine detaillierte Beschreibung von Konzeption, Konstruktion und Verweilzeitcharakteristik des Reaktors und der Auswertung der mittels Massenspektrometrie erhaltenen Meßdaten findet sich in [20].

3.2 Gelpermeationschromatographie

Eine experimentelle Methode zur Bestimmung von Molmassenverteilungen ist die Gelpermeationschromatographie (GPC). Diese spezielle Anwendung der Ausschluß-

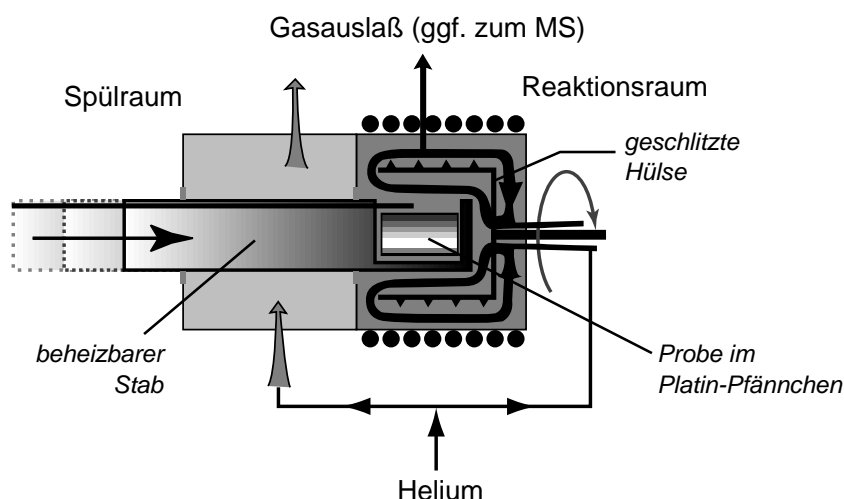


Abbildung 3.1: Schemazeichnung des isotherm betriebenen Kreislaufreaktors von [20]

chromatographie (SEC, engl. *size exclusion chromatography*) wird in organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Gelpermeation bezeichnet die Wanderung eines Moleküls durch ein Gel, in dem durch einen Siebeffekt eine Verteilung nach Molekülgröße erfolgt. Aus den gemessenen Elugrammen lassen sich nach [58] Molmassenverteilungen und mittlere Molmassen erhalten.

3.2.1 Experimentelle Durchführung

Die Gelpermeationschromatographie-Messungen werden mit einer HPLC-Apparatur² durchgeführt. Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Er besteht aus einer Niederdruck-Gradienten-Pumpe (SP 8700 XR, Fa. Spectra Physics, Darmstadt), einer Helium-Degassing-Einheit, dem Injektionsventil 7125 (Fa. Rheodyne, USA) mit einer 100 ml-Probenschleife, drei Edelstahlsäulen (8×300 mm) und einer Vorsäule (8×50 mm) gefüllt mit einem Styrol-Divinylbenzol-Gel (SDV, Partikelgröße $5 \mu\text{m}$; Fa. Polymer Standard Service, Mainz) in verschiedenen Ausschlußbereichen (gekennzeichnet als 100 \AA , 10^3 \AA und 10^5 \AA)³. Zwei Hochdruckschaltventile 7060 (Fa. Rheodyne, USA) erlauben es, das Lösungsmittel an den Säulen vorbei durch einen Bypass zu leiten. Als Detektoren werden seriell ein UV-Detektor (UV 4000, Fa. Merck, Darmstadt) und ein Brechungsindex-Detektor⁴ (RI 71, Fa. Merck, Darmstadt) verwendet. Als Lösungsmittel kommt Tetrahydrofuran (THF ROTI SOLV HPLC, unstabilisiert, Fa. Roth, Karlsruhe) zum Einsatz. Die Flußrate beträgt $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

Die Datenaufnahme erfolgt über eine A/D-Wandlerkarte PCI-1200 (Fa. National Instruments Germany, München) auf einem Power Macintosh 7500/100 (Fa. Apple

²HPLC = Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, engl. *high pressure liquid chromatography*

³Nach [59] handelt es sich bei diesen Angaben um die Maße des gestreckten, ungeknäulten Polymers.

⁴RI-Detektor, engl. *refractive index*

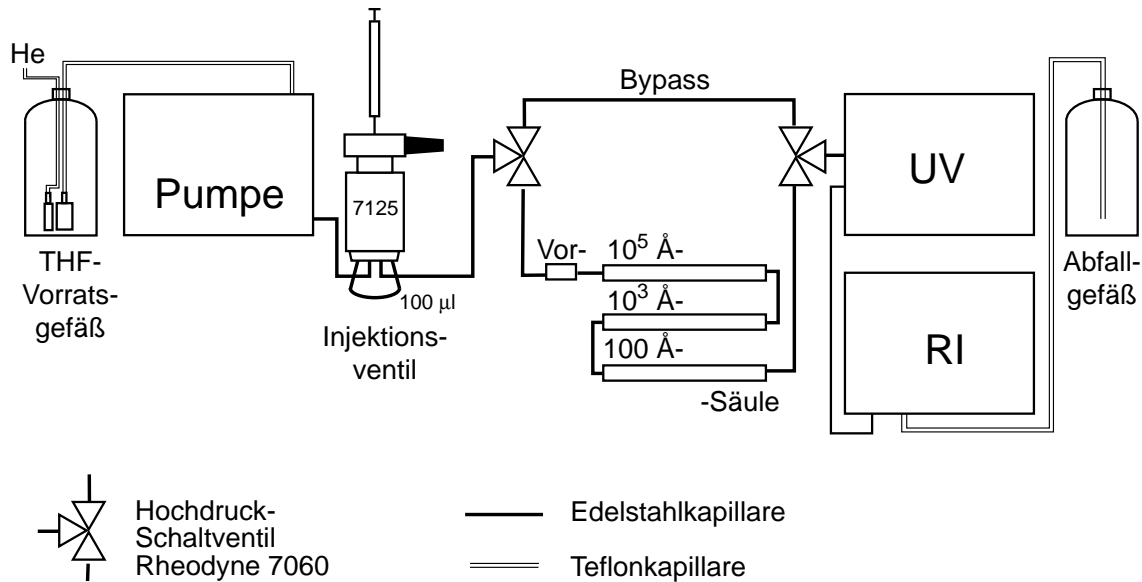


Abbildung 3.2: HPLC-Apparatur zur Messung von Molmassenverteilungen mit Gelpermeationschromatographie

Computer, USA). Die Software zur Erfassung und Speicherung der Daten als Wertetripel (Zeit/min, UV-Signal/V, RI-Signal/V) wurde mittels LabView 4.0.1 (Fa. National Instruments Germany, München) erstellt.

3.2.2 Molmassenverteilung und mittlere Molmassen

In diesem Abschnitt werden die verschiedenen Darstellungen von Molmassenverteilungen und die Definition der mittleren Molmassen in der Form zusammengestellt, wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet werden.

Die *integrale zahlengewichtete Verteilung* $N(M)$ repräsentiert den zahlenmäßigen Anteil der Moleküle mit einer Molmasse kleiner als M . Daher ist $N(M)$ die Anzahl der Moleküle mit einer Molmasse kleiner M bezogen auf die Anzahl aller Moleküle in der Probe. Die *integrale massengewichtete Verteilung* $W(M)$ stellt den Massenbruch der Moleküle mit einer Molmasse kleiner als M dar. $W(M)$ ist die Masse der Moleküle in der Probe mit einer Molmasse kleiner M bezogen auf Gesamtmasse der Probe. $N(M)$ und $W(M)$ sind dimensionslose Größen. Die entsprechenden differentiellen Verteilungen $n(M)$ und $w(M)$ sind definiert durch

$$n(M) = \frac{dN(M)}{dM} \quad \text{und} \quad w(M) = \frac{dW(M)}{dM} . \quad (3.4)$$

$n(M)dM$ ist der zahlenmäßige Anteil an Molekülen in der Probe mit einer Molmasse zwischen M und $M + dM$. Mit $w(M)dM$ bezeichnet man analog den Massenbruch der Moleküle in der Probe mit einer Molmasse zwischen M und $M + dM$. Beide Verteilungen haben die Einheit einer inversen Molmasse 1/u. Sie lassen sich

ineinander überführen durch

$$w(M) = \frac{M n(M)}{\int M n(M) dM} \quad \text{und} \quad n(M) = \frac{w(M)/M}{\int (w(M)/M) dM} . \quad (3.5)$$

Eine weitere differentielle Verteilung, die man in der Literatur findet, ist die *differentielle logarithmische Verteilung*, auch *GPC-Verteilung* genannt (vgl. auch Kapitel 3.2.3 auf S. 27):

$$w(\lg M) = \frac{dW(M)}{d(\lg M)} . \quad (3.6)$$

Da $d(\lg M) = (\lg e)dM/M$ gilt, kann man (3.6) umformen in

$$w(\lg M) = \frac{M}{\lg e} \frac{dW(M)}{dM} = \frac{M}{\lg e} w(M) . \quad (3.7)$$

Die differentielle logarithmische Verteilung $w(\lg M)$ gehorcht der Normierungsbedingung $\int w(\lg M)d(\lg M) = 1$ und ist mit der differentiellen massengewichteten Verteilung verknüpft: $w(M)dM = w(\lg M)d(\lg M)$. Es gilt somit

$$w(M) = w(\lg M) \frac{d(\lg M)}{dM} . \quad (3.8)$$

Das erste Moment der jeweiligen differentiellen Verteilungen wird als Zahlenmittel (M_n , engl. *number*) bzw. Gewichtsmittel (M_w , engl. *weight*) bezeichnet. Es gilt

$$M_n = \frac{\int M \cdot n(M)dM}{\int n(M)dM} \quad \text{und} \quad M_w = \frac{\int M \cdot w(M)dM}{\int w(M)dM} \quad (3.9)$$

Mit Gleichung (3.5) gilt daher auch

$$M_n = \frac{\int w(M)dM}{\int \frac{1}{M} \cdot w(M)dM} \quad \text{bzw.} \quad M_w = \frac{\int M^2 \cdot n(M)dM}{\int M \cdot n(M)dM} . \quad (3.10)$$

Daraus folgt, daß $M_w \geq M_n$ ist. Das Verhältnis von M_w/M_n wird auch Polydispersität D genannt. Je kleiner D ist, desto enger ist die Molmassenverteilung.

Der zahlengemittelte Polymerisationsgrad \overline{DP}_n ergibt sich aus dem Zahlenmittel M_n und der Molmasse der Monomereinheit M_m durch $M_n = M_m \cdot \overline{DP}_n$.

Als Beispiel sind in Abbildung 3.3 die drei differentiellen Molmassenverteilungen für ein Polymer mit der Monomer-Molmasse $M_m = 104 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und den mittleren Molmassen $M_w = 208\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $M_n = 104\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ dargestellt. Sowohl in der linearen als auch in der logarithmischen Darstellung erkennt man, daß die GPC-Verteilung den hochmolekularen Ast, die *differentielle zahlengewichtete* Verteilung den niedermolekularen Ast verstärkt darstellt.

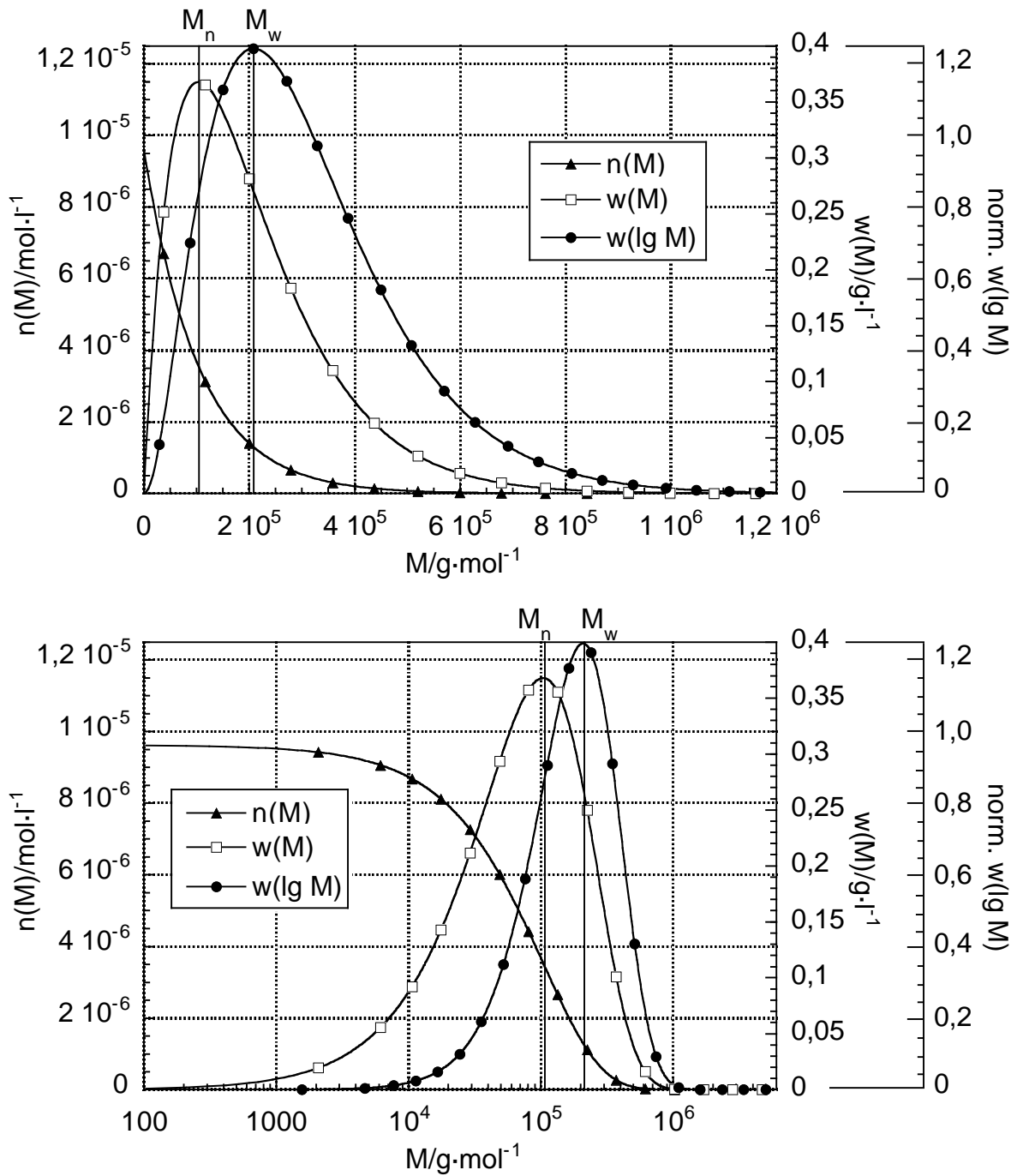


Abbildung 3.3: Vergleichende Darstellung der *differentiellen zahlengewichteten* Verteilung ($n(M)$), der *differentiellen massengewichteten* Verteilung ($w(M)$) und der *differentiellen logarithmischen* bzw. GPC-Verteilung ($w(\lg M)$) für eine Beispielverteilung mit $M_w = 208\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n = 104\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $D = 2$

3.2.3 Auswertung von GPC-Messungen

Das Trennprinzip der Gelpermeationschromatographie beruht auf der Permeation gelöster Polymermoleküle durch ein Gel. Mit der Wahl des Säulenmaterials legt man die Ausschlußgrenzen des Systems fest.

Als Relativ-Methode bedarf die GPC der Kalibrierung, da in der Ausschlußchromatographie nicht die Molmasse direkt, sondern das hydrodynamische Volumen der in einem bestimmten Solvens gelösten Polymerkette bestimmt wird. Eine einfache Methode ist die Kalibrierung durch eng verteilte Standards. Dazu werden im zu betrachtenden Molmassenbereich eng verteilte Standards eingesetzt, die genau hinsichtlich ihrer Molmassen charakterisiert sind (Fa. Polymer Standards Service, Mainz), vgl. Tabelle 3.1. Zusätzlich wird das Monomer Styrol (Molmasse 104 u) vermessen.

Std.-Nr.	M_p	M_n	M_w	D
1	376	435	484	1,11
2	1 620	1 500	1 560	1,06
3	3 420	3 280	3 470	1,06
4	9 130	8 260	8 620	1,05
5	18 100	17 400	18 000	1,04
6	32 500	31 000	32 000	1,02
7	67 500	64 000	65 000	1,02
8	128 000	123 000	125 000	1,02
9	246 000	214 000	226 000	1,06
10	659 000	623 000	644 000	1,03
11	1 040 000	970 000	1 000 000	1,04
12	2 570 000	2 420 000	2 530 000	1,04
13	4 410 000	3 510 000	4 060 000	1,15

Tabelle 3.1: Übersicht über die zur Kalibrierung verwendeten Polystyrol-Standards mit engen Molmassenverteilungen nach den Angaben des Herstellers PSS [60]

Die Standards eluieren bei bestimmten Elutionsvolumina, wobei zuerst die großen Moleküle detektiert werden, während die kleinsten Moleküle die Säule zum Schluß verlassen. Im Elugramm wird ihrem Peakmaximum M_p ein Elutionsvolumen V_e zugeordnet (vgl. Abbildung 3.4). Da der Standard Nr. 1 in einzelne Oligomere aufgetrennt wird, kann für Dimer (264 u), Trimer (370 u), Tetramer (474 u) und Pentamer (578 u) jeweils ein eigener Kalibrierpunkt gesetzt werden⁵. Es sind daher 17 Meßpunkte im Bereich von $4,4 \cdot 10^6$ u bis 104 u mit Elutionsvolumina von 15,5 ml bis 35,5 ml bestimmt worden (vgl. Abbildung 3.5). Die Auftragung von $\ln(M_p)$ gegen

⁵Die Oligomere wurden durch anionische Polymerisation mit Butyl-Lithium hergestellt, daher wird die Molmasse für das n -mer mit $(n \cdot 104 + 58)$ u berechnet.

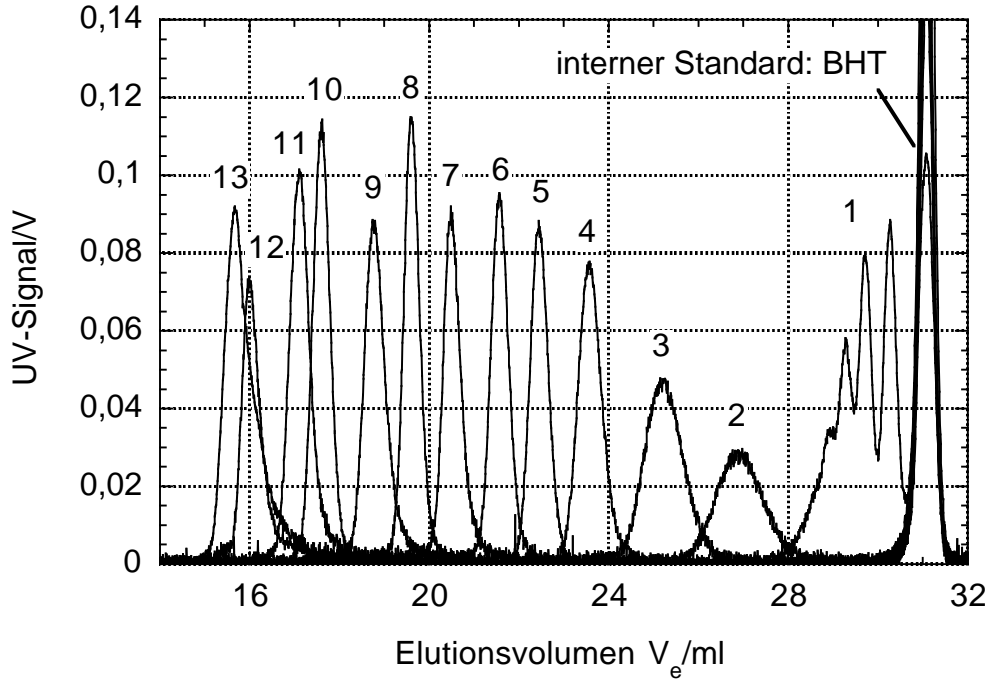


Abbildung 3.4: Eluogramm der verwendeten Standards

das Elutionsvolumen V_e (Abbildung 3.5) zeigt, daß sich $\ln M_p(V_e)$ sehr gut durch ein Polynom dritten Grades anpassen läßt.

Die Verwendung eines internen Standards verbessert die Reproduzierbarkeit der GPC-Messungen. Der interne Standard wird zu jeder Probe zugegeben und eluiert gegen Ende der Messung (meist) als letzter Peak [61]. Das Elutionsvolumen der Messung wird nach

$$V^{\text{korr}} = V_{\text{ref}}^{\text{kalibr}} \cdot \frac{V^{\text{mess}}}{V_{\text{ref}}^{\text{mess}}} \quad (3.11)$$

korrigiert. In dieser Arbeit wird als interner Standard 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (BHT, purum, Fa. Fluka, Neu-Ulm) verwendet, der bei gleichem Volumen wie das Styroldimer eluiert.

Aus dem erhaltenen Eluogramm, welches das Detektorsignal $h(V_e)$ als Funktion des Elutionsvolumens V_e darstellt, wird eine Gewichtsverteilung berechnet. Wird das Detektorsignal $h(V_e)$ durch einen konzentrationsabhängigen Detektor gemessen (z. B. RI- oder UV-Detektor), kann angenommen werden, daß $h(V_e)dV_e$ proportional zur Masse des Polymeres im Elutionsvolumen V_e bis $V_e + dV_e$ ist.

Für die differentielle massengewichtete bzw. die differentielle logarithmische Verteilung erhält man folgende Beziehungen:

$$w(M) = \frac{h(V_e)dV_e}{dM(V_e)} = \frac{h(V_e) \lg e}{M(V_e) \frac{d \lg M}{dV_e}} \quad \text{bzw.} \quad w(\lg M) = \frac{h(V_e)}{\frac{d \lg M}{dV_e}} \quad (3.12)$$

Durch Normierung $\int_0^\infty w(\lg M) d \lg M = 1$ wird der Faktor $\lg e$ eliminiert.

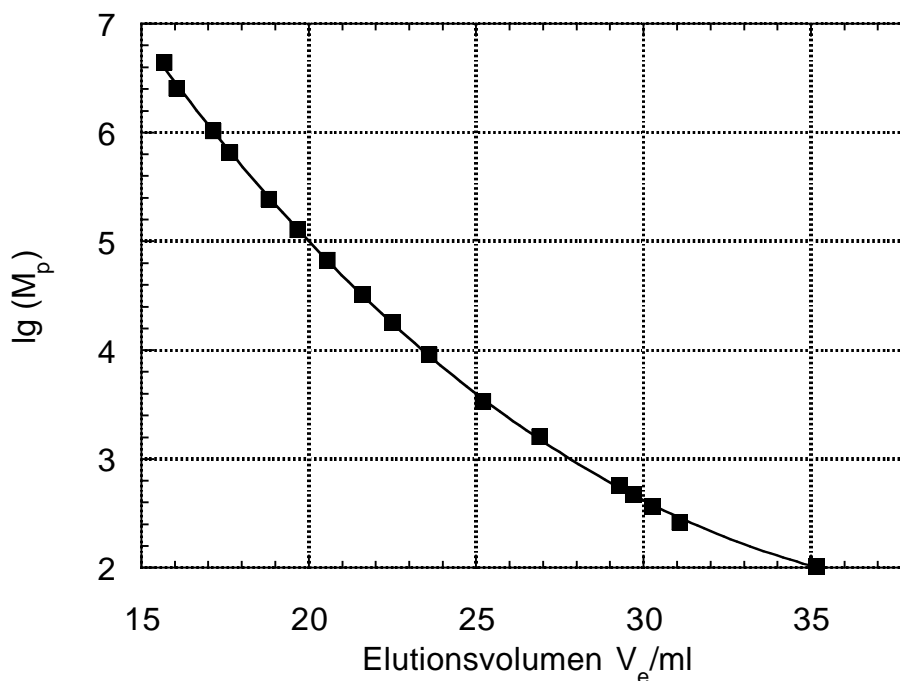


Abbildung 3.5: Auftragung des Logarithmus des Peakmaximums $\lg M_p$ als Funktion des Elutionsvolumen V_e und Anpassung als Polynom dritten Grades

Da die differentielle logarithmische Verteilung $w(\lg M)$ dem gemessenen Eluogramm am ähnlichsten ist, wird sie in der Literatur meist dargestellt. Für theoretische Betrachtungen wird jedoch die differentielle massengewichtete Verteilung $w(M)$ vorgezogen.

Im Bereich kleiner Molmassen, d. h. großer Elutionsvolumina, ist eine Glättung der Meßdaten zur Reduktion großer Streuungen in den erhaltenen Verteilungen erforderlich. In dieser Arbeit wurde das Entrauschen der HPLC-Rohdaten mit kubischen Ausgleichsplines vorgenommen [62,63]. Dieses Verfahren hat gegenüber einem Tiefpaß den Vorteil, daß die Glättung für jeden Meßpunkt einzeln gewichtet und somit die Flanken des Signals stärker geglättet werden können.

Auf eine Korrektur der Peakverbreiterung wird verzichtet, da diese bei den in dieser Arbeit gemessenen breiten Verteilungen keinen Einfluß auf die berechneten Molmassenverteilungen und mittleren Molmassen hat. Den Einfluß der Peakverbreiterung auf die Kalibrierkurve, die mit eng verteilten Standards aufgestellt wird, kann man durch die Verwendung der Peakmaxima M_p (statt der Mittelwerte M_n bzw. M_w) der eng verteilten Standards minimieren (vgl. [64], Kap. 16.4).

Die Auswertung der GPC-Daten erfolgt mit einem im Rahmen dieser Arbeit erstellten Computerprogramm.

3.3 Elektronenspinresonanz

Die ESR-Spektroskopie findet ihren Hauptanwendungsbereich beim Studium von Radikalreaktionen. Moderne ESR-Spektrometer detektieren je nach Linienzahl und Linienbreite bis zu 10^{10} Spins (das sind ungefähr $1,6 \cdot 10^{-14}$ mol) im aktiven Volumen des Hohlraumresonators. Optimale Ergebnisse erzielt man mit Spinkonzentrationen von 10^{-5} bis $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ [65].

3.3.1 Experimentelle Durchführung

Zur Messung wird ein X-Band ESR-Spektrometer ($\nu \approx 9,5 \text{ GHz}$, Fa. Varian, USA) verwendet. Es ist zur digitalen Spektrenaufnahme mit einem A/D-Wandler ME-300 der Firma Meilhaus Elektronik, Puchheim, ausgerüstet. Eine zugehörige Steuerungssoftware [66] ermöglicht die Speicherung der Spektren als Datenpaare Magnetfeld – ESR-Signal.

Die Proben zur Messung der Elektronenspinresonanz werden direkt in Quarzglasrohren, die im Hohlraumresonator des ESR-Spektrometers plaziert sind, unter Vakuum pyrolysiert.

Abbildung 3.6 zeigt die Anordnung von Heizung, Probe, Quarzglasrohr und Temperaturmessung während der ESR-Messung. Die Probe befindet sich in einem Quarzglasrohr ($6 \times 0,5 \text{ mm}$), an dessen oberem Ende eine NS-Schliffhülse angebracht ist. In diese wird ein Aufsatz aus Edelstahl gesteckt, der eine Thermoelementdurchführung und einen Kleinflansch-Anschluß zum Evakuieren besitzt. Mit dieser Anordnung kann das Thermoelement (Typ K) bis zum Boden des ESR-Rohres in die Probe geschoben werden. Die Proben werden mit Hilfe eines erhitzten Stickstoffstromes im Quarzglasrohr erwärmt. Zur Regelung wird ein Eurotherm Controller vom Typ 2216 (Fa. Eurotherm, England) verwendet; die Temperatur wird mit der IPS-Software der Fa. Eurotherm aufgezeichnet. Wahlweise kann die Temperatur in der Probe oder die des Stickstoffstromes geregelt und aufgezeichnet werden. Die Heizwendel zur Erwärmung des Stickstoffstromes ist aus einem Mantelheizleiter gewickelt (Nicros 1.0, Manteldurchmesser 1 mm, Fa. Pyrocoax, Hamburg). Heizwendel und Thermoelement sind in einen verspiegelten Quarzglasdewar eingebaut. Das Thermoelement zur Kontrolle der Heizgastemperatur ist ebenfalls vom Typ K. Als Durchführung wird ein Normschliffkern verwendet, der vakuumdicht verschlossen wird. In den Quarzglasdewar wird ein vorgewärmter Stickstoffstrom eingeleitet; Durchfluß- und Temperaturregelung dieses vorgewärmten Stromes erfolgen durch ein Steuergerät der Fa. Varian (Variable Temperature Controller).

Zur Entfernung der gasförmigen Produkte wird mit einer Drehschieber-Pumpe über den Kleinflansch-Anschluß in der Thermoelementdurchführung ein leichtes Vakuum ($0,2\text{--}2 \text{ kPa}$) erzeugt. Dieses wird durch ein Druckmeßgerät (Thermovac TM200, Fa. Leybold-Vakuum, Köln) überprüft. Um eine Probenmenge von ca. 100 mg möglichst kompakt in das Meßvolumen im Inneren des Quarzglasrohres einzubringen, wird der Kunststoff zuvor in einer eigens dafür angefertigten Messingform auf $4,5 \times 10 \text{ mm}$ große Zylinder mechanisch verdichtet.

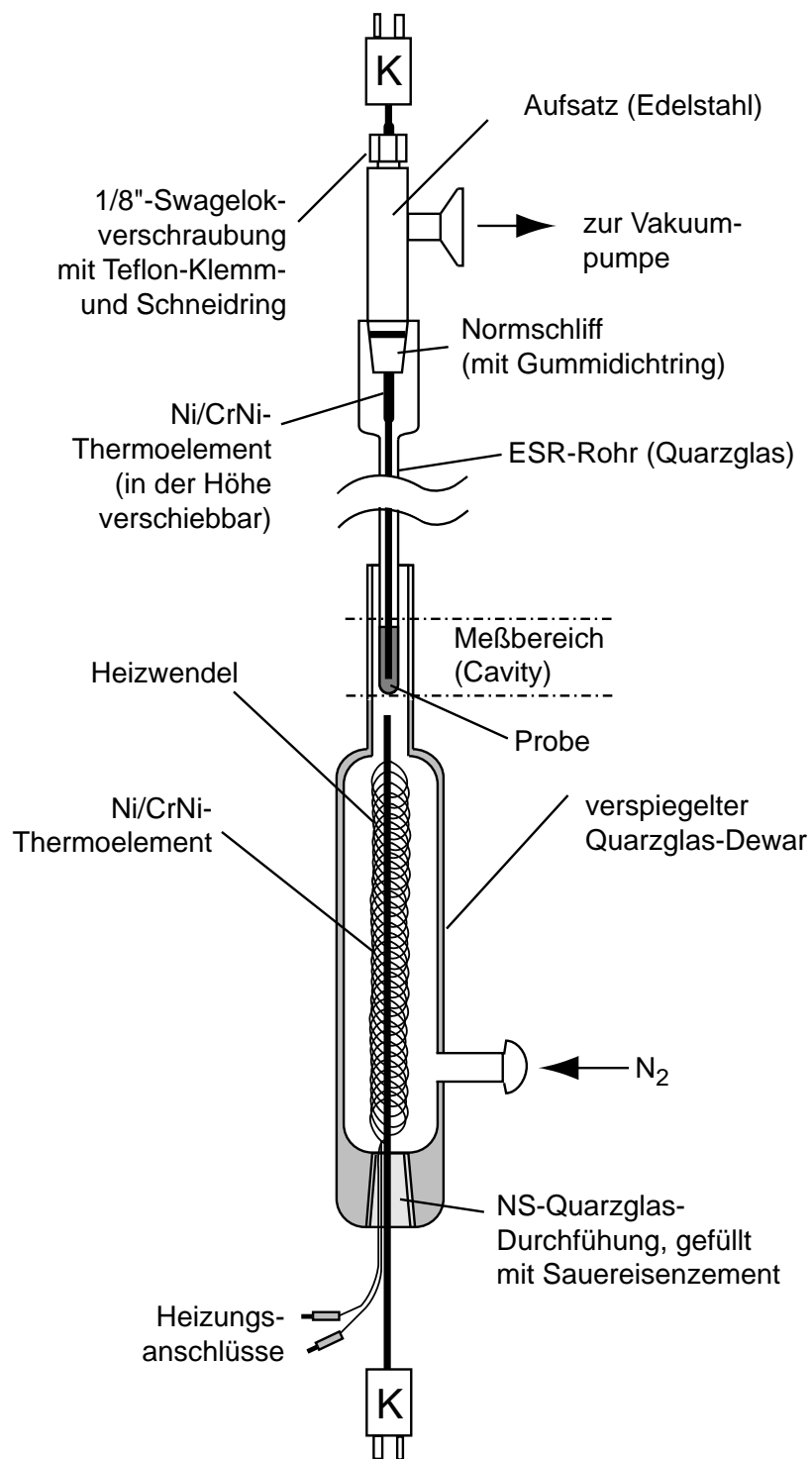


Abbildung 3.6: Aufbau der Heizung im Hohlraumresonator (Cavity) des ESR-Spektrometers

Die ESR-Messungen erfolgen online bei Pyrolysetemperatur. Dynamische Meßbedingungen sind nicht möglich, da der Hohlraumresonator aus Messing sich durch die kontinuierliche Temperaturänderung ständig weiter ausdehnt und sich dadurch die Resonanzbedingung für die Mikrowelle ändert.

Vor dem Beginn der Pyrolyse sind einige Kontrollmessungen erforderlich:

- Referenzmessung mit dem externen Standard (Weak Pitch) zur Kalibrierung des Magnetfeldes und der Radikalkonzentration
- Kontrolle des leeren Rohres und der unpyrolysierten Proben unter Luft – es darf sich kein Signal zeigen
- ESR-Kontrollmessung der unpyrolysierten Probe unter Vakuum mit bis auf Probenhöhe eingeschobenem Thermoelement – es soll sich kein Signal zeigen
- Kontrollmessung mit gänzlich eingeschobenem Thermoelement: Durch ein Vorheizen des Stickstoffstromes auf ca. 180 °C erwärmt sich der Kunststoff soweit, daß er verformbar wird und das Thermoelement in die Probe geschoben werden kann. – Basislinie: Thermoelement in Meßposition

Danach kann das Temperaturprogramm (isotherm bei 220–340 °C) gestartet werden, da es nun möglich ist, die Temperatur in der Probe direkt zu regeln. Zum Erreichen von Temperaturen unter 300 °C wird die Probe direkt auf die Meßtemperatur gebracht. Temperaturen über 300 °C werden in zwei Stufen angefahren. Hierbei wird die Probe zuerst auf 200 °C geheizt, nach mindestens zehn-minütiger Haltezeit wird dann die Endtemperatur von bis zu 340 °C eingestellt, die in zwei bis vier Minuten erreicht ist. Hiernach wird mit den regelmäßigen ESR-Messungen begonnen. Die ESR-Messungen werden mit den in Tabelle 3.2 aufgeführten Parametern durchgeführt.

Meßparameter		
Modulationsamplitude	5	G
Resonanzfrequenz	9,28–9,31	GHz
Verstärkungsfaktor (Konsole)	4 000	
Verstärkungsfaktor (PC)	2	
Zeitkonstante	250	ms
Magnetfeldmitte	3320	G
Meßbereich	100	G
Meßzeit	2	min
Vakuum	0,2–2	kPa

Tabelle 3.2: Standard-Parameter der ESR-Messungen

3.3.2 Auswertung der ESR-Messungen

Nach [65] gilt für die Spinkonzentration einer unbekanntes Probe X im Vergleich zu einem bekannten Standard (Std):

$$[X] = \frac{A_X R_X (Scan_X)^2 G_{Std} (B_m)_{Std} (g_{Std})^2 [S(S+1)]_{Std}}{A_{Std} R_{Std} (Scan_{Std})^2 G_X (B_m)_X (g_X)^2 [S(S+1)]_X} [Std] \quad (3.13)$$

Hierbei ist R ein Korrekturterm für Signale mit Hyperfeinstruktur, G der Verstärkungsfaktor des Signals, der an Spektrometer und PC eingestellt wird, B_m die Modulationsamplitude, S die Spinquantenzahl, $Scan$ die Aufnahmegeschwindigkeit und A die Fläche unter dem Absorptionssignal.

Gleichung 3.13 vereinfacht sich deutlich, wenn die Probe (X) und der Standard bei gleichen Meßparametern (G , $Scan$, B_m) aufgenommen werden. Der Korrekturterm R entfällt für Signale ohne Hyperfeinstruktur. Da der Spinübergang der Radikale im Polystyrol der gleiche ist wie der im Standard, kürzt sich auch der Term mit den Spinquantenzahlen S heraus. Gleichung 3.13 vereinfacht sich also zu:

$$[X] = \frac{A_X (g_{Std})^2}{A_{Std} (g_X)^2} [Std] \quad (3.14)$$

In der ESR-Spektroskopie werden differentielle Signale gemessen, also die Ableitung des Absorptionssignals. Deshalb muß man die gemessenen Signale zweimal integrieren, um quantitative Aussagen treffen zu können.

Zur Bestimmung der Fläche A unter der Absorptionskurve werden folgende Methoden angewendet:

1. Doppelintegration des gemessenen Signals Y'

Bei der Doppelintegration wird das gemessene differentielle Absorptionssignal einmal integriert, um das Absorptionssignal zu erhalten. Die Fläche unter dem Absorptionssignal, die in Gleichung (3.13) einzusetzen ist, wird durch eine zweite Integration bestimmt.

2. Anpassen einer Lorentz-Kurve und Integration der analytischen Funktion

Da die Meßergebnisse oft sehr verrauscht sind, ist eine Glättung der Signale notwendig. Die Anwendung der bekannten Verfahren (*moving window average*, Tiefpaß etc.) führen jedoch nicht zum gewünschten Ergebnis, da die Kurvenform zu stark verändert wird. Deshalb wird eine Anpassung der gemessenen Spektren durch eine analytische Funktion gewählt. Die typischen ESR-Signale werden in der Regel durch eine Gauss- oder durch eine Lorentz-Kurve beschrieben. Eine Lorentzsche Kurvenform wird meist dann beobachtet, wenn, wie in der vorliegenden Arbeit, keine Hyperfeinstruktur und eine dynamische Mittelung der Signale bedingt durch die Schmelze vorliegen (s. [65], Anhang E, S. 495). Daher wird die Gleichung der ersten Ableitung der Lorentzkurve zur Anpassung verwendet. Eine Darstellung der Kurvenform und der mathematischen Beschreibung ist in der Literatur gegeben (s. u. a. [65], Anhang E). Um die Fläche A unter dem Absorptionssignal zu erhalten, wird die Absorptionsgleichung in den Grenzen des Meßbereiches integriert.

Die Gleichung (3.13) zur Bestimmung von Spinkonzentrationen durch Vergleich mit einer bekannten Referenz (Standard) gilt jedoch nur, wenn keine Signalsättigung auftritt, die Probengeometrie ähnlich ist (u. a. gleiche Probenhalter verwendet werden) und identische Meßparameter (u. a. auch die gleiche Meßtemperatur) gegeben sind.

Die Fehler bei der Quantifizierung von ESR-Daten lassen sich nur dann gering halten, wenn ein Vergleich zwischen Spektren vorgenommen wird, bei denen gewährleistet ist, daß die Proben zum Zeitpunkt der Messung genau an der gleichen Stelle im Hohlraumresonator plaziert sind. Deshalb werden die hier aufgenommenen Spektren online, also ohne wiederholten Aus- und Einbau, bei Pyrolysetemperatur gemessen. Offline pyrolysierte Proben müssen große Signale aufweisen, um auswertbare Messungen erhalten zu können. Anderenfalls wird der Fehler durch den unterschiedlichen Einbau in den Hohlraumresonator zu groß. Die Positionierung der Probe im Hohlraumresonator wird dann besonders wichtig, wenn – wie im Fall des schmelzenden Polystyrols – das Probenröhrchen nicht bis deutlich über die Höhe des Hohlraumresonators mit einer Probenpackung gleicher Dichte beladen werden kann. Der Vergleich zweier unterschiedlicher Proben, insbesondere bei kleinen Signalen, liefert sehr hohe Fehler von 50–100 %. So bietet auch der Vergleich mit dem externen Standard (*weak pitch*, Fa. Bruker, Karlsruhe) nur einen Anhaltspunkt für die absoluten Spinkonzentrationen.

Die Temperaturabhängigkeit der ESR-Signale wird durch das Curiesche Gesetz beschrieben. Die magnetische Suszeptibilität χ_m einer Substanz (und damit auch die Signalhöhe bei ESR-Messungen) ist proportional zu $1/T$ (s. [65], S. 19).

Will man zwei Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen vergleichen, ist es nötig, eine Korrektur auf die gleiche Temperatur vorzunehmen.

In dieser Arbeit wird daher eine Darstellung gewählt, in der relative Spinkonzentrationen genannt werden, die auf die Messungen des Standards *weak pitch* bezogen werden. Gleichung (3.14) kann bei gleichen Parametereinstellungen am Gerät, jedoch unterschiedlicher Probertemperatur im Hohlraumresonator, umgeschrieben werden in:

$$[X]_{\text{rel}} = \frac{A_X (g_{\text{Std}})^2 T_X}{A_{\text{Std}} (g_X)^2 T_{\text{Std}}} . \quad (3.15)$$

3.4 Gaschromatographie

Zur Analyse von Substanzgemischen in Lösung kommt die Gaschromatographie zum Einsatz. Hierzu zählen in dieser Arbeit Proben der aus industriellem Polystyrol abtrennbaren niedermolekularen Stoffe (vgl. Abschnitt 4.1.2) und Reaktionslösungen von Pyrolysaten mit Dimethyldisulfid (vgl. Abschnitt 4.5).

Die Abtrennung der im industriellen Polystyrol vorhandenen Additive bzw. der weiteren extrahierbaren Stoffe von den Polystyrol-Pellets zur Identifizierung wird auf zwei Arten realisiert.

	GC/MS	GC/FID
Gerät	Varian 3400 Ion-Trap ITD 800, Finnigan MAT	Varian 3300
Säulenmaterial	CP-SIL 8 CB, Chrompack	HP-5, Hewlett-Packard
Säulenlänge	50	30
Säulen-I.D./mm	0,32	0,53
Filmdicke/ μm	0,12	0,88
Injektortemp./ $^{\circ}\text{C}$	250	250
Injektionsvol./ μl	2	2
Temperaturprogramm	5 min 40°C $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ bis 280°C 10 min bei 280°C	5 min 40°C $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ bis 280°C 10 min bei 280°C
Analysenzeit	39 min	39 min
Detektortemp./ $^{\circ}\text{C}$	250	300
Datenerfassung	ITDS-Software V.3.2	Chromato-Integrator, Merck LabView-Programm [67]

Tabelle 3.3: Geräteparameter der zwei verwendeten Gaschromatographen und ihrer Detektoren

1. Soxhlet-Extraktion

Die Pellets werden kurz in einer Analysenmühle gemahlen (A.D. $\geq 1,5\text{ mm}$). Eine 30 g Probe wird in die Extraktionshülse ($\varnothing 35\text{ mm}$, Höhe 80 mm) eingebracht. Mit 150 ml Methanol (zur Rückstandsanalyse, Fa. Fluka) wird dann 16–30 Stunden extrahiert.

2. Lösungs-/Fällungstechnik

Für die Lösungs-/Fällungstechnik wird das Polymer unbehandelt eingesetzt. 10 g Polystyrol werden in 100 ml Chloroform (für die HPLC, Fa. Fluka) in einem Erlenmeyerkolben gerührt, bis sich das Polymer aufgelöst hat (ca. 1–2 Stunden). Danach werden tropfenweise 100 ml Methanol (zur Rückstandsanalyse, Fa. Fluka) zugesetzt, um das Polystyrol auszufällen. Die erhaltene Suspension wird anschließend bei Normaldruck filtriert (Faltenfilter). Die gewonnene trübe Lösung wird zur Abtrennung niedermolekularer Wachse durch einen 0,45 μl PTFE-Spritzenfilter erneut filtriert.

Die Analyse der Extrakte und anderer Reaktionslösungen erfolgt auf zwei Gaschromatographen mit unterschiedlichen Detektoren, deren Geräteparameter in Tabelle 3.3 zusammengestellt sind. Während die Detektion durch Flammenionisation (FID) eine quantitative Analyse erlaubt, lassen sich die einzelnen Substanzen mit dem Ion-Trap-Massenspektrometer am GC/MS identifizieren.

4 Darstellung der Meßergebnisse

Im diesem Kapitel werden die Meßergebnisse aus den verschiedenen Pyrolyseversuchen dargestellt. Neben der Analyse der Produkte in der Gasphase ab 300 °C werden die in der flüssigen Phase entstehenden Produkte (Pyrolysate) mittels Online-Elektronenspinresonanz und Offline-Gelpermeationschromatographie bei Temperaturen ab 200 °C untersucht. Diesen Untersuchungen vorangestellt wird ein Abschnitt zur Charakterisierung des verwendeten technischen Polystyrols.

4.1 Charakterisierende Voruntersuchungen des verwendeten Polystyrols

Das in dieser Arbeit untersuchte Polystyrol ist ein technisches Produkt der Firma BASF, Ludwigshafen, mit der Produktbezeichnung *PS 143E*. Es ist ein thermisch initiiertes Polymerisat, das als leichtfließende Marke im Spritzguß Anwendung findet. Das glasklare Granulat hat laut Aussage der Firma BASF [68] einen hohen Anteil an Additiven (bis zu 5 Gew.-% sog. Weißöl), die charakteristischen Molmassen werden wie folgt angegeben: $M_w = 184\,000\text{--}188\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n = 62\,000\text{--}75\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 2,96\text{--}2,56$. Zum Vergleich wurden die Voruntersuchungen mit einem weiteren Polystyrol der Firma BASF (Produktbezeichnung *PS 168N*) durchgeführt. Diesem Produkt ist ein wesentlich geringerer Anteil Additive beigemischt, die charakteristischen Molmassen lauten nach BASF-Angaben [68]: $M_w = 330\,000\text{--}335\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n = 99\,000\text{--}111\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 3,35\text{--}3,036$.

4.1.1 Veränderungen in der formalen Abbaukinetik durch Umfällen des Polymers

Die Additive, die den Polymeren zur besseren Verarbeitung und zur Stabilisierung zugesetzt wurden, stören die Untersuchungen mittels Gelpermeationschromatographie. Zu ihrer Abtrennung wird das Polymer nach folgender Vorschrift umgefällt [69]:

Ca. 2 g Polystyrol werden unter Rühren in 50 ml Toluol gelöst. Diese Lösung wird langsam unter Rühren in 1 l eisgekühltes Methanol getropft, wobei das Polymer ausflockt. Die Flocken werden über ein Filterpapier abgesaugt und zwei Mal unter Rühren in kaltem Methanol gewaschen. Die vorgetrockneten Flocken werden über Nacht bei ca. 60 °C unter Vakuum getrocknet.

Vergleicht man die quasiisothermen Abbaukurven der umgefällten und nicht-umgefällten Polystyrole *PS 143E* und *PS 168N* in einer dynamischen Messung bei einer Heizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, siehe Abbildung 4.1 a), so erkennt man, daß das unbehandelte Polystyrol *PS 143E* mit dem hohen Additiv-Gehalt deutlich früher einen Gewichtsverlust zeigt als das umgefällte *PS 143E* und das unbehandelte *PS 168N*.

In den Massenspektren der gasförmigen Produkte aus der Pyrolyse des unbehandelten *PS 143E*, siehe Abbildung 4.1 b), lassen sich Fragmente zusätzlicher Produkte erkennen, die vor der Zersetzung des Polymers in die Gasphase gelangen. Charakterisiert sind die Produkte der Polystyrolzerersetzung durch die Signale der Fragmente $m/e = 103$: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}^+$, $m/e = 104$: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2^+$, $m/e = 206$: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{CH}^+$ und $m/e = 207$: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH=CH}^+$. Die auftretenden Fragmente der zusätzlich gefundenen Verbindungen ($m/e = 57$: C_4H_9^+ und $m/e = 71$: $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$) deuten darauf hin, daß es sich um Produkte mit langen Kohlenwasserstoff-Ketten der Form $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ handelt.

Es kann also davon ausgegangen werden, daß das nach BASF-Angaben mit bis zu 5 Gew.-% zugesetzte Weißöl, charakterisiert durch die Fragmente aus langen Kohlenwasserstoffen, im Temperaturbereich bis 350°C in die Gasphase überführt wird. Die Probe zeigt daher im dynamischen Abbaukurve einen vorzeitigen Gewichtsverlust.

Eine Veränderung der Abbaukurven durch das zugesetzte Weißöl findet man auch bei isothermen Thermogravimetrie-Messungen. In Abbildung 4.2 a) sind als Beispiel die quasiisothermen Abbaukurven von unbehandeltem und umgefälltem Polystyrol dargestellt. Im Ausschnitt erkennt man deutlich die schnelle Gewichtsabnahme bis zu etwa 95 % Restanteil. Im Massenspektrometer lassen sich bei den gasförmigen Produkten aus dem gemahlene Polystyrol wiederum die charakteristischen Fragmente $m/e = 57$ und $m/e = 71$ finden. Sie sind in den ersten 25 Minuten der Reaktion die dominierenden Fragmente (vgl. Abbildung 4.2 b)).

4.1.2 Untersuchungen der extrahierbaren Substanzen der Polystyroltypen PS 143E und PS 168N

Die extrahierbaren Substanzen der beiden Polystyroltypen wurden mittels Gaschromatographie untersucht, da sich die Thermogramme von unbehandeltem Polystyrol *PS 143E* im Vergleich zum umgefällten Polystyrol gleichen Typs und zum unbehandelten Polystyrol *PS 168N* unterscheiden (zu den Methoden der Extraktion bzw. Fällung s. Abschnitt 3.4).

Abbildung 4.3 zeigt die Gaschromatogramme der Extrakte, die mittels Flammenionisation detektiert und aus den beiden Polystyroltypen mittels zweier unterschiedlicher Methoden gewonnen wurden. Der Vergleich der vier Lösungen zeigt, daß die Hauptbestandteile in allen Lösungen in unterschiedlichen Konzentrationen zu sehen sind. Die jeweils unterschiedlichen Konzentrationen resultieren aus den zwei verschiedenen Methoden. So findet man z. B. Substanz (1) in den Soxhlet-Extrakten (b und d) in einer höheren Konzentration als in den Lösungen, die durch die Lösen/Fällen-Methode gewonnen worden sind (a und c). Die weiteren Hauptbestandteile (2)–(7),

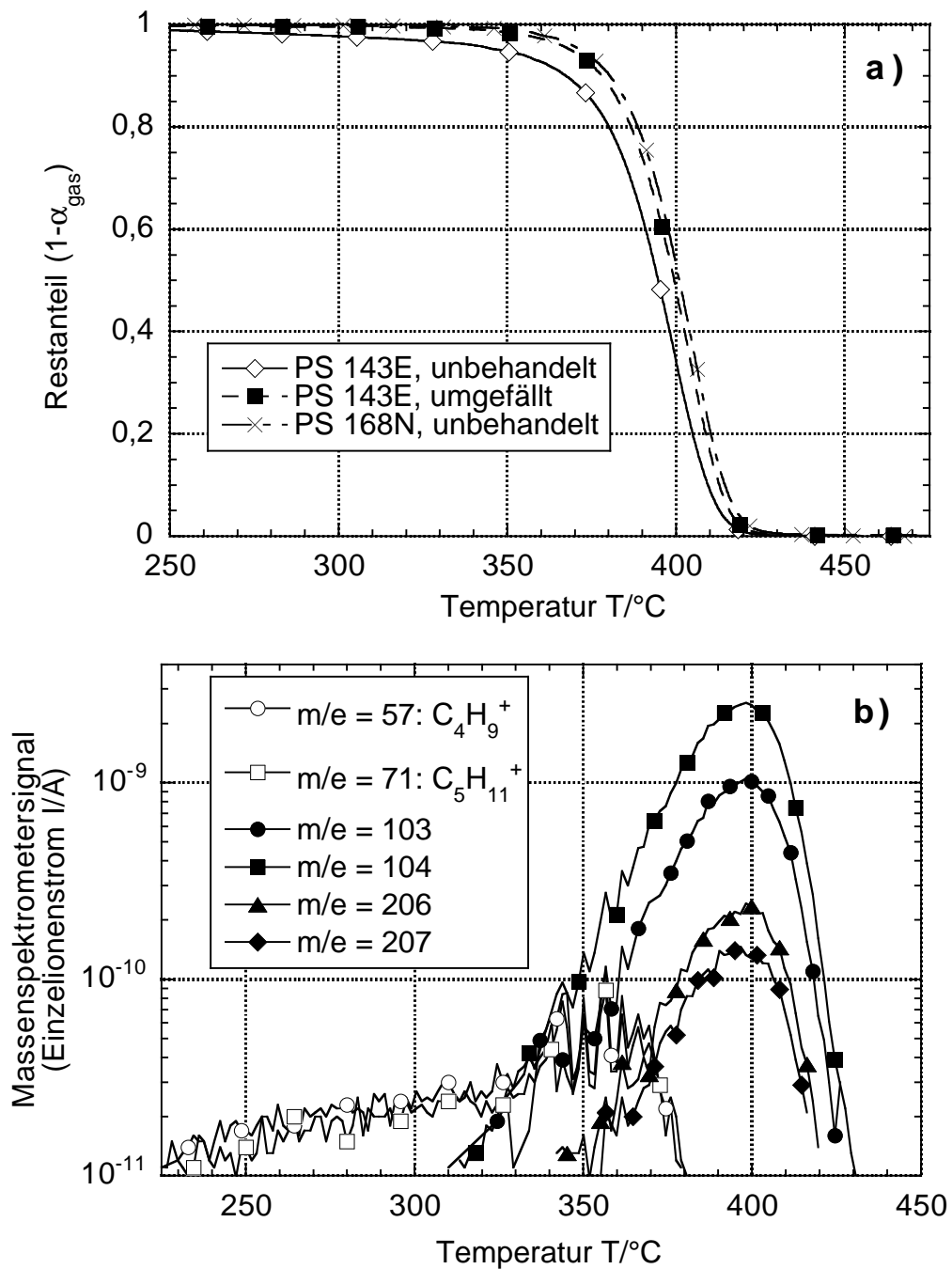


Abbildung 4.1: Voruntersuchungen zum Abbau von *PS 143E* und *PS 168N* durch Thermogravimetrie-Massenspektrometrie, Heizrate: $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$; a) Thermogramm; b) Ionenströme einzelner Fragmente bei der Zersetzung von unbehandeltem *PS 143E*

4 Darstellung der Meßergebnisse

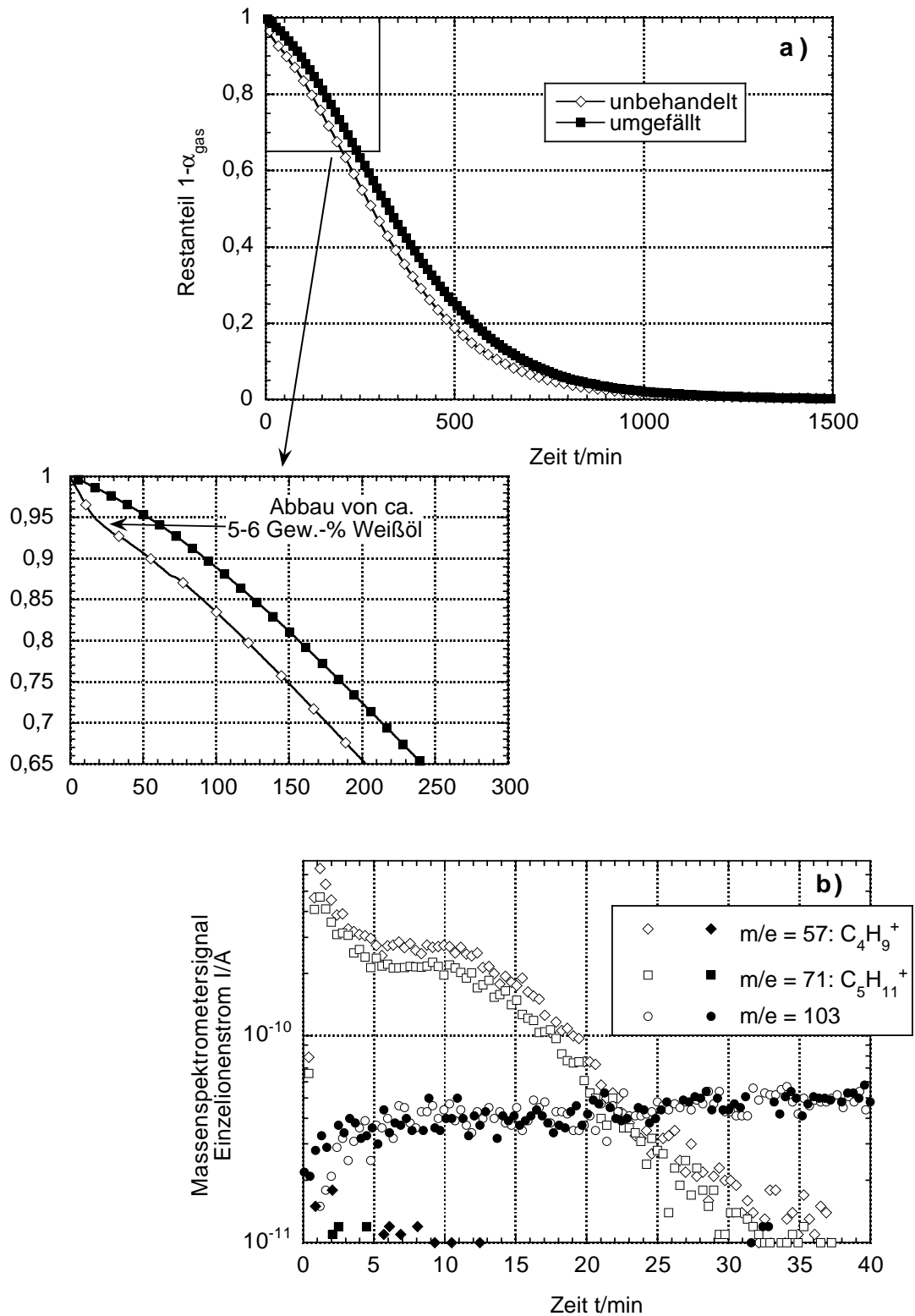


Abbildung 4.2: Voruntersuchungen zum Abbau von *PS 143E* unter isothermen Bedingungen (Bsp. 320 °C), a) Thermogramm; b) Massenspektrometrie: typische Einzelionenströme von unbehandeltem (offene Symbole) und umgefällten Polystyrol (geschlossene Symbole)

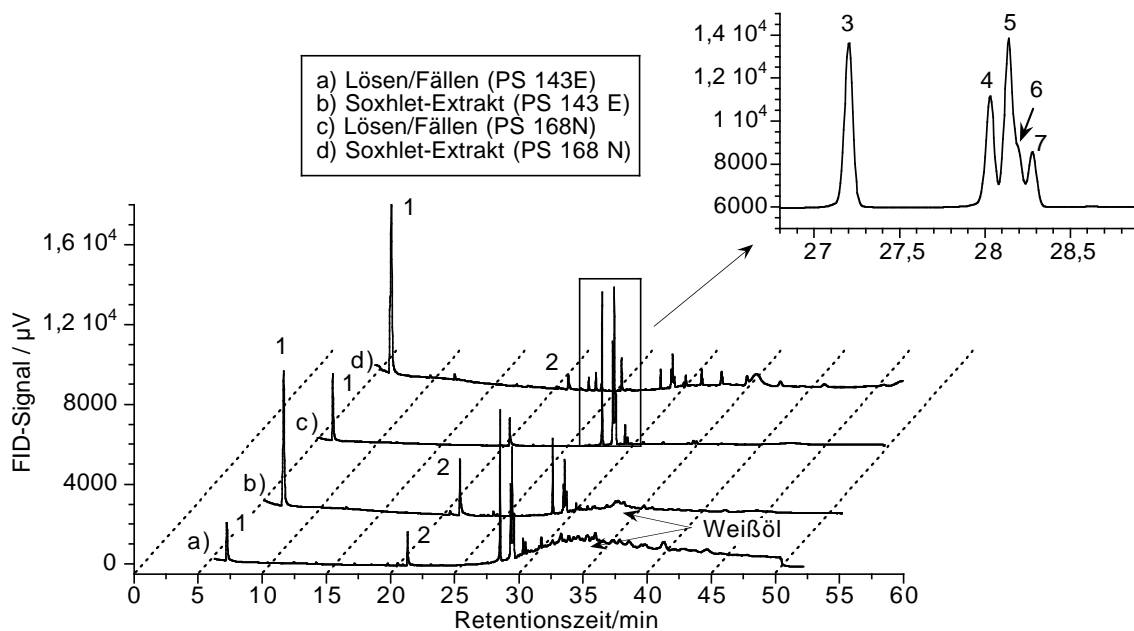


Abbildung 4.3: Gaschromatogramme der Lösungen extrahierbarer Substanzen in Polystyrol *PS 143E* und *PS 168N*, detektiert mit GC/FID

Oligomere und Additive der Polystyroltypen, finden sich ebenfalls in allen Lösungen. Zur besseren Übersicht sind die Substanzpeaks (3)–(7) der Lösung c vergrößert dargestellt. Ihre Retentionszeiten und die Retentionsindizes nach Kovats [70] sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Die wichtigsten Extraktionsprodukte werden durch ihre Massenspektren identifiziert. Man erkennt neben dem im Extrakt vorhandenen Styrol auch einige Styrol-Oligomere (Substanz (1): Styrol, Substanz (2): Styrol-Dimer und Substanz (3)–(7): Styrol-Trimer). Nach Kurze et al. [71] liegen bei thermisch polymerisiertem Polystyrol mehrere Isomere des Trimers vor. Substanz (4) ist das auch beim thermischen Abbau gefundene 1,3,5-Triphenyl-hex-5-en. Durch die Startreaktion der Polymerisation aus dem Styrol-Dimer 1-Phenyltetralin und einem weiteren Monomer in einem Lösungsmittelkäfig bilden sich vier Diastereomere des 1-Phenyl-4-[1'-phenylethyl(1')]-tetralin (Substanzen (5)–(7)). Das zugehörige Reaktionsschema ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

Typische Additive, wie z. B. der Phtalsäuredibutylester [72, 73] werden nur in sehr geringen Konzentrationen gefunden. Das als Antioxidans für Polystyrol häufig eingesetzte und daher auch hier erwartete *Irganox 1076* (Octadecyl-3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat) mit einer Molmasse von $539 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ [72, 74] läßt sich bei den angegebenen Meßbedingungen nicht finden.

Zusätzlich zu diesen Bestandteilen findet sich in den Lösungen extrahierbarer Substanzen aus dem Polystyrol *PS 143E* eine Mischung verschiedener paraffinartiger Stoffe mit einer Retentionszeit von 27–50 min. Hierbei handelt es sich um das von der Firma BASF als Verarbeitungshilfe zugesetzte Weißöl.

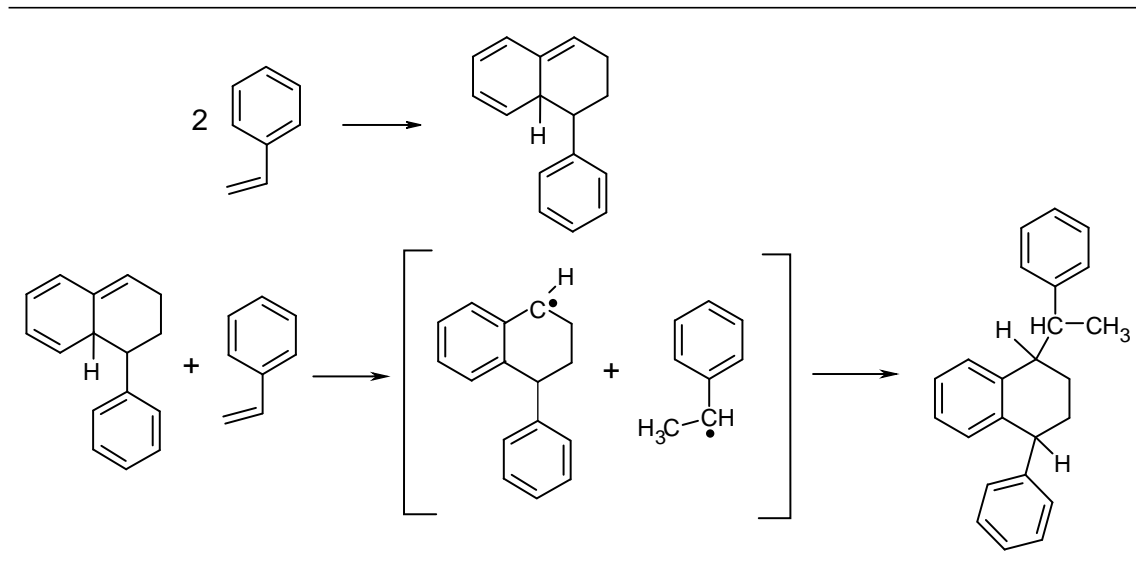


Abbildung 4.4: Mechanismus der Bildung von 1-Phenyl-4-[1'-phenylethyl(1')]-tetralin bei der thermischen Polymerisation von Polystyrol nach [71]

Es kann also festgehalten werden, daß das dem *PS 143E* als Verarbeitungshilfe zugesetzte Weißöl die formale Abbaukinetik beeinflusst, da das Weißöl in einem vorgelagerten Zersetzungsschritt aus dem Polymer entweicht.

Peak-Nr.	Substanz	Retentionszeit/min		Retentionsindex nach Kovats
		GC/FID	GC/MS	
1	Styrol	6,18	7,76	827
2	Dimer	20,02	21,43	1727
3	1,3,5-Triphenylhex-5-en (Trimer)	27,21	28,73	2500
4	1e-Phenyl-4e[1'-phenylethyl-(1')]-tetralin (Trimer)	28,04	29,56	2602
5	1a-Phenyl-4e[1'-phenylethyl-(1')]-tetralin (Trimer)	28,15	29,70	2608
6	1a-Phenyl-4a[1'-phenylethyl-(1')]-tetralin (Trimer)	28,30	29,83	2626
7	1e-Phenyl-4a[1'-phenylethyl-(1')]-tetralin (Trimer)	28,19	29,75	2635

Tabelle 4.1: Identifizierung der Hauptextraktionsprodukte von *PS 143E* und *PS 168N*

4.2 Dynamische und isotherme Thermogravimetrie-Messungen

In dieser Arbeit wird im Detail nur das Polystyrol *PS 143E* in umgefällter Form untersucht, um einen Vergleich mit vorausgegangenen Arbeiten [20] herzustellen und um unerwünschte Einflüsse des zugesetzten Weißöls auszuschließen. Die Untersuchungen zur Bildungsgeschwindigkeit gasförmiger Produkte werden isotherm bei milden Pyrolysebedingungen (290–350 °C) und dynamisch auf der Thermowaage durchgeführt, wobei das entstehende Pyrolysegas mittels Massenspektrometrie detektiert werden kann.

4.2.1 Dynamische Temperaturführung

Die Pyrolyse-Versuche bei dynamischen Bedingungen zeigen den bekannten einstufigen Abbau in einer sehr steilen Kurve. Der Abbau beginnt – je nach Heizrate – bei 320 bis 340 °C und ist zwischen 410 und 460 °C abgeschlossen. Eine Darstellung des Restanteils ($1 - \alpha_{\text{gas}}$) als Funktion der Pyrolysetemperatur T für verschiedene Heizraten β ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Mit dem Massenspektrometer werden wie in [20] die Hauptprodukte im Pyrolysegas als Styrol-Monomer, -Dimer und -Trimer identifiziert.

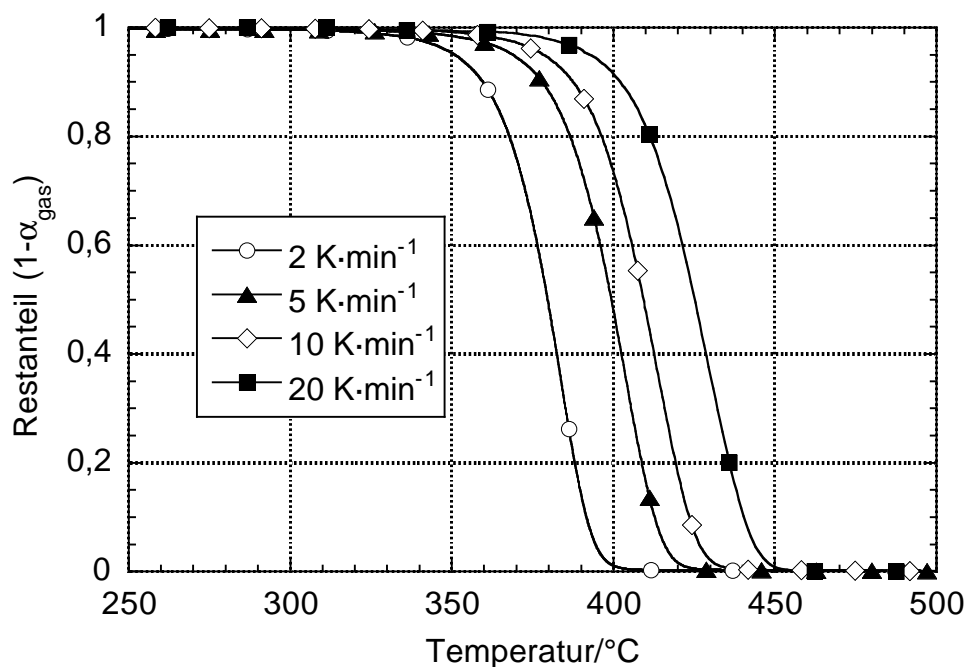


Abbildung 4.5: Dynamische Messungen von Polystyrol bei verschiedenen Heizraten β : Auftragung des Restanteils als Funktion der Pyrolysetemperatur

4.2.2 Isotherme Temperaturführung

Isotherme Messungen werden auf der Thermowaage nur bei niedrigen Reaktionstemperaturen ($\leq 350^\circ\text{C}$) durchgeführt. Hier ist die Aufheizzeit der Probe mit maximal sieben Minuten im Vergleich zur Gesamtreaktionszeit von über fünf Stunden sehr kurz. Bis zum Erreichen der Reaktionstemperatur sind weniger als zwei Prozent der Probe in flüchtige Produkte zersetzt. Schnellere Reaktionen werden daher sinnvollerweise in einem isotherm betriebenen Reaktor (vgl. Kapitel 3.1.2) durchgeführt, der eigens mit dem Ziel konstruiert worden ist, kurze Aufheizzeiten für isotherme Reaktionsführungen zu ermöglichen.

Abbildung 4.6 zeigt die pseudoisothermen Pyrolyse-Versuche von *PS 143E* auf der Thermowaage bei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Zeit t und der reduzierten Zeit $\tau = t/t_{1/2}$ ¹. Die Pyrolyse-Versuche dauern bis zur vollständigen Zersetzung – es bleibt kein Rückstand auf dem Probenpfännchen zurück – zwischen 3700 Minuten bei 308°C und 330 Minuten bei 350°C . Die Auftragung über die reduzierte Zeit τ zeigt deutlich, daß im betrachteten Temperaturbereich $308\text{--}350^\circ\text{C}$ alle Kurven dieselbe Form aufweisen. Im betrachteten Temperaturbereich tritt also keine Änderung im Mechanismus ein, die einen signifikanten Einfluß auf die Bildung gasförmiger Produkte nimmt.

4.3 Gelpermeationschromatographie von Pyrolysaten

Bisher wurde nur die Bildung gasförmiger Produkte der Pyrolyse von Polystyrol untersucht, die unter isothermen Bedingungen in inerte Atmosphäre bei ca. 300°C einsetzt. Unter dynamischen Bedingungen beginnt die Bildung gasförmiger Produkte abhängig von der Heizrate im Temperaturbereich $320\text{--}350^\circ\text{C}$. Aufschluß darüber, welche Reaktionen in der Schmelze ablaufen, wenn keine oder nur in geringem Maße gasförmige Produkte gebildet werden, geben Untersuchungen von Polystyrol, das bei tieferen Temperaturen ($248\text{--}350^\circ\text{C}$) pyrolysiert worden ist. Hierzu werden die Pyrolyse-Versuche zu bestimmten Reaktionszeiten abgebrochen, die erstarrten Pyrolysate in Tetrahydrofuran gelöst und mittels Gelpermeationschromatographie vermessen.

Abbildung 4.7 zeigt im Vergleich vier Elugramme von Proben, die während der Pyrolyse keine bzw. in hohen Konzentrationen gasförmige Produkte gebildet haben. Sowohl die Pyrolysate, die unter dynamischen (\blacksquare, \square) als auch die die unter isothermen Bedingungen ($\triangle, \blacktriangle$) erhalten wurden, zeigen dieselbe Tendenz: Sind bei der Pyrolyse keine gasförmigen Produkte gebildet worden (Fall a) $\blacktriangle, \blacksquare$), laufen die UV-Signale bei ca. 27 bis 28 ml Elutionsvolumen auf die Basislinie zurück. Bilden sich schon während der Pyrolyse gasförmige Produkte (\triangle, \square), kann man durch UV-Detektion Oligomere in geringen Konzentrationen in der abgekühlten Schmelze von Pyrolysemessungen nachweisen (Fall b)).

¹ $t_{1/2}$ bezeichnet die Zeit, bei der 50% der Probe in gasförmige Produkte umgesetzt sind.

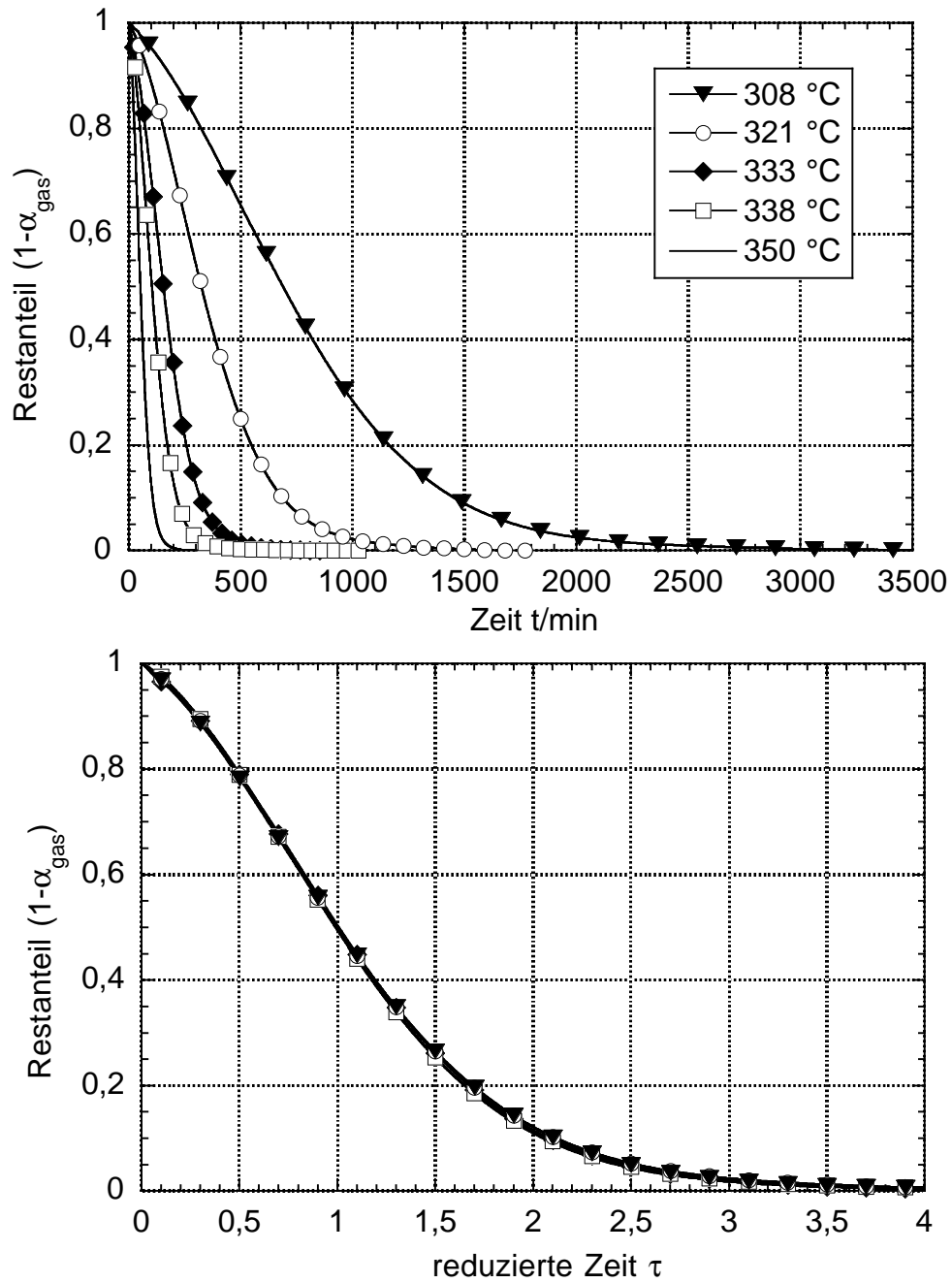


Abbildung 4.6: Pseudoisotherme Messungen von Polystyrol bei verschiedenen Temperaturen: Auftragung des Restanteils als Funktion der Zeit t und der reduzierten Zeit τ

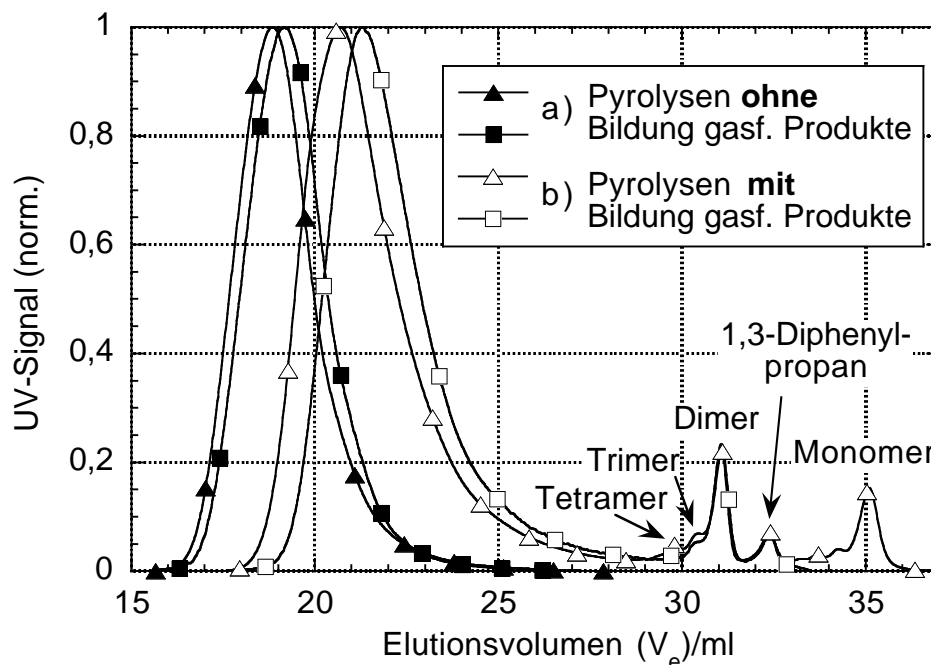


Abbildung 4.7: Elugramme der Pyrolysate a) ohne und b) mit Bildung gasförmiger Produkte während der Pyrolyse; Pyrolysebedingungen: a) $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ bis 325°C (■), 60 min bei 270°C (▲); b) $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ bis 350°C (□), 45 min bei 350°C (△)

Aufgelöst wird das Dimer bei einem Elutionsvolumen von ca. 31 ml. Das Trimer und das Tetramer sind als Schultern bei geringerem Elutionsvolumen zu erkennen. Bei dem Peak mit einem Elutionsvolumen von 32,5 ml handelt es sich um das 1,3-Diphenylpropan (*short dimer*). Bei 35 ml wird das Monomer Styrol detektiert.

Zur Umrechnung der Elugramm-Kurven in Molmassenverteilungen und zur Bestimmung mittlerer Molmassen muß beachtet werden, daß im Vergleich zur langen Polymerkette die Oligomere aus der Pyrolyse (ab dem Trimer) eine verstärkte UV-Absorption aufweisen. Das Signal der Endgruppe (Doppelbindung in Konjugation zum π -System des Phenyl-Ringes) weist einen großen Anteil am Gesamtsignal auf. Dies wird im Vergleich mit dem parallel aufgenommenen RI-Signal deutlich sichtbar. Die UV-Signale der Oligomere dürfen daher zur Ermittlung der mittleren Molmassen nicht berücksichtigt werden, die Kurven werden in der Regel bei einem Elutionsvolumen von etwa 30 ml abgeschnitten.

4.3.1 Pyrolysate aus dynamischen Messungen auf der Thermowaage

Unter dynamischen Bedingungen (Heizrate $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) verläuft der Abbau von Polystyrol zu gasförmigen Produkten im Temperaturintervall $300\text{--}430 \text{ }^\circ\text{C}$. Ab $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ist die Reaktion soweit fortgeschritten, daß die Hälfte der ursprünglichen Probe in die Gasphase überführt ist ($\alpha_{\text{gas}} = 0,5$). In Abbildung 4.8 sind die mittleren Molmassen M_w und M_n zusammen mit dem Restanteil ($1 - \alpha_{\text{gas}}$) als Funktion der Pyrolysetemperatur aufgetragen. Man erkennt eine leichte Abnahme der mittleren Molmassen bereits im Temperaturbereich $250\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$, in dem noch keine Bildung gasförmiger Produkte stattfindet. Zwischen 350 und $390 \text{ }^\circ\text{C}$ nehmen die mittleren Molmassen sehr stark ab – das Zahlenmittel M_n ist bei $390 \text{ }^\circ\text{C}$ auf fast ein Zehntel des ursprünglichen Wertes gefallen –, der Restanteil liegt aber noch bei 73% (vgl. auch Tabelle 4.2).

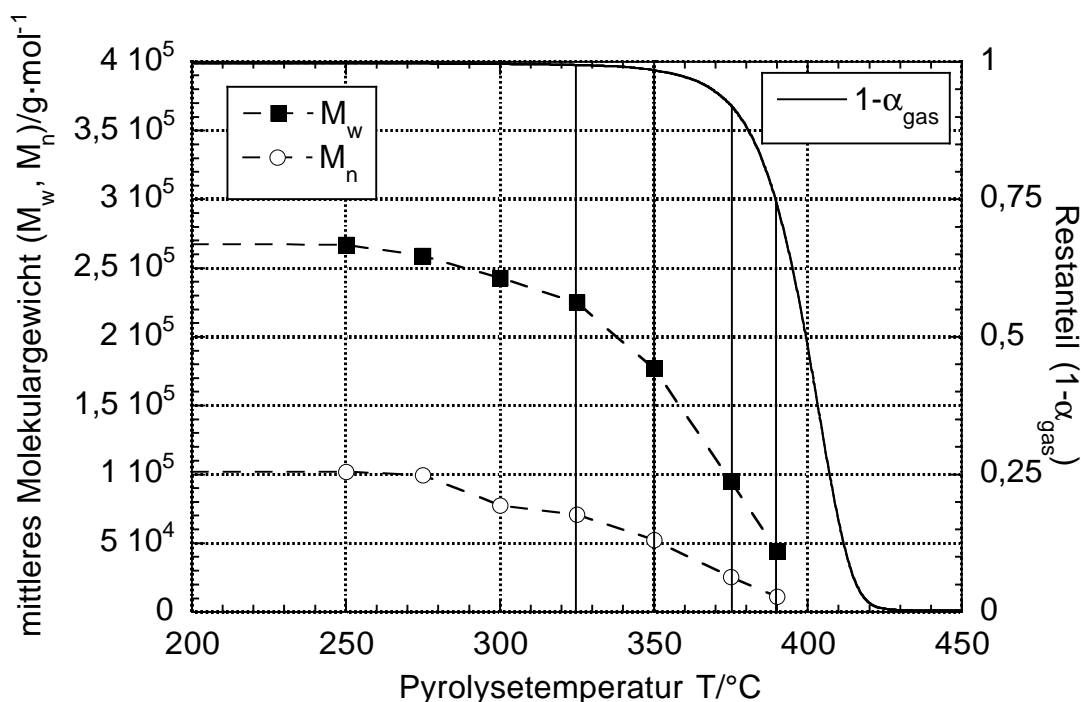


Abbildung 4.8: Darstellung der mittleren Molmassen M_n und M_w als Funktion der Pyrolysetemperatur im Vergleich mit dem Restanteil bei dynamischen Messungen mit der Heizrate $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

In Abbildung 4.9 sind die Molmassenverteilungen (normierte differentielle logarithmische Verteilungen $w(\lg M)$) für die verschiedenen Pyrolysetemperaturen dargestellt. Auch hier läßt sich erkennen, daß die Reaktionen, die eine Abnahme der Molmassen bewirken, bis $325 \text{ }^\circ\text{C}$ sehr langsam verlaufen. Die Molmassenverteilungen verschieben sich nur wenig zu kürzeren Kettenlängen, ihre Form bleibt weitgehend konstant. Ab $350 \text{ }^\circ\text{C}$ wird eine deutliche Verschiebung zu kürzeren Kettenlängen erkennbar; die Verteilungen werden etwas breiter.

Pyrolyse- endtemperatur/°C	Restanteil ($1 - \alpha_{\text{gas}}$)	$M_w/$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_n/$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
unpyrolysiert	1,00	269 000	103 000
250	1,00	267 000	102 000
275	1,00	259 000	99 700
300	1,00	243 000	77 500
325	0,996	225 000	71 000
350	0,985	177 000	52 300
375	0,923	95 100	25 500
390	0,728	43 000	11 100

Tabelle 4.2: Übersicht über die mittleren Molmassen und den Restanteil für verschiedene Pyrolyseendtemperaturen

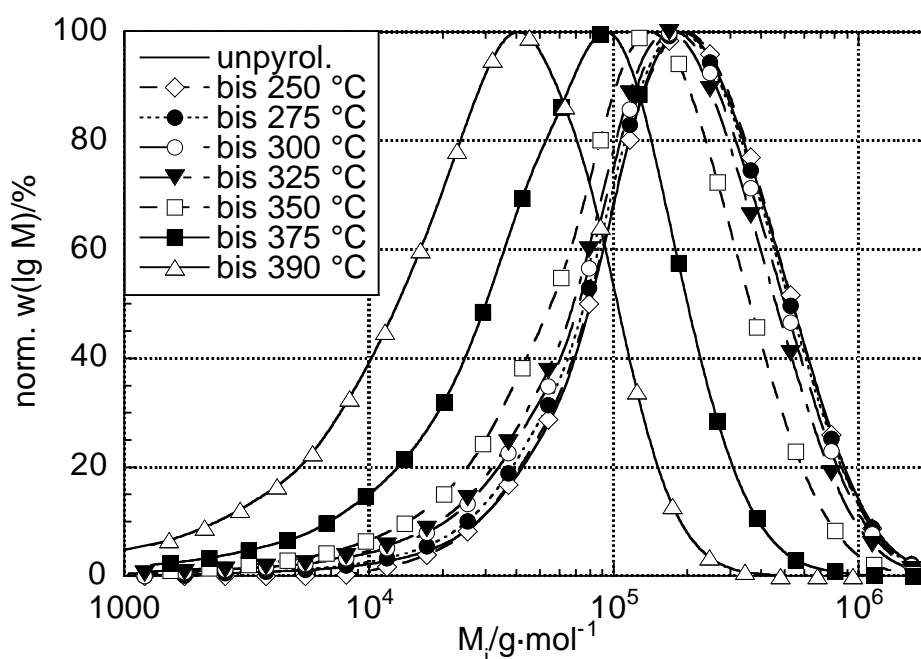


Abbildung 4.9: Molmassenverteilungen von Polystyrol, pyrolysiert auf der Thermowaage unter dynamischen Bedingungen ($5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) bis zu verschiedenen Endtemperaturen

Unter dynamischen Bedingungen verläuft die Reaktion in einem sehr engen Zeit- und damit auch Temperaturintervall. Bei einer Heizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ist es daher nur möglich, die Änderungen der Molmassenverteilungen im Pyrolysat bis zu einem Restanteil ($1 - \alpha_{\text{gas}}$) von ca. 0,73 zu erfassen. Danach wird die Reaktion so schnell, daß eine weitere Auflösung in der verwendeten Meßanordnung nicht mehr erreicht werden kann. Zur detaillierteren Darstellung des Abbauverhaltens von Polystyrol ist es daher nötig, Pyrolysate zu untersuchen, die unter isothermen Bedingungen erhal-

ten worden sind. Da die Thermowaage nur bedingt geeignet ist, isotherme Reaktionsbedingungen zu realisieren, werden die isothermen Experimente im Kreislaufreaktor (vgl. Abschnitt 3.1.2 auf S. 21) durchgeführt.

4.3.2 Pyrolysate aus isothermen Messungen bis 300 °C im Kreislaufreaktor

Untersuchungen unter isothermen Reaktionsbedingungen werden im Kreislaufreaktor durchgeführt. Bei den durchgeführten Pyrolyse-Versuchen läßt sich durch Rückwaage des Pyrolysats zeigen, daß bis 300 °C keine gasförmigen Produkte gebildet werden. Im Elugramm des mittels GPC vermessenen Polymerisats finden sich keine Oligomere.

Betrachtet man die Veränderungen in der Molmasse im Temperaturbereich unter 300 °C, stellt man bis 220 °C auch nach mehrstündiger Pyrolyse keinerlei Veränderung fest. Ab 240 °C sind Verschiebungen der Molmassenverteilungen zu kürzeren Kettenlängen erkennbar, die größer sind als der Meßfehler der GPC-Apparatur.

Als Beispiel sind in Abbildung 4.10 die differentiellen logarithmischen Verteilungen $w(\lg M)$ für verschiedene Pyrolysezeiten bei 290 °C gezeigt. Mit zunehmender Pyrolysezeit wird eine deutliche Verschiebung der Verteilungen zu kürzeren Kettenlängen detektiert, wobei die Verteilungen ihre Form jedoch nicht verändern.

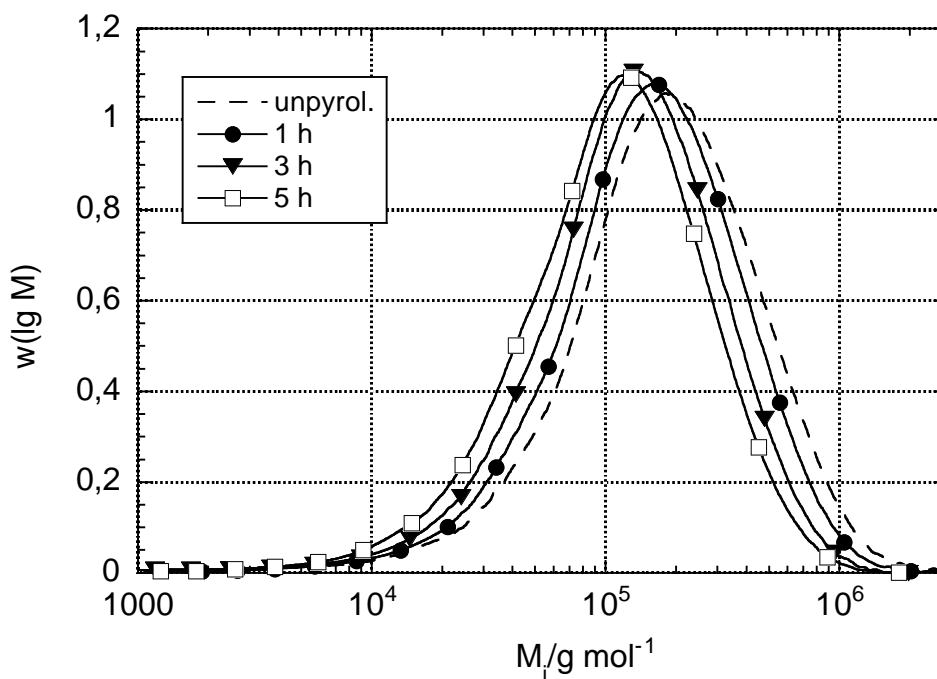


Abbildung 4.10: Differentielle logarithmische Darstellung der Molmassenverteilung der Pyrolysate nach mehrstündiger Pyrolyse bei 290 °C

4 Darstellung der Meßergebnisse

Trägt man die massengewichteten mittleren Molmassen M_w der Pyrolysate als Funktion der Pyrolysezeit t für verschiedene Temperaturen auf (vgl. Abbildung 4.11), erkennt man einen sehr langsamen Abfall von M_w über die Zeit, der mit höherer Temperatur etwas schneller wird. Da es bei der Berechnung der mittleren Molmasse aus den GPC-Verteilungen zu Fehlern von 10–20 % kommen kann und die Reaktion sehr langsam verläuft, ist eine deutliche Streuung der Meßdaten sichtbar.

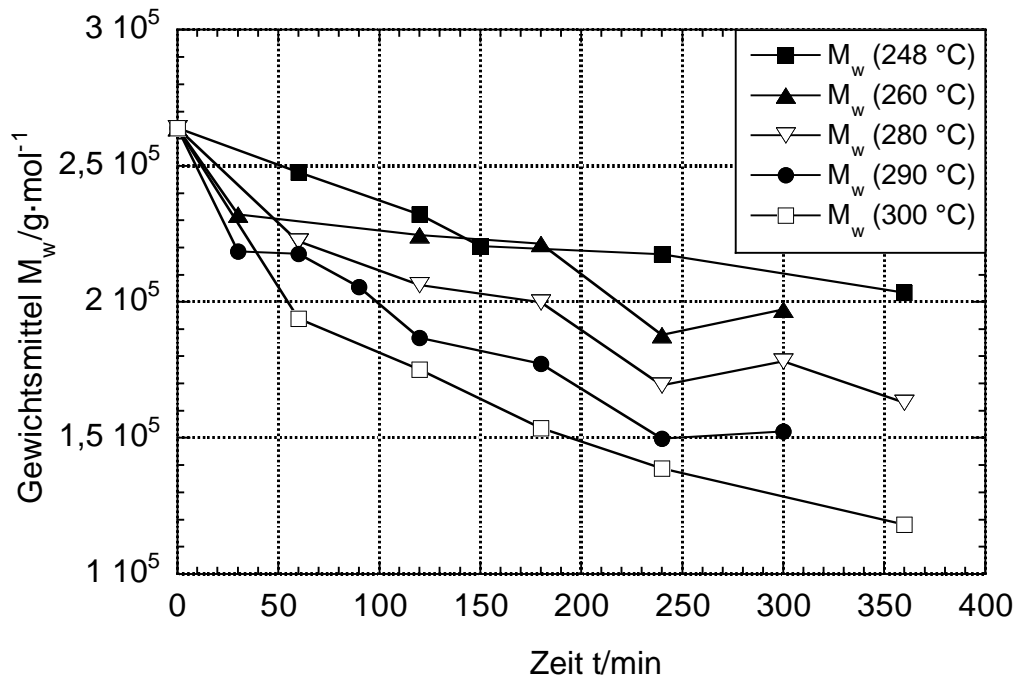


Abbildung 4.11: Mittlere Molmasse M_w bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen zwischen 248 und 300 °C als Funktion der Zeit t

4.3.3 Pyrolysate aus isothermen Messungen über 300 °C im Kreislaufreaktor

Bei Temperaturen über 300 °C bilden sich während der Pyrolyse gasförmige Produkte aus. Es lassen sich schon bei kurzen Reaktionszeiten in geringen Konzentrationen Oligomere im Pyrolysat nachweisen, die durch das schnelle Abschrecken der Pyrolysate nach Ablauf der Pyrolysezeit in der erstarrten Schmelze bleiben.

In Abbildung 4.12 sind als Beispiel die Molmassenverteilungen für verschiedene Pyrolysezeiten bei 350 °C dargestellt. Die differentiellen logarithmischen Verteilungen $w(\lg M)$ – hier mit den Oligomeren dargestellt – zeigen, daß sich die Verteilungen bei höheren Temperaturen sehr schnell zu kleineren Kettenlängen verschieben. Deutlich zu sehen ist der schnelle Zerfall zu kürzeren Ketten in den ersten 30 Minuten. Im weiteren Verlauf (1–3 Stunden) verlangsamt sich die Verschiebung zu kleineren Kettenlängen wieder.

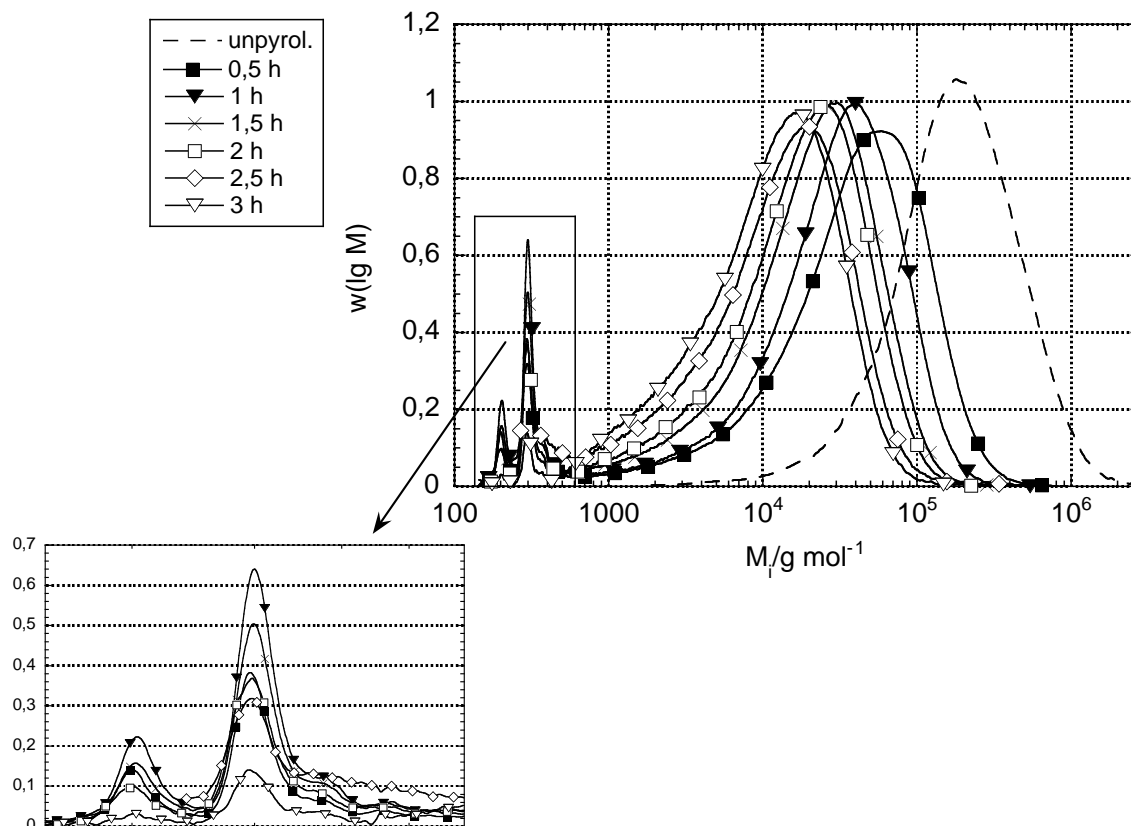


Abbildung 4.12: Differentielle logarithmische Darstellung der Molmassenverteilung der Pyrolysate nach mehrstündiger Pyrolyse bei 350 °C

Bei der Bestimmung der mittleren Molmassen können die GPC-Verteilungen wiederum nur bis zur Molmasse des Trimers ($312 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ausgewertet werden. Die Auftragung von M_w und M_n über die Zeit (Abbildung 4.13) zeigt noch deutlicher, als es in den GPC-Verteilungen zu erkennen ist, daß bei höheren Temperaturen (ab 330 °C) zu Beginn der Pyrolyse ein starker Abfall in der Molmasse stattfindet, der sich mit zunehmender Pyrolysedauer abschwächt. Zum Vergleich sind neben den Meßpunkten bei 300–350 °C auch die Werte von 260 und 280 °C aufgetragen – Pyrolysetemperaturen, bei denen keine Bildung gasförmiger Produkte stattfindet.

4.4 Online ESR-Untersuchung der Pyrolysate

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus den ESR-Messungen der Pyrolyse von Polystyrol vorgestellt. Die Messungen werden unter isothermen Bedingungen im Vakuum bei Temperaturen unter und oberhalb von 300 °C durchgeführt, der Temperatur, bei der die Bildung gasförmiger Produkte einsetzt.

4 Darstellung der Meßergebnisse

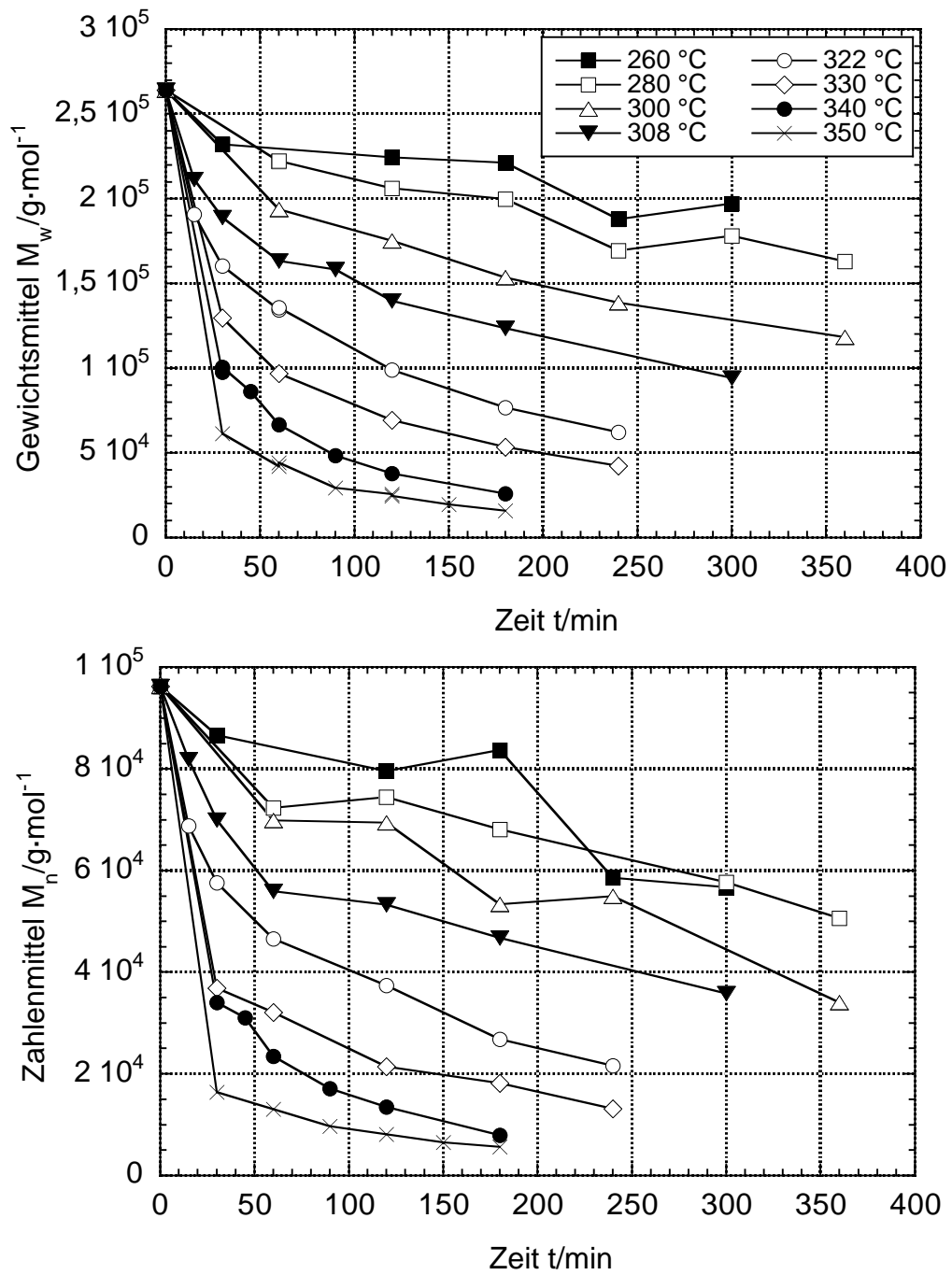


Abbildung 4.13: Mittlere Molmassen M_w (oben) und M_n (unten) bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen zwischen 260 und 350 °C als Funktion der Zeit t

4.4.1 Pyrolysetemperaturen unter 300 °C

Ein typisches ESR-Spektrum von Polystyrol bei Temperaturen zwischen 80 und 300 °C ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Aufgetragen ist dazu die Anpassung mit einer Lorentz-Funktion, wie sie für die semi-quantitative Auswertung verwendet wird. Man erkennt ein schwaches, leicht unsymmetrisches Signal, das auch bei Variation der Meßbedingungen keine Hyperfeinstruktur erkennen läßt. Der g -Faktor beträgt ca. 2,0033.

Das Signal zeigt sich bereits beim Aufheizen auf die Pyrolysetemperatur (bei etwa 80–100 °C). Die pyrolysierten und auf Raumtemperatur abgekühlten Proben zeigen ein deutliches, relativ glattes Signal, das über mehrere Wochen detektiert werden kann.

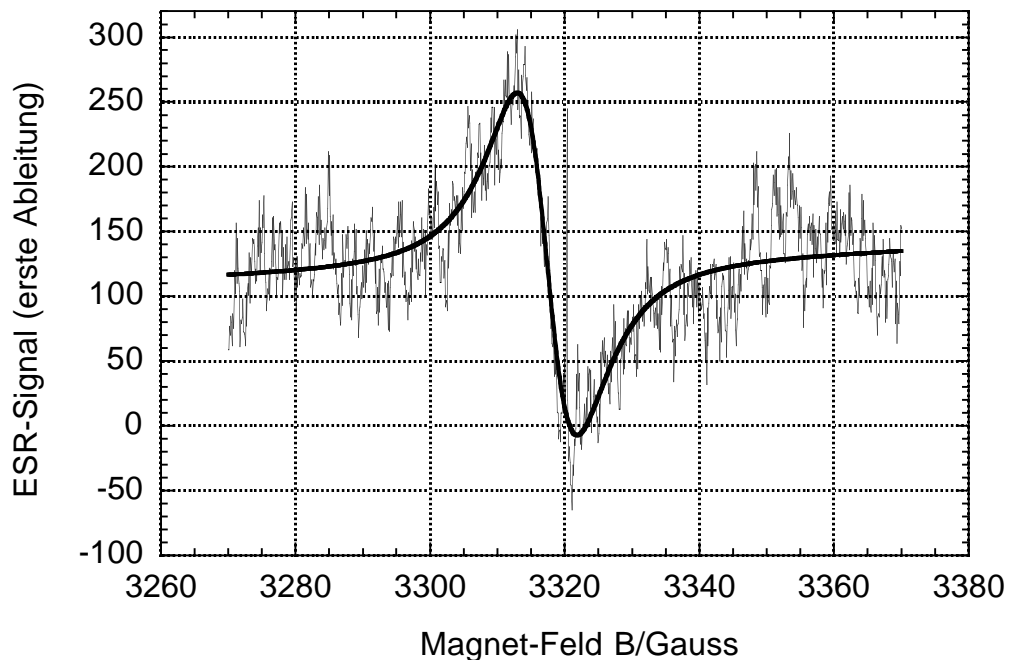


Abbildung 4.14: Typisches ESR-Signal einer pyrolysierten Polystyrol-Probe als Funktion des B -Feldes bei Temperaturen unter 300 °C: Meßdaten und Lorentz-Fit (Modulationsamplitude 5 G, Scanzeit 2 min)

4.4.1.1 Bestimmung der Radikalkonzentration

Bestimmt man die Fläche unter dem Absorptionssignal über die Doppelintegration der gemessenen Spektren und berechnet die relativen Spinkonzentrationen nach Gleichung (3.15), erhält man – bedingt durch die große Ungenauigkeit der Methode bei kleinen Signalen – eine relativ breite Streuung der Meßwerte.

Abbildung 4.15 zeigt, daß sich bereits beim Aufheizen der Probe erste Radikale bilden, die sehr schnell eine Endkonzentration erreichen. Durch den Vergleich mit den Messungen des Standards *weak pitch*, dessen Konzentration hier zur Normierung

4 Darstellung der Meßergebnisse

verwendet wird, kann eine ungefähre Konzentration der Spins im Hohlraumresonator von $1,11 \cdot 10^{12}$ Spins/mm Rohrlänge abgeschätzt werden. Mit einer Höhe des Hohlraumresonators von 23 mm, einer Einwaage von ca. 100 mg und einer Dichte der Polymerschmelze von $0,85 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ergibt sich eine Konzentration von ca. $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

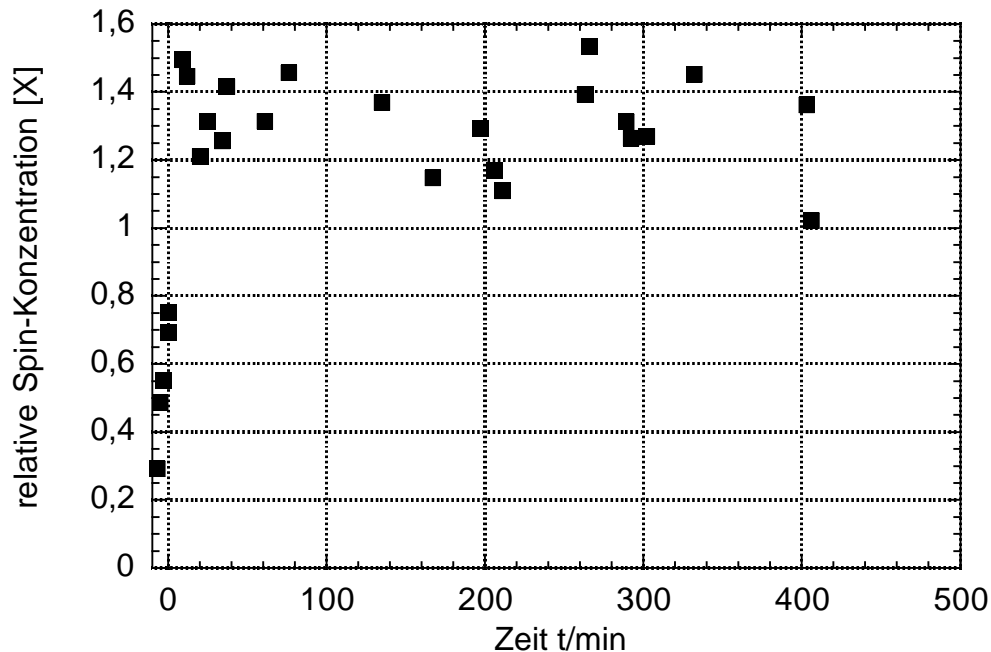


Abbildung 4.15: Auftragung der relativen Spinkonzentration über die Reaktionszeit bei 220 °C Pyrolysetemperatur

4.4.1.2 Radikalkonzentrationen in mechanisch bearbeitetem Polystyrol

Da zerfallende Peroxidkettenglieder als Quelle der Radikale für Temperaturen ab 200 °C diskutiert werden, soll versucht werden, ihre Konzentration im Polystyrol durch Mechano-Oxidation zu erhöhen (vgl. die Untersuchungen von Costa et al. bei Polyethylen bzw. Polypropylen [30, 31]).

Die kommerziell erhältlichen Pellets werden daher in einer Analysenmühle mit dem Messer geschnitten. Dabei kommt es zur Erwärmung des Polystyrols und zur Agglomerat-Bildung. Danach wird gemäß der Vorschrift in Abschnitt 4.1.1 umgefällt.

Beim Pyrolysieren des so behandelten Polystyrols im Hohlraumresonator des ESR-Spektrometers zeigt sich im Vergleich zum direkt aus den Pellets umgefällten Polystyrol im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Veränderung in der Bildung der Radikale bzw. der Radikalkonzentration.

4.4.2 Pyrolysetemperaturen über 300 °C

Bei Pyrolysetemperaturen ab 300 °C werden die ersten gasförmigen Produkte gebildet. Dadurch kommt es – je nach Geschwindigkeit der Bildung gasförmiger Produkte – zu Inhomogenitäten in der Probe und dadurch zu Störungen der ESR-Messung.

Im Vergleich zu den tieferen Temperaturen ändert sich neben dem Einsetzen der Bildung gasförmiger Produkte auch die Konzentration der Radikale in der Polymer-schmelze. Dies kann bei Temperaturen ab 300 °C online mit dem ESR-Spektrometer verfolgt werden. In Abbildung 4.16 sind für eine Temperatur von 310 °C beispielhaft die durch Anpassung erhaltenen Lorentzkurven einiger ESR-Signale bei verschiedenen Pyrolysezeiten gezeigt.

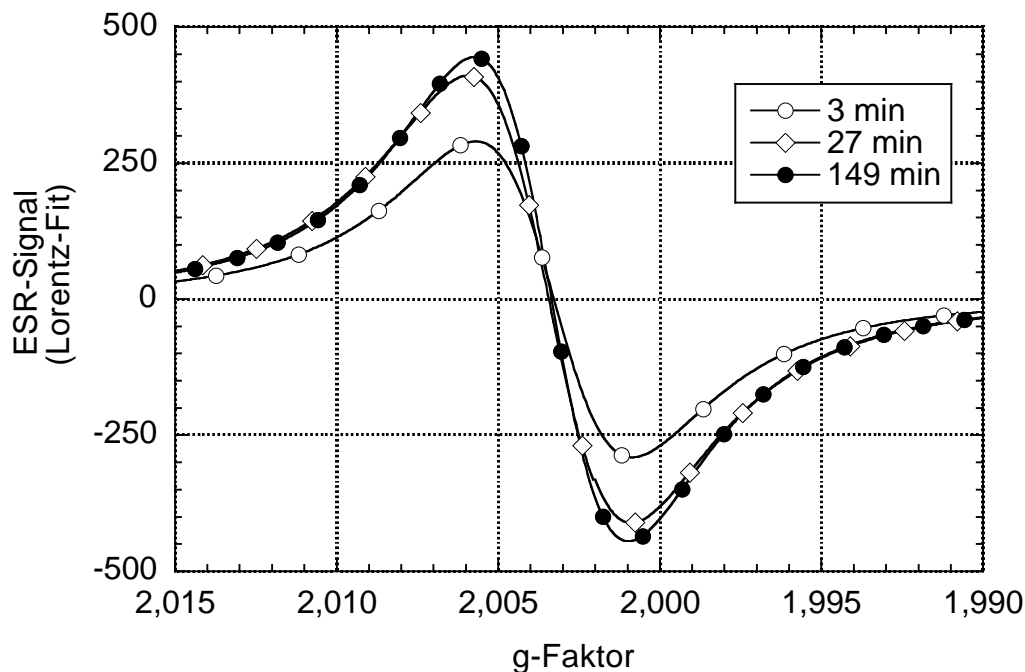


Abbildung 4.16: ESR-Signale (Lorentz-Fit) bei 310 °C und verschiedenen Pyrolysezeiten als Funktion des g -Faktors

4.4.2.1 Konzentrationsprofile im Temperaturvergleich

In Abbildung 4.17 sind die Integrationsergebnisse, d. h. die relativen Spinkonzentrationen bei der Pyrolysetemperatur 310 °C dargestellt. Zum Vergleich sind die Meßergebnisse bei 220 °C und die Temperaturführung während der Pyrolyse als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Endtemperatur bei der 220 °C-Pyrolyse kann direkt angefahren werden. Bei Pyrolyse-Versuchen ab 300 °C wird zuerst auf 200 °C vorgeheizt – hier ist die konstante Spinkonzentration für den Temperaturbereich unterhalb der Bildung gasförmiger Produkte erreicht. Danach kann sehr schnell auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt werden. Während sich bei einer Pyrolysetemperatur von 220 °C die Radikale schon beim Aufheizen bilden und sehr schnell einen

4 Darstellung der Meßergebnisse

konstanten Endwert erreichen, zeigt sich bei 310 °C Pyrolysetemperatur deutlich ein Anstieg der Spinkonzentration mit der Zeit.

Je höher die Pyrolysetemperatur ist, desto schneller wird der Endwert erreicht. Die je nach Pyrolysetemperatur früher oder später auftretenden Störungen durch die Bildung gasförmiger Produkte lassen aber eine zuverlässige quantitative kinetische Auswertung nicht zu.

Die Frage, ob die Radikalkonzentration bei allen Pyrolysetemperaturen den gleichen Endwert erreicht, kann aus den einzelnen Pyrolyse-Versuchen bei unterschiedlicher Temperatur nicht beantwortet werden. Bei den gefundenen, geringen Endkonzentrationen ist es nicht möglich, die Spinkonzentrationen von zwei unterschiedlich eingebauten Proben genau miteinander zu vergleichen, da der Fehler bis zu einem Faktor 2 beträgt.

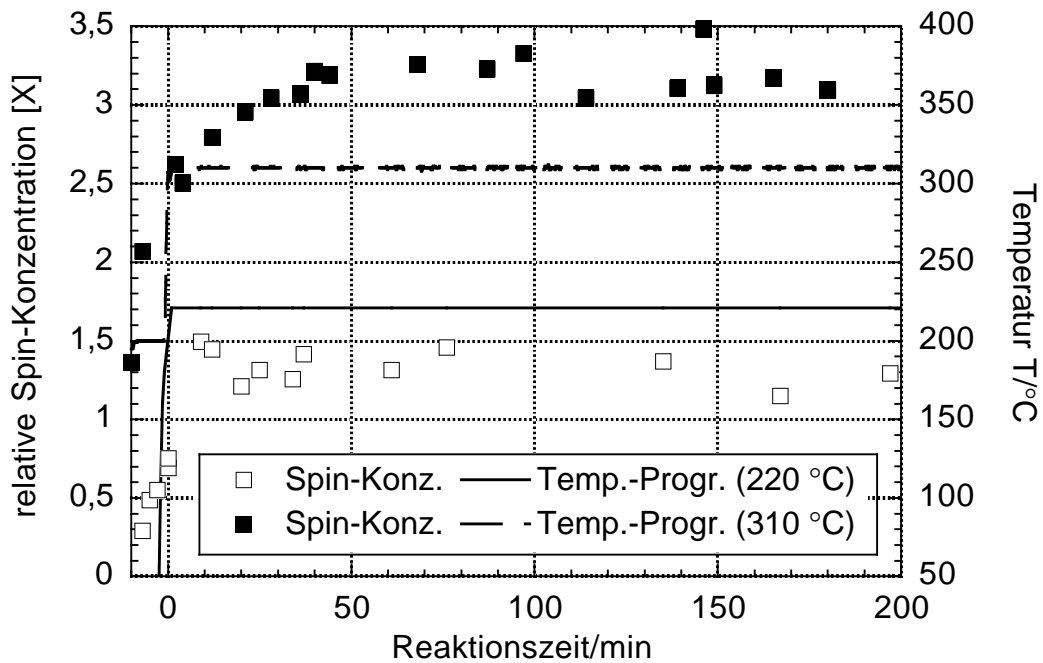


Abbildung 4.17: Auftragung der relativen Spinkonzentrationen über die Reaktionszeit bei 220 (□) und 310 °C (■) Pyrolysetemperatur; Darstellung der Temperaturführung während der Messungen

4.4.2.2 Vergleich der Endkonzentrationen

Mit einem speziellen Temperaturprogramm soll herausgefunden werden, ob die Endkonzentration, die sich unter isothermen Pyrolysebedingungen einstellt, abhängig von der Reaktionstemperatur ist. Abbildung 4.18 zeigt die Temperaturführung und die relativ zum *weak pitch* gemessenen, temperaturkorrigierten Spinkonzentrationen einer Pyrolyse zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Radikalendkonzentration.

Nach dem Vorheizen bei 200 °C wird die Probe zunächst auf 260 und 280 °C aufgeheizt. Es zeigen sich keine Änderungen in der Radikalkonzentration, obwohl auch hier die Streuungen der Integrationsergebnisse aufgrund der kleinen Signale recht hoch ist. Beim Aufheizen auf 340 °C steigen die Signale sofort an, es wird sehr schnell eine maximale Konzentration erreicht. Kurze Zeit später werden jedoch die Störungen durch eine zunehmende Bildung gasförmiger Produkte so stark, daß keine konstante Endkonzentration bestimmt werden kann. Bei den in der Abbildung grau unterlegten Zeiten werden keine oder sehr ungenaue Spektren gemessen, da diese stark durch die Bildung gasförmiger Produkte gestört sind. Ein Abkühlen und Aufheizen der Probe auf verschiedene weitere Temperaturen (290, 310 und 280 °C) bringt ebenfalls keine eindeutigeren Ergebnisse.

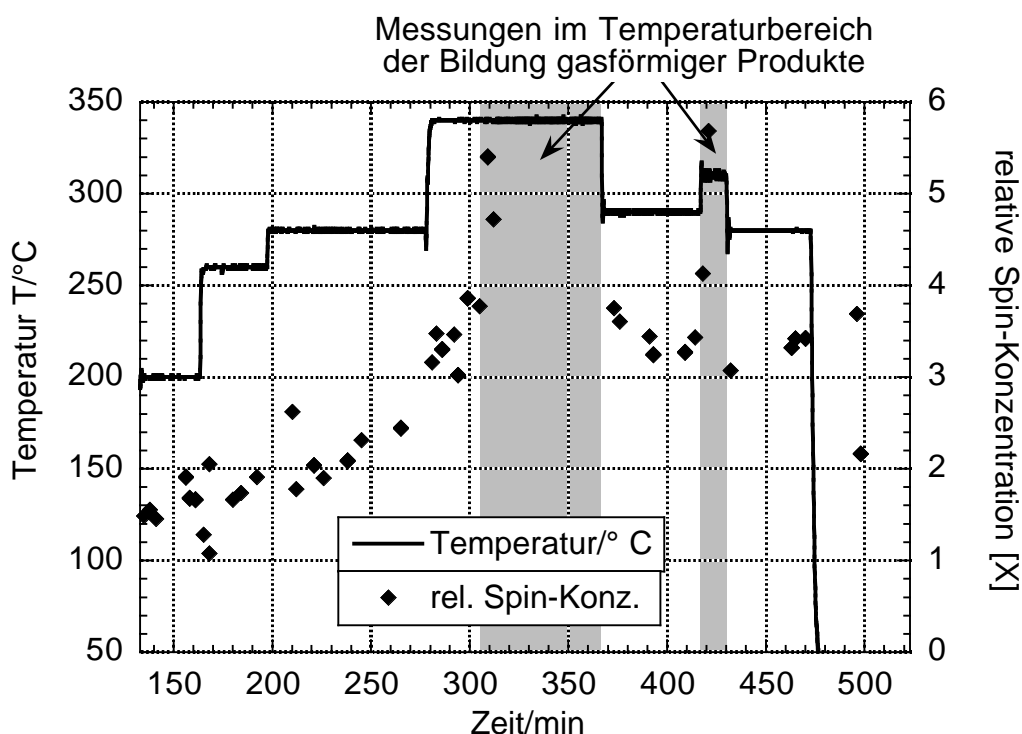


Abbildung 4.18: Auftragung der relativen Spinkonzentration über die Reaktionszeit bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen zur Ermittlung einer Endkonzentration; Darstellung der Temperaturführung während der Messungen

4.4.2.3 Radikalkonzentrationen in unbehandeltem Polystyrol

Zum Test des Einflusses der Additive auf die Radikalkonzentrationen werden online Pyrolyse-Versuche mit unbehandeltem, d.h. nicht umgefälltem, Polystyrol durchgeführt. Die Ergebnisse unterscheiden sich qualitativ nicht von denen der Pyrolyse von umgefälltem Polystyrol, ein direkter Konzentrationsvergleich ist aber aus oben genannten Gründen nicht möglich.

Die Ergebnisse aus der Elektronenspinresonanz lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die Experimente erlauben zwar keine so exakte Quantifizierung, wie es für eine Auswertung im Hinblick auf reaktionskinetische Daten nötig ist, liefern jedoch wertvolle Ergebnisse für das Verständnis des Mechanismus des thermischen Abbaus von Polystyrol: Bei Temperaturen unter 300 °C bilden sich sehr schnell Radikale aus. Die Radikalkonzentration, die sich mit der Zeit und der Temperatur nicht ändert, kann mit $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ abgeschätzt werden. Der Temperaturbereich ab 300 °C ist charakterisiert durch die Ausbildung höherer Radikalkonzentrationen und eine etwas verzögerte Bildung gasförmiger Produkte, die beide temperatur- und zeitabhängig sind.

4.5 Nachweis von flüchtigen Radikalen durch Reaktion mit Dimethyldisulfid

Da in dieser Arbeit die Bildung flüchtiger Radikale als Terminationsreaktion erster Ordnung diskutiert wird, wird versucht, in Anlehnung an die Arbeiten von Homann et al. [75] die Radikal mit Dimethyldisulfid abzufangen und mit Hilfe der GC/MS nachzuweisen. Das Schema dieser Abfangreaktion ist in Abbildung 4.19 am Beispiel des aus der Depolymerisation bis zum Kettenende gebildete 1-Phenyl-ethyl-Radikals gezeigt. Als Nebenreaktion wird die Anlagerung von Dimethyldisulfid an Doppelbindungen diskutiert [75, 76]. Diese Doppelbindungen liegen im Reaktionssystem in hohem Maße vor.

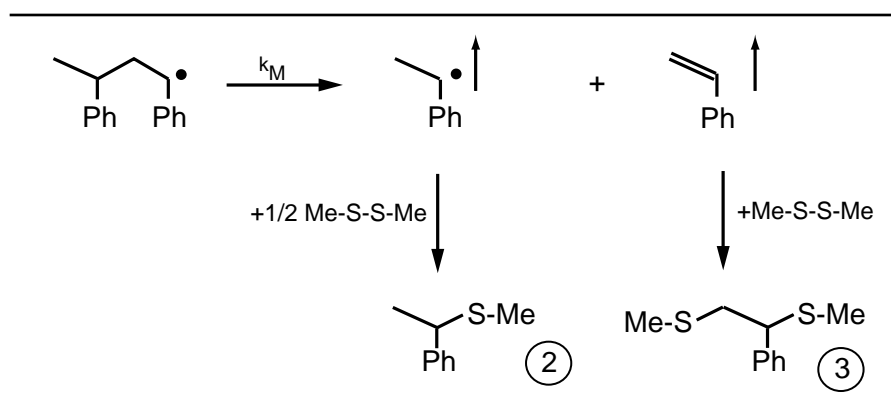


Abbildung 4.19: Schema der Abfangreaktion flüchtiger Radikale mit Dimethyldisulfid am Beispiel des 1-Phenyl-ethyl-Radikals (Nebenreaktion: Addition von Dimethyldisulfid an eine Doppelbindung)

An die in Abschnitt 3.1.1 beschriebene Thermowaage wird eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle mit vorgelegtem Dimethyldisulfid angekoppelt. Auf der Waage werden 10 mg Polystyrol unter Heliumstrom bei einer Heizrate von $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ pyrolysiert. Nach dem Übergang der Pyrolyseprodukte in die Kühlfalle wird diese

4.5 Nachweis von flüchtigen Radikalen durch Reaktion mit Dimethyldisulfid

verschlossen, vom Quarzglasrohr der Thermowaage abgekoppelt und bei Raumtemperatur aufgetaut. Das erhaltene Reaktionsgemisch aus Dimethyldisulfid und Pyrolysat wird mit Dichlormethan aus der Kühlfalle gespült und mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie vermessen.

Das Chromatogramm der Reaktionslösung ist in Abbildung 4.20 gezeigt. Die Ergebnisse aus der Analyse sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt. Durch ihre Massenspektren nachgewiesen sind die Reaktionsprodukte (2) und (3), sowie die nicht umgesetzten Pyrolyseprodukte Monomer (1), 1,3-Diphenyl-propen (4), Dimer (5) und Trimer (6). Daneben werden im Bereich von 6,68 bis 18,35 min mehrere Verunreinigungen des eingesetzten Dimethyldisulfid (mit *DMDS* gekennzeichnet) detektiert. Die Substanzen mit den Retentionszeiten zwischen 18,35 und 26,68 min finden sich identisch in der Reaktionslösung und einer Referenzprobe (Pyrolysat in Dichlormethan).

Mit Substanz (2) ist das Produkt der Umsetzung des 1-Phenyl-ethyl-Radikals mit Dimethyldisulfid identifiziert.

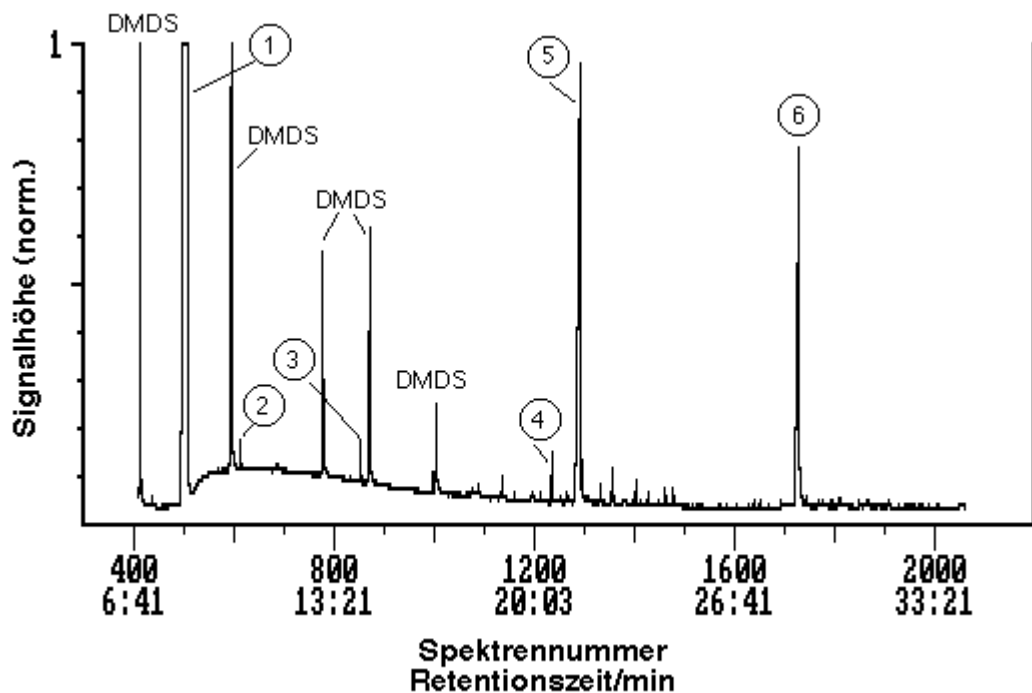


Abbildung 4.20: Chromatogramm der Reaktionslösung des Pyrolyсата mit Dimethyldisulfid, gemessen mit GC/MS

Peak-Nr.	Substanz	Retentionszeit/min
1	Styrol	8,23
2	1-Phenyl-1(methylthio)-ethan	10,17
3	1-Phenyl-1,2-bis(methylthio)-ethan	14,2
4	1,3-Diphenylpropen	20,6
5	Dimer	21,45
6	Trimer	28,78

Tabelle 4.3: Identifizierung der Produkte aus der Reaktionslösung von Pyrolysat und Dimethyldisulfid durch GC/MS

5 Diskussion der experimentellen Ergebnisse

In diesem Kapitel wird der pyrolytische Abbau des Polystyrol diskutiert. Grundlage dafür sind die in dieser Arbeit gewonnenen experimentellen Ergebnisse und der in Kapitel 2 dargestellte Stand der Forschung. Die Diskussion zielt auf die Modellierung des komplexen Abbaumechanismus, die im Anschluß in Kapitel 6 erörtert wird.

5.1 Untersuchungen der unter 300 °C ablaufenden Reaktionen

Aus den experimentellen Ergebnissen geht hervor, daß bei etwa 300 °C eine deutliche Veränderung im Mechanismus vor sich geht. Daher sollen Einzelreaktionen des Mechanismus identifiziert und wenn möglich kinetische Parameter für einzelne Reaktionen des in Abschnitt 2.1 diskutierten Reaktionsmechanismus gefunden werden. Zunächst werden die Reaktionen betrachtet, die im Temperaturbereich unter 300 °C zu beobachten sind. Hierzu bilden die experimentellen Ergebnisse aus den GPC-Messungen in Kapitel 4.3.2 und den ESR-Messungen in Kapitel 4.4.1 die Diskussionsgrundlage.

5.1.1 Bestimmung eines Geschwindigkeitskoeffizienten für den Bindungsbruch bei Temperaturen unter 300 °C

Die im Abschnitt 2.2.1 hergeleitete Gleichung (2.7) erlaubt die Bestimmung eines Geschwindigkeitskoeffizienten für einen statistischen Bindungsbruch aus den Meßdaten der GPC:

$$\frac{1}{\overline{DP}_{n,t}} - \frac{1}{\overline{DP}_{n,0}} = k_{\text{exp}} \cdot t \quad (2.7)$$

Sie ist für Pyrolysetemperaturen gültig, bei denen keine gasförmigen Produkte gebildet werden bzw. ihre Bildung vernachlässigt werden kann. Die Änderung des Gewichtsmittels M_w der bei unter 300 °C gemessenen Molmassenverteilungen mit der Zeit (vgl. Abbildung 4.11 auf S. 48) läßt eine sehr langsame Reaktion erkennen. Abbildung 5.1 zeigt die Auftragung der Meßpunkte nach Gleichung (2.7) und

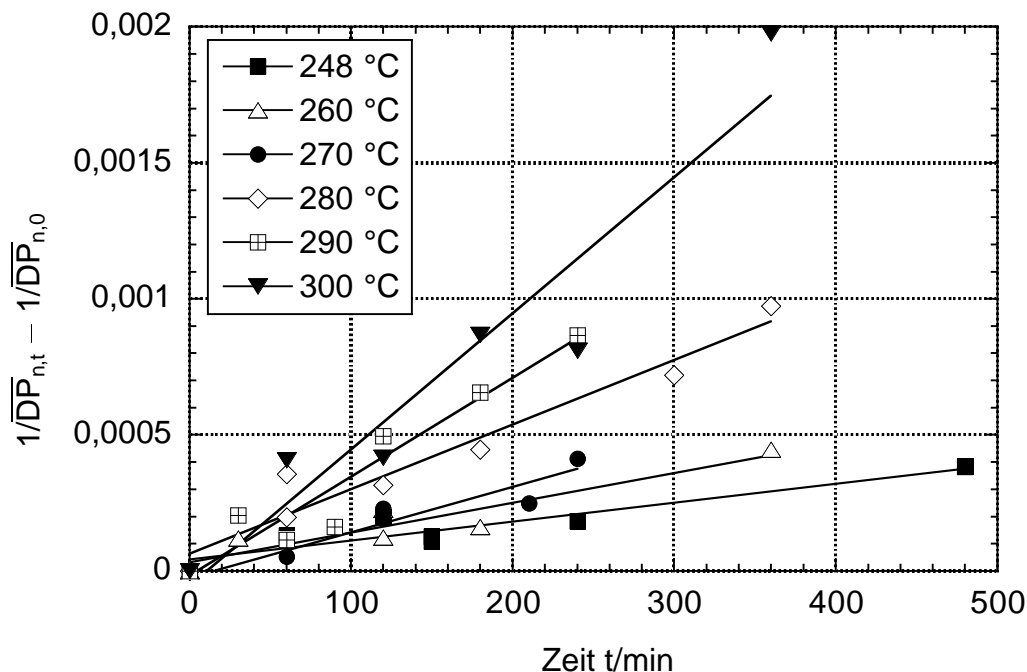


Abbildung 5.1: Auftragung des reziproken Polymerisationsgrades gegen die Pyrolysezeit nach Gleichung (2.7)

die durch lineare Regression aus den Meßpunkten berechneten Geraden (der Form $y = mx + b$) für verschiedene Temperaturen.

Vergleicht man Abbildung 5.1 mit Literatur-Daten [41, 43, 44, 47], so fällt auf, daß die Schnittpunkte der Geraden mit der Ordinate sehr nahe bei Null liegen. Dies ist nach Cameron et al. [41] charakteristisch für den Abbau von anionisch polymerisiertem Polystyrol. Es handelt sich bei dem in dieser Arbeit untersuchten Polystyrol jedoch um ein thermisch initiiertes, also über radikalische Polymerisation hergestelltes Polystyrol, was auch die Voruntersuchungen aus Abschnitt 4.1.2 gezeigt haben. Der Nachweis einer großen Anzahl von Schwachstellen im Polymer, die bei Temperaturen unter 300 °C spontan brechen, kann im Gegensatz zur Betrachtung der Pyrolyse von thermisch initiiertem Polystyrol in der Literatur [41, 77] nicht geführt werden. Ein Schnittpunkt durch den Koordinatenursprung kann aber trotzdem nicht eindeutig gezeigt werden, da eine starke Streuung der Werte aus den GPC-Messungen eine bessere Auflösung nicht erlaubt.

Durch die Auftragung des logarithmierten Geschwindigkeitskoeffizienten k_{exp} gegen die reziproke Temperatur (vgl. Abbildung 5.2) erhält man eine scheinbare Aktivierungsenergie von $95,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einen präexponentiellen Faktor von 2505 min^{-1} . Diese kinetischen Parameter spiegeln in keiner Weise die Reaktion (2.1) in der Form $\text{P}^m \rightarrow \text{R}^m + \text{R}^{m-l}$ wieder. Der präexponentielle Faktor liegt mit 2505 min^{-1} weit entfernt von einer Größenordnung für eine sinnvolle physikalisch-chemische Interpretation. Die scheinbare Aktivierungsenergie von $95,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ist viel zu niedrig für eine Reaktion, in der eine Polymerkette zu zwei Radikalen gespalten werden soll,

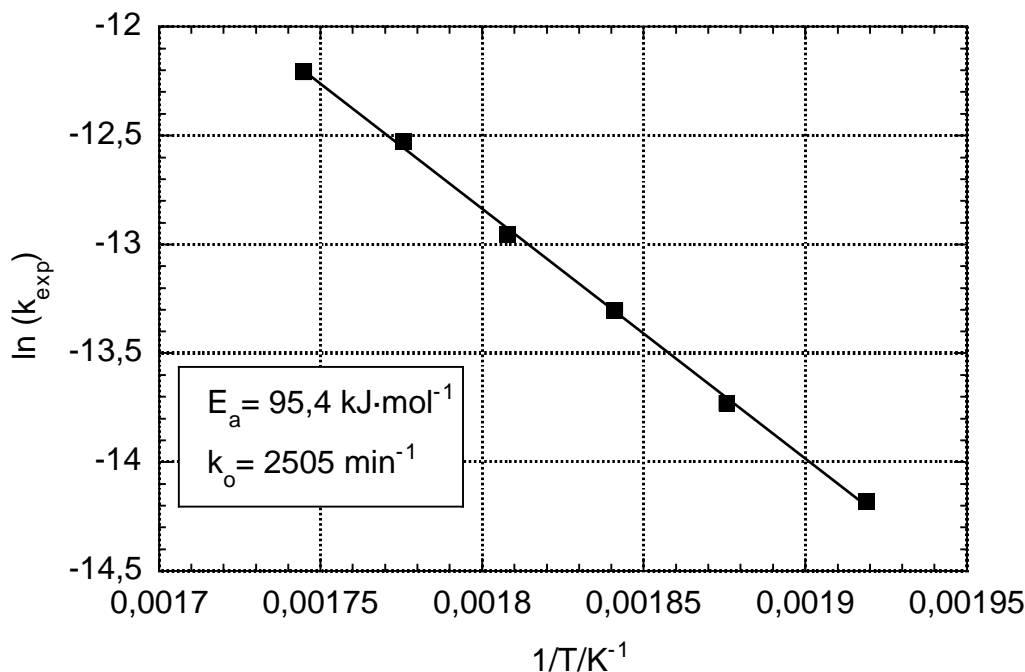


Abbildung 5.2: Auftragung der aus Gleichung (2.7) erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten k_{exp} gegen die reziproke Temperatur $1/T$

wie auch aus den Werten in Tabelle 2.1 auf Seite 4 hervorgeht.

Auch die Meßergebnisse aus der Elektronenspinresonanz sind mit Reaktion (2.1), die durch die Spaltung des Polymers zwei Radikale bildet, nicht vereinbar. Wie in Abschnitt 4.4 ausgeführt, ändert sich die Spinkonzentration bei Temperaturen unter 300 °C mit der Zeit nicht wesentlich. Man findet eine etwa konstante Radikalkonzentration von ca. $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Es ist daher erforderlich, eine andere Startreaktion zur Erklärung der Abnahme der mittleren Molmassen bei Temperaturen unter 300 °C zu diskutieren.

5.1.2 Interpretation des erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten k_{exp}

Zur Identifizierung des Startschrittes werden die in Abbildung 2.1 dargestellten Reaktionen betrachtet. Die Initiierung am Kettenende kommt für den Temperaturbereich unter 300 °C nicht in Betracht, da keine gasförmigen Produkte gebildet werden. Die Abspaltung von Kettenenden bewirkt keine Verschiebung der Molmassenverteilungen zu kürzeren Kettenlängen bzw. signifikante Änderungen in den mittleren Molmassen. Zudem werden bei dieser Reaktion Radikale gebildet, wodurch sich eine Änderung der Radikalkonzentration mit Zeit und Temperatur einstellen müßte.

Statistische Bindungsbrüche, u. a. an Schwachstellen in der Polymerkette, wie sie in der Literatur [34, 39, 41, 43, 44, 48] zusammen mit Disproportionierungsreaktionen (erster Ordnung als *cage termination* oder zweiter Ordnung) diskutiert wer-

den, weisen deutlich höhere scheinbare Aktivierungsenergien auf als die gefundenen $95,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (vgl. Tabelle 2.2 auf S. 10).

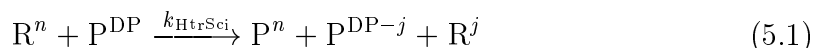
Die ermittelte scheinbare Aktivierungsenergie, eine geringe, aber über die Zeit und für verschiedene Temperaturen annähernd konstante Radikalkonzentration (s. Abschnitt 4.4.1) und das Fehlen eines ausgeprägten Achsenabschnitts bei einer Auftragung nach Gleichung (2.7) (s. Abschnitt 5.1.1) sind mit den beiden bisher diskutierten Startschritten auf Basis eines C–C-Bindungsbruchs nicht vereinbar.

Als dritte Möglichkeit für einen Startschritt ist in Abbildung 2.1 die Initiierung durch Wasserstoff-Abstraktion aufgeführt: Sehr reaktive Radikale abstrahieren von Polymerketten ein Wasserstoff-Atom und bilden tertiäre Radikale. Die anschließende β -Spaltung des tertiären Radikals R_t bildet den Kettenträger des Mechanismus, das sekundäre Radikal R_s . Sie ist darüber hinaus Bestandteil einer Kettenfortpflanzungs-Reaktionen (vgl. Abbildung 2.3 a)). Dort ist sie mit der Wasserstoff-Transferreaktion von einem Polymer auf ein sekundäres Radikal kombiniert.

Durch die Initiierungsreaktion c) mit anschließender Kettenfortpflanzungs-Reaktion a) lassen sich die konstante Radikalkonzentration, der beobachtete statistische Bindungsbruch an Polymerketten und die scheinbare Aktivierungsenergie für diese Reaktion erklären: Ab 200°C werden sehr reaktive Radikale $R\cdot$ gebildet, die sich durch statistische Wasserstoff-Abstraktion absättigen und tertiäre Radikale R_t bilden. Ab 250°C zerfallen letztere zu sekundären Radikalen und kürzeren Polymerketten. Die scheinbare Aktivierungsenergie für diese β -Spaltung liegt im Bereich von $95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [17, 38].

5.1.3 Der Geschwindigkeitskoeffizient der Wasserstoff-Transferreaktion mit statistischem Bindungsbruch k_{HtrSci}

Nachdem die Reaktionsschritte des Wasserstoff-Transfers mit anschließender β -Spaltung als diejenigen Reaktionen identifiziert sind, die für den Bindungsbruch bei Temperaturen unter 300°C verantwortlich sind, soll nun eine Beziehung zwischen dem durch die Auftragung erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten k_{exp} und dem Geschwindigkeitskoeffizienten der identifizierten Reaktionen k_{HtrSci} gefunden werden. Die Gesamtreaktion



mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_{HtrSci} ist eine Reaktion zweiter Ordnung. Deshalb ist eine formale Beschreibung durch den Anteil an gebrochenen Bindungen α_{bb} , wie sie in Abschnitt 2.2.1 dargestellt ist, nicht zulässig.

Den folgenden Überlegungen liegt ein von Jellinek [39] eingehend untersuchtes generelles Modell zugrunde, wobei jedoch nur der Reaktionsschritt nach Gleichung (5.1) berücksichtigt wird, den Jellinek als Wasserstoff-Transfer mit statistischem Bindungsbruch bezeichnet.

Die Bildungsgeschwindigkeit von Polymerketten der Länge DP einer ursprünglich monodispersen Verteilung der Kettenlänge DP_0 ist mit Reaktionsgleichung (5.1)

gegeben durch:

$$\begin{aligned}
 + \frac{d n_{\text{DP}}}{V_t dt} = & \underbrace{- k_{\text{HtrSci}}[R](\text{DP} - 1)[n_{\text{DP}}]}_{\text{Initiierung durch H-Transfer}} + \underbrace{k_{\text{HtrSci}}[R_{\text{DP}}] \sum_{\text{DP}=L+1}^{\text{DP}_0} (\text{DP} - 1)[n_{\text{DP}}]}_{\text{Termination von } R_{\text{DP}}\text{-Radikalen durch Transfer}} \\
 & + \underbrace{2 k_{\text{HtrSci}}[R] \sum_{\text{DP}'=\text{DP}+1}^{\text{DP}_0} [n_{\text{DP}'}]}_{\text{Bildung von Ketten der Länge DP durch Transfer mit fragmentierten Ketten}} \quad (5.2)
 \end{aligned}$$

Es gelten folgende Bezeichnungen: n_{DP} ist die Gesamtzahl der Mole der Polymerketten mit der Länge DP im Volumen V_t zur Zeit t ; $[R_{\text{DP}}]$ bezeichnet die Konzentration der Radikale mit Kettenlänge DP zur Zeit t , $[R]$ die Konzentration aller Radikale im System und L die Kettenlänge des größten in die Gasphase entweichenden Polymermoleküls.

Der erste Term der Gleichung beschreibt die Bildung eines (tertiären) Radikals der Kettenlänge DP aus einem Polymermolekül der Kettenlänge DP und einem Radikal beliebiger Kettenlänge. Die Wasserstoff-Abstraktion kann an $(\text{DP} - 1)$ Stellen des Polymers erfolgen. Der zweite Term beschreibt die Bildung eines Polymers der Kettenlänge DP aus einem Radikal der Kettenlänge DP. Das Radikal kann mit einem beliebigen Polymer der Kettenlängen $\text{DP} = (L + 1), (L + 2), \dots, \text{DP}_0$ an einer der $(\text{DP} - 1)$ Stellen im Polymer reagieren. Der dritte Term beschreibt die Entstehung einer Polymerkette durch Fragmentierung: Ein Radikal beliebiger Kettenlänge reagiert mit einem beliebigen Polymermolekül der Kettenlänge $\text{DP}' = (\text{DP} + 1), (\text{DP} + 2), \dots, \text{DP}_0$ und zerfällt dann zu einem Polymer der Kettenlänge DP und einem (sekundären) Radikal der Kettenlänge $(\text{DP}' - \text{DP})$. Diese Fragmentierung kann an zwei Stellen im Polymermolekül, jeweils in β -Stellung zur Radikalposition, ablaufen.

Da ein Mechanismus mit statistischem Bindungsbruch zugrunde gelegt wird, kann der Abbau einer statistischen Ausgangsverteilung mit einem mittleren anfänglichen Polymerisationsgrad $\overline{\text{DP}}_{n,0}$ leicht auf eine ursprünglich monodisperse Verteilung mit einem anfänglichen Polymerisationsgrad von $\text{DP}_0 \gg \overline{\text{DP}}_{n,0}$ zurückgeführt werden (vgl. [39, S. 755, Gl. (55)–(57)]). Deshalb wird im folgenden der Polymerisationsgrad der monodispersen Ausgangsverteilung DP_0 durch den mittleren Polymerisationsgrad $\overline{\text{DP}}_{n,0}$ einer statistischen Ausgangsverteilung ersetzt.

Es wird angenommen, daß die Dichte oder das molare Volumen einer Monomereinheit des Polymers V_m unabhängig von der Kettenlänge ist:

$$\sum_{\text{DP}=L+1}^{\text{DP}_0} [n_{\text{DP}}]\text{DP} = \frac{\text{Mole Monomereinheit}}{\text{Volumeneinheit}} \equiv \text{konstant} \quad . \quad (5.3)$$

5 Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Daher gilt zum Zeitpunkt t :

$$\sum_{\text{DP}=L+1}^{\text{DP}_0} [n_{\text{DP}}] = \frac{1/V_m}{\overline{\text{DP}}_{n,t}} . \quad (5.4)$$

Die Änderung des Zahlenmittels der Kettenlänge $\overline{\text{DP}}_{n,t}$ ohne gasförmige Polymerketten kann aus der Ableitung von $(1/V_t) \sum_{\text{DP}=L+1}^{\text{DP}_0} n_{\text{DP}}$ nach der Zeit erhalten werden. Den Term

$$\frac{d \sum_{\text{DP}=L+1}^{\text{DP}_0} n_{\text{DP}}}{V_t dt}$$

erhält man aus der Summation von Gleichung (5.2) über alle Kettenlängen. Es gilt dann für die Änderung von $\overline{\text{DP}}_{n,t}$ mit der Zeit:

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_{\text{DP}=L+1}^{\text{DP}_0} n_{\text{DP}}}{V_t dt} &= \frac{1}{V_m} \frac{d \left(\frac{1}{\overline{\text{DP}}_{n,t}} \right)}{dt} \\ &= -k_{\text{HtrSci}}[R] \sum_{\text{DP}=L+1}^{\text{DP}_0} (\text{DP} - 1)[n_{\text{DP}}] \\ &\quad + k_{\text{HtrSci}} \left([R] - \sum_{\text{DP}=1}^L [R_{\text{DP}}] \right) \sum_{\text{DP}=L+1}^{\text{DP}_0} (\text{DP} - 1)[n_{\text{DP}}] \\ &\quad + 2 k_{\text{HtrSci}}[R] \sum_{\text{DP}=L+1}^{\text{DP}_0} (\text{DP} - (L + 1))[n_{\text{DP}}] . \end{aligned} \quad (5.5)$$

Die Gleichung vereinfacht sich nach Mittelung über alle Kettenlängen. Für die Mittelung gilt:

$$\sum_{\text{DP}=L+1}^{\text{DP}_0} (\text{DP} - 1)[n_{\text{DP}}] = \frac{\overline{\text{DP}}_{n,t} - 1}{V_m \overline{\text{DP}}_{n,t}} . \quad (5.6)$$

Damit läßt sich Gleichung (5.6) schreiben als:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{V_m \overline{\text{DP}}_{n,t}^2} \frac{d\overline{\text{DP}}_{n,t}}{dt} &= -k_{\text{HtrSci}}[R] \frac{\overline{\text{DP}}_{n,t} - 1}{V_m \overline{\text{DP}}_{n,t}} \\ &\quad + k_{\text{HtrSci}} \left([R] - \sum_{\text{DP}=1}^L [R_{\text{DP}}] \right) \frac{\overline{\text{DP}}_{n,t} - 1}{V_m \overline{\text{DP}}_{n,t}} \\ &\quad + 2 k_{\text{HtrSci}} \frac{[R]}{V_m} \left(1 - \frac{L}{\overline{\text{DP}}_{n,t}} - \frac{1}{\overline{\text{DP}}_{n,t}} \right) . \end{aligned} \quad (5.7)$$

Da keine gasförmigen Produkte entstehen ($L = 0$) und im Anfangsbereich der Reaktion $\overline{DP}_{n,t} - 1 \approx \overline{DP}_{n,t}$ gilt, erhält man:

$$\frac{d\overline{DP}_{n,t}}{dt} = k_{\text{HtrSci}}[R] \left(-2 \cdot \overline{DP}_{n,t}^2 + 2 \cdot \overline{DP}_{n,t} \right) . \quad (5.8)$$

Diese Gleichung kann man leicht integrieren ($[R]$ ist über den betrachteten Zeitraum konstant), so daß gilt:

$$\int_{\overline{DP}_{n,0}}^{\overline{DP}_{n,t}} \frac{1}{-\overline{DP}_{n,t}^2 + \overline{DP}_{n,t}} d\overline{DP}_{n,t} = 2 \cdot k_{\text{HtrSci}}[R] \int_0^t dt . \quad (5.9)$$

Man erhält also:

$$\frac{1}{\overline{DP}_{n,t}} - \frac{1}{\overline{DP}_{n,0}} = 2 \cdot k_{\text{HtrSci}} \cdot [R] \cdot t . \quad (5.10)$$

Mit den Gleichungen (2.6) und (2.7) gilt dann:

$$\alpha_{\text{bb}} = \frac{1}{\overline{DP}_{n,t}} - \frac{1}{\overline{DP}_{n,0}} = \underbrace{2 \cdot k_{\text{HtrSci}} \cdot [R]}_{= k_{\text{exp}}} \cdot t . \quad (5.11)$$

Gleichung (5.11) zeigt deutlich, daß der Geschwindigkeitskoeffizient für die Folgereaktion Wasserstoff-Transfer – β -Spaltung k_{HtrSci} durch eine Auftragung von $1/\overline{DP}_{n,t} - 1/\overline{DP}_{n,0}$ gegen die Zeit t bestimmt werden kann. Der formal erhaltene Geschwindigkeitskoeffizient k_{exp} ist bei konstanter Radikalkonzentration $[R]$ linear mit k_{HtrSci} verknüpft.

5.1.4 Bestimmung eines Geschwindigkeitskoeffizienten für die β -Spaltung des tertiären Radikales

Die im vorherigen Abschnitt hergeleitete Gleichung (5.11) für die Auftragung von $1/\overline{DP}_{n,t} - 1/\overline{DP}_{n,0}$ gegen die Zeit t erlaubt es, den Geschwindigkeitskoeffizienten k_{HtrSci} für die Folgereaktion (Wasserstoff-Transfer und anschließende β -Spaltung) zu bestimmen.

Mit einer ungefähren Radikalkonzentration $[R] \approx 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und dem experimentell gefundenen $k_{\text{exp}}^0 = 2505 \text{ min}^{-1}$ läßt sich der präexponentielle Faktor schreiben als:

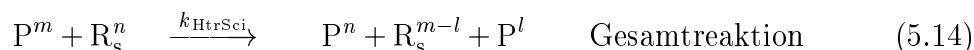
$$k_{\text{HtrSci}}^0 = \frac{k_{\text{exp}}^0}{2 [R]} \approx 1,25 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} ;$$

die scheinbare Aktivierungsenergie kann direkt aus der Auftragung des Geschwindigkeitskoeffizienten gegen die reziproke Temperatur (vgl. Abbildung 5.2 auf S. 61) übernommen werden:

$$E_{\text{HtrSci}}^a = 95,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Der präexponentielle Faktor liegt in einer Größenordnung, wie sie für Reaktionen zweiter Ordnung üblich sind. Die scheinbare Aktivierungsenergie liegt in einem Bereich, der für den Zerfall eines tertiären Radikales angenommen werden kann.

Zerlegt man die Reaktion (5.1) in ihre zwei Teilschritte (vgl. Abbildung 2.3), so erhält man:



Im Vergleich zum sekundären Radikal R_s , dem Träger des radikalischen Kettenmechanismus, ist das tertiäre Radikal R_t stabiler, sollte also in deutlich höherer Konzentration in der Polymerschmelze vorliegen. Somit ist die β -Spaltung des tertiären Radikals der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Es ist daher möglich, die kinetischen Parameter der Gesamtreaktion auf die der β -Spaltung zu übertragen. Für die deutlich schnellere H-Transferreaktion muß auf Literaturwerte zurückgegriffen werden.

Aufgrund der Ungenauigkeit von bis zu einem Faktor zehn in der Bestimmung der Radikalkonzentration durch die ESR-Experimente gilt für den formal bestimmten präexponentiellen Faktor $k_{tRadSci}^0 = k_{exp}/2[R\cdot]$ der gleiche Fehler. Der präexponentielle Faktor muß also gegebenenfalls um bis zu eine Größenordnung nach oben oder unten korrigiert werden.

Die hier dargestellten Ergebnisse erlauben eine schlüssige Interpretation der Meßdaten für den Temperaturbereich unter 300 °C, in dem noch keine Bildung gasförmiger Produkte stattfindet. Der statistische Bindungsbruch resultiert aus der β -Spaltung tertiärer Radikale, die zuvor durch statistische Wasserstoff-Abstraktion erhalten worden sind. Für den Geschwindigkeitskoeffizienten der β -Spaltung kann $k_{tRadSci} = 1,25 \cdot 10^{10} \exp(-95,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}/R \cdot T) \text{ min}^{-1}$ als Startwert für die sich in Kapitel 6 anschließende Modellierung angegeben werden.

5.1.5 Vergleich mit der Literatur

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gefundenen experimentellen Ergebnisse weisen im Vergleich zur Literatur Unterschiede auf, die in diesem Abschnitt diskutiert werden: Carniti et al. [48] finden unter 300 °C keine Radikale in ihren offline durchgeführten ESR-Experimenten. Cameron [41] und Chiantore et al. [44] belegen mit einem deutlichen Achsenabschnitt aus der Auftragung nach Gleichung (2.7) das Vorhandensein eines relativ großen Anteils an sogenannten *weak links* in radikalisch polymerisiertem Polystyrol.

5.1.5.1 Charakterisierung der Radikale

Die Quelle für die Radikale $R\cdot$, die in dieser Arbeit schon bei 200 °C auftreten, kann mit ESR-Spektroskopie nicht zweifelsfrei geklärt werden, da keine Hyperfeinstruktur gefunden wird. Jedoch ist die verhältnismäßig tiefe Temperatur, bei der sich die Radikale bilden, und ihre geringe Anzahl ein starkes Indiz für peroxidische Kettenglieder im Polymer. Diese können durch das Einpolymerisieren einer sehr geringen Menge von Sauerstoff während der Herstellung oder durch Mechano-Oxidation bei der nachfolgenden Verarbeitung gebildet werden. Die bei der thermischen Zersetzung entstehenden Alkoxi-Radikale sind sehr reaktiv und deshalb in der ESR kaum nachzuweisen. Im Gegensatz zu den Peroxi-Radikalen unterscheidet sich die g -Faktoren der Alkoxi-Radikale nicht von denen kohlenstoffzentrierter Radikale [78]. Eine Unterscheidung aufgrund des g -Faktors ist also nicht möglich.

Carniti et al. [48] untersuchten offline pyrolysierte Polystyrole mittels ESR-Spektroskopie. Als Ausgangsmaterial stand ihnen ebenfalls ein kommerzielles Polystyrol mit der mittleren Molmasse M_w von 215 000 g·mol⁻¹ zur Verfügung. Ihre Proben zeigten erst dann ESR-Aktivität, wenn sie eine deutliche braune Färbung angenommen hatten. Eine für 50 Stunden bei 200 °C pyrolysierte Probe zeigte weder Färbung noch ESR-Aktivität. Eine 30 Minuten bei 350 °C pyrolysierte Probe war leicht gelb, jedoch ebenfalls nicht ESR-aktiv.

Ein Vergleich mit den Pyrolyseexperimenten in dieser Arbeit zeigt hingegen, daß das Zahlenmittel einer Probe, die 30 Minuten bei 350 °C pyrolysiert worden ist, auf ein Sechstel seines ursprünglichen Wertes zurückgegangen ist. Im Vergleich der ESR-Ergebnisse zeigt eine in dieser Arbeit bei nur 310 °C pyrolysierte Probe schon bei 200 Minuten eine Maximalkonzentration (vgl. Abbildung 4.17 in Abschnitt 4.4.2.1). Alle in dieser Arbeit pyrolysierten Proben wiesen keine oder höchstens eine leichte Gelbfärbung auf.

Es kann also davon ausgegangen werden, daß sich die beiden untersuchten Polystyrolproben stark unterscheiden. Daher ist es möglich, daß Carniti et al. im Temperaturbereich unter 200 °C in ihrer Probe keine Radikale finden, in dieser Arbeit jedoch eine geringe Radikalkonzentration beobachtet wird.

Der Nachweis, daß die in dieser Arbeit gefundenen Radikale durch mechanische Belastung aufgetreten ist, die bei der Verarbeitung der Radikale ausgeübt wird, kann nicht erbracht werden. Im Vergleich zu den zitierten Arbeiten von Costa et al. [30,31], die unstabilisierte Polyethylen- und Polypropylen-Proben mit Hilfe eines Mikrotoms in mikrometerfeine Streifen schneiden, kann das Schneiden des Polystyrols in der Analysenmühle nur sehr grob durchgeführt werden. Zudem ist das von Costa et al. verwendete sehr langkettige Polyethylen (mit einer Molmasse von über 4 000 000 g·mol⁻¹, d. h. einer mittleren Kettenlänge von über 140 000) im Vergleich zum verwendeten Polystyrol (mittlere Kettenlänge von 980) deutlich anfälliger gegen mechanische Behandlung. Die Erwärmung des Polystyrols an der Schnittkante führt nicht notwendigerweise zum Bindungsbruch aller eventuell vorhandener Peroxikettenglieder, da die Wärmeleitung des Polystyrols sehr schlecht ist.

5.1.5.2 Schwachstellen in der Polymerkette

Bei einer Radikalkonzentration von etwa $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, wie sie mit den ESR-Experimenten in dieser Arbeit abgeschätzt werden kann, verursacht durch statistische, homolytische Bindungsspaltung ohne Terminationsreaktion, sind ca. 0,15% aller Polymerketten einmal gebrochen. Die daraus resultierende geringe Änderung in den Mittelwerten M_n und M_w ist mit Hilfe der GPC nicht zu unterscheiden. Die Auftragung nach Gleichung (2.7) geht daher im Rahmen der Meßgenauigkeit durch den Ursprung.

Im Gegensatz dazu finden Cameron et al. [33,41] und Chiantore et al. [44] einen vergleichsweise großen Achsenabschnitt bei der Auftragung nach Gleichung (2.7). Cameron untersucht ein selbst hergestelltes, thermisch initiiertes Polystyrol mit einem Zahlenmittel M_n von $902\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Chiantore zwei ebenfalls selbst hergestellte, mit Radikalstarter initiierte Polystyroltypen ($M_n = 200\,000$ bzw. $585\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Der von Cameron gemessene Abbau ist deutlich schneller als der in dieser Arbeit gefundene: Bei 300°C ist das (im Vergleich mit dem Polystyrol dieser Arbeit 10 mal längere) Polymer nach vier Stunden auf 27% seiner ursprünglichen Kettenlänge abgebaut, das Polystyrol in dieser Arbeit jedoch nur auf 57% der ursprünglichen Kettenlänge.

Der von Chiantore et al. [44] bei 292°C gemessene Abbau an einem Polymer doppelter Kettlänge ist ungefähr gleich schnell mit dem in dieser Arbeit gefundene Abbau: Nach fünf Stunden ist die Kettenlänge auf etwa 62% der ursprünglichen Länge abgefallen.

Beide Autoren haben trotz jahrelanger Untersuchung keine eindeutige Identifizierung der spontan gebrochenen Schwachstellen liefern können, die den Achsenabschnitt in der Auftragung nach Gleichung (2.7) erklären.

5.2 Untersuchung der über 300°C ablaufenden Reaktionen

Ab Temperaturen von 300°C bilden sich nicht nur in verstärktem Maße Radikale (vgl. ESR-Ergebnisse im Abschnitt 4.4.2 auf Seite 53), sondern man beobachtet auch einen deutlich stärkeren Abfall in der mittleren Molmasse (vgl. GPC-Ergebnisse im Abschnitt 4.3.3 ab Seite 48). Es werden gasförmige Produkte gebildet und im Pyrolysat zeigen sich in geringen Konzentrationen Oligomere des Styrols.

Damit liefern in diesem Temperaturbereich noch weitere Reaktionen einen meßbaren Beitrag zum Abbau, wie er in den Abbildungen 2.1, 2.3 und 2.4 aufgestellt ist:

- Bildung von Radikalen durch statistischen Kettenbruch oder Endinitiierung
- Bildung flüchtiger Trimere durch intramolekularen 1,5-H-Shift mit anschließender β -Spaltung

- Monomerbildung durch Depolymerisation
- Terminationsreaktionen erster Ordnung

Bei der Diskussion des Mechanismus im Hinblick auf die experimentellen Ergebnisse, die bei Temperaturen über 300 °C gefunden werden, gilt es also abzuwägen, welche Untersuchungsmethoden Aussagen über die einzelnen Reaktionen des Mechanismus erlauben.

5.2.1 Diskussion der GPC-Ergebnisse

Die mittels GPC untersuchten Pyrolysate zeigen bei Pyrolysetemperaturen im Bereich 300–350 °C einen im Vergleich zu geringeren Temperaturen deutlich schnelleren Abfall der mittleren Kettenlänge und weisen zusätzlich in geringen Konzentrationen Oligomere auf.

5.2.1.1 Die mittlere kinetische Kettenlänge

Die Auftragung von $(\overline{DP}_{n,t}/\overline{DP}_{n,0})$ gegen α_{gas} (s. Abbildung 5.3) enthält die Meßdaten für verschiedene Temperaturen (isotherme Reaktionsführung im Kreislaufreaktor (KLR)) und eine dynamische Messung auf der Thermowaage (TG). Dazu ist der schon in Abbildung 2.5 dargestellte theoretische Fall für $\bar{\varepsilon} = 0$ und den statistischen Bindungsbruch eingezeichnet (vgl. Abschnitt 2.2.2 auf S. 13).

Die mittlere kinetische Kettenlänge, die nach Gleichung (2.8) definiert ist als

$$\bar{\varepsilon} = \frac{k_M}{k_{\text{Htrans}} \frac{\overline{DP}_{n,t} - 1}{V_m \overline{DP}_{n,t}} + k_b + k_T} \quad , \quad (2.8)$$

kann aufgrund des komplexen Reaktionsmechanismus nicht zahlenmäßig bestimmt werden. In Abbildung 5.3 läßt sich erkennen, daß die kinetische Kettenlänge mit steigender Temperatur kleiner wird. Dies ist mit der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten von inter- bzw. intramolekularem Wasserstoff-Transfer (k_{Htrans} , k_b) und der Depolymerisation (k_M) nicht zu erklären. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Terminationsreaktion (k_T) ist in Gleichung (2.8) jedoch nur stark vereinfacht dargestellt. Die Verdampfung von Radikalen, wie sie als Terminationsreaktion erster Ordnung diskutiert wird, verläuft zum einen kettenlängenabhängig, zum anderen findet sie auch bei tertiären Radikalen statt, die in höherer Konzentration in der Probe vorliegen.

Eindeutig belegt Abbildung 5.3 jedoch, daß im Mechanismus des thermischen Abbaus von Polystyrol bei Temperaturen über 300 °C der statistische Bindungsbruch die tragende Rolle spielt. Die aufgetragenen Meßwerte liegen nahe bei Grenzfall b), der einen statistischen Bindungsbruch und eine kurze kinetische Kettenlänge $\bar{\varepsilon} = 0$ repräsentiert (vgl. auch Abschnitt 2.2.2). Endinitiation kann nicht ausgeschlossen

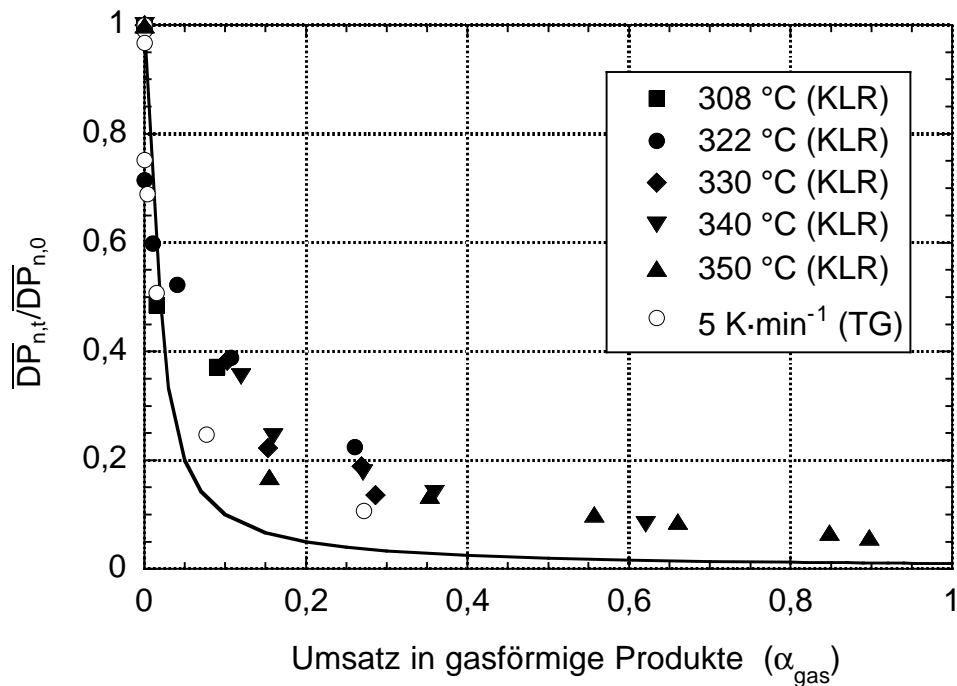


Abbildung 5.3: Auftragung der normierten mittleren Kettenlänge ($\overline{DP}_{n,t}/\overline{DP}_{n,0}$) gegen den Umsatz in gasförmige Produkte α_{gas} für isotherme Reaktionsbedingungen im Kreislaufreaktor (KLR) und eine dynamische Messung auf der Thermo- waage (TG); gemessene Werte (Symbole); Grenzfall b) aus Abbildung 2.5 zum Vergleich (Linie)

werden, da in den Pyrolyse-Experimenten mehrerer Autoren α -Methyl-Styrol gefunden wird [20, 54, 67, 79, 80]. Sie ist aber nicht die entscheidende radikalbildende Reaktion für dieses Temperaturintervall.

Mit der Auftragung in Abbildung 5.3 ist klar gezeigt worden, daß die Reaktion, die über 300 °C zu einem starken Abfall der mittleren Molmassen mit der Reaktionszeit führt, ein statistischer Bindungsbruch ist. Die Frage, ob es sich um einen Bruch der Polymerkette (zu sekundären und primären Radikalen) oder um den Bindungsbruch an statistisch verteilten Schwachstellen im Polymer handelt, kann aber aus der Auftragung der reinen Meßdaten nicht beantwortet werden.

5.2.1.2 Overall-Geschwindigkeitskoeffizienten für den Bindungsbruch

Trägt man die Meßwerte der Gelpermeationschromatographie im Temperaturbereich 310–350 °C nach Gleichung (2.7) auf – in Analogie zum Temperaturbereich unter 300 °C, in dem keine Bildung gasförmiger Produkte stattfindet – so erhält man einen Overall-Geschwindigkeitskoeffizienten für den statistischen Bindungsbruch in diesem Temperaturbereich (vgl. Abbildung 5.4).

Abbildung 5.5 zeigt die Arrhenius-Auftragung der erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten für Temperaturen ab 300 °C. Zum Vergleich sind die Koeffizienten für

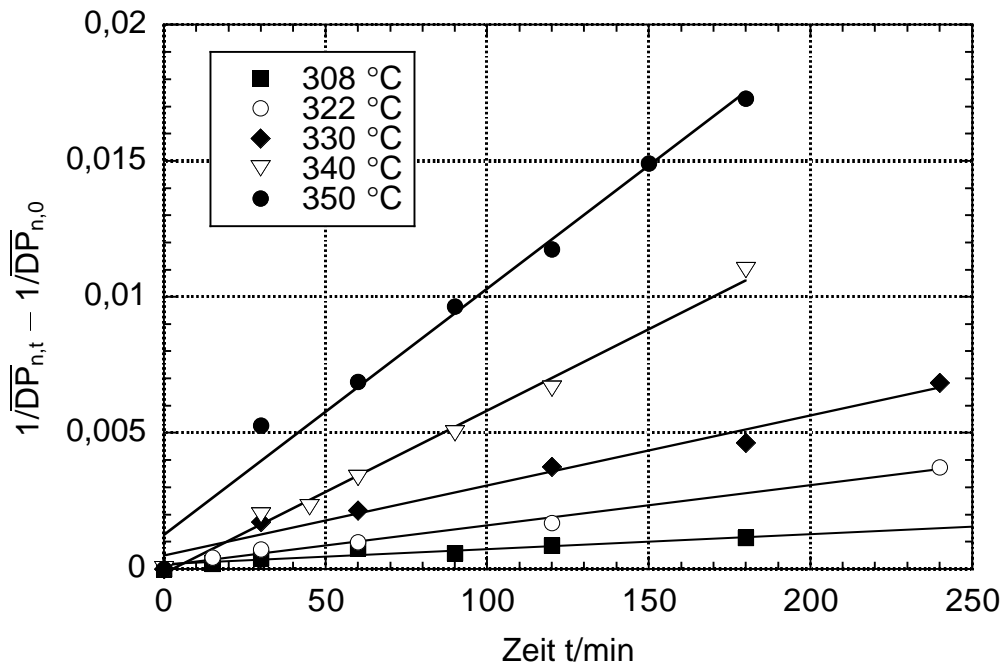


Abbildung 5.4: Auftragung von $1/\overline{DP}_{n,t} - 1/\overline{DP}_{n,0}$ gegen die Zeit t für Temperaturen von 300–350 °C

die Temperaturen unter 300 °C ebenfalls eingezeichnet (vgl. Abbildung 5.2). Man erkennt, daß die Geschwindigkeit des Kettenbruchs ab 300 °C deutlich zunimmt. Aus der Auftragung erhält man formale kinetische Parameter für die Overall-Reaktion des Bindungsbruchs; 193 kJ·mol⁻¹ für die scheinbare Aktivierungsenergie und einen präexponentiellen Faktor von $2,6 \cdot 10^{12} \text{ min}^{-1}$. Diese Werte haben zwar im Gegensatz zu den formalen Werten im Temperaturbereich unter 300 °C eine physikalisch sinnvolle Größenordnung, es sind jedoch mehrere Reaktionen darin enthalten:

- Monomerbildung und *backbiting*-Reaktion: Durch die einsetzende Initiierungsreaktion steigt die Radikalkonzentration und der Abbau des Polystyrols vom Kettenende her beginnt.
- H-Transfer und β -Spaltung: Diese Reaktion findet schon bei Temperaturen unter 300 °C statt und erlangt mit steigender Radikalkonzentration weitere Bedeutung. Der Bindungsbruch durch diese Folgereaktion ist ebenfalls statistischer Natur und leistet auch im Temperaturbereich über 300 °C einen deutlichen Beitrag zur schnellen Abnahme der Molmassen.
- Terminationsreaktionen erster Ordnung

Die gefundene scheinbare Aktivierungsenergie des Overall-Bindungsbruchs von etwa 193 kJ·mol⁻¹ paßt zwar sehr gut zu den in der Literatur gefundenen scheinbaren Aktivierungsenergien, die im Bereich von 172 bis 205 kJ·mol⁻¹ liegen [20, 41, 47, 48]. Für die Modellierung des Gesamt-Mechanismus auf der Basis von Einzelreaktionen

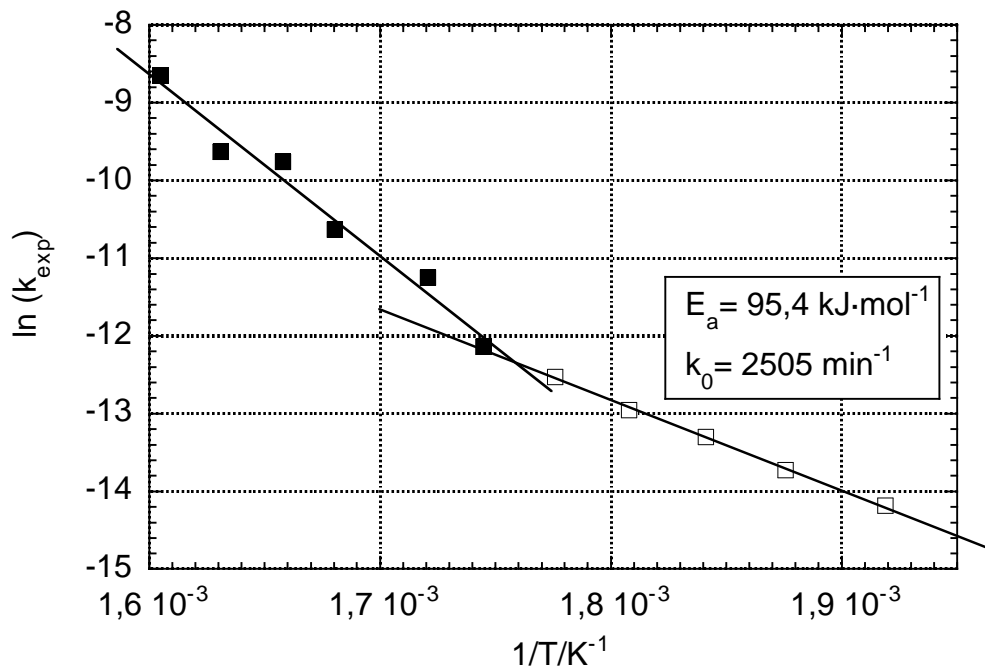


Abbildung 5.5: Auftragung der aus Gleichung (2.7) erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten gegen die reziproke Temperatur $1/T$ für alle gemessenen Temperaturen (■: 300–350 °C; □: 248–290 °C)

können die Overall-Geschwindigkeitskoeffizienten jedoch nicht verwendet werden, da hier Aktivierungsenergien zum Einsatz kommen, die Bindungsdissoziationsenergien zugeordnet werden können.

5.2.2 Diskussion der ESR-Ergebnisse

Bisherige ESR-Untersuchungen zur Polystyrol-Pyrolyse [48, 52, 53] wurden in Abschnitt 2.2.3 diskutiert. Die erhaltenen scheinbaren Aktivierungsenergien, Pyrolysetemperaturen und Untersuchungsmethoden sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt.

Literatur	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	n	Pyrolysetemp./°C	Meßtemp./°C	Pyrolysebed.
[48]	189	1	350–420	–130–290	Glaskapillare, unter Vakuum abgeschmolzen
[52]	14,1	2	350–550	Raumtemp.	Luft
[53]	14,5	–	430, 530, 630	Raumtemp.	Helium
diese Arbeit	(ca. 225)	1	200–340	Pyrolyse-Temp.	Vakuum

Tabelle 5.1: Vergleich der Methoden von bekannten ESR-Untersuchungen des Polystyrol-Abbaus

Die von Carniti et al. [48] in abgeschmolzenen Glaskapillaren hergestellten Pyrolysate zeigen eine sehr hohe Radikalkonzentration von bis zu $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Die Proben können mit einem *strong pitch* ($3\cdot 10^{14}$ Spins/mm) als externem Standard verglichen werden. In dieser Arbeit wird die Radikalkonzentration in einem offenen System gemessen, sie kann aber nur mit einem *weak pitch* ($1,1\cdot 10^{12}$ Spins/mm) verglichen werden (vgl. Abschnitt 4.4.1). Durch das offene System besteht die Möglichkeit, daß nicht nur gesättigte Verbindungen, sondern auch kleine, gasförmige Radikale das Reaktionssystem verlassen können. Diese Terminationsreaktionen erster Ordnung hängen linear von der Konzentration kleiner Radikale ab, die kettenlängenabhängig in die Gasphase gelangen können. Bei Carniti et al. [48] führen die hohen Radikalkonzentrationen zu Terminationsreaktionen zweiter Ordnung, wie aus dem Maximum der Radikalkonzentration in den bei 420 °C pyrolysierten Proben zu erkennen ist.

Da in dieser Arbeit die ESR-Messungen bei höheren Temperaturen bzw. längeren Reaktionszeiten durch die Bildung gasförmiger Produkte gestört werden, unterbleibt die Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten über die Konzentrationsprofile. Bei Temperaturen ab 300 °C findet sich aber der erwartete qualitative Verlauf: Mit steigender Temperatur bilden sich schneller neue Radikale. Betrachtet man die Konzentrationen, laufen diese zwar auf einen Endwert zu, es kann aber nicht eindeutig festgestellt werden, ob es sich bei den Endkonzentrationen für verschiedene Temperaturen um gleiche Werte handelt. Dies ist bei einer vollständigen Umsetzung der Spaltung an einer begrenzten Anzahl von Schwachstellen denkbar. Unterschiedliche Endkonzentrationen für verschiedene Temperaturen ergeben sich, wenn sich zwischen Bildungs- und Terminationsreaktionen ein stationärer Zustand einstellt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß über 300 °C eine radikalbildende Reaktion identifiziert werden kann. Der Vergleich der bei den Untersuchungen in dieser Arbeit erhaltenen Meßdaten mit den ESR-Ergebnissen von Carniti et al. [48] erlaubt es, Rückschlüsse auf die gleichzeitig mit der Initiierungsreaktion auftretenden Terminationsreaktionen zu ziehen. Im geschlossenen System bilden sich Radikale in wesentlich höherer Konzentration, es kommt zur Rekombination und Disproportionierung, während im offenen System gasförmige Radikale entweichen.

5.2.3 Die Geschwindigkeiten der konkurrierenden Reaktionen

Da die Quantifizierung der Radikal- bzw. Spinkonzentrationen schwierig und sehr fehlerbehaftet ist, wurde auf eine kinetische Auswertung der ESR-Meßdaten verzichtet. Einen Eindruck vom zeitlichen Rahmen, in dem die einzelnen Teilreaktionen ablaufen, vermittelt Abbildung 5.6: Zum Vergleich der Geschwindigkeiten der Radikalbildung und der Bildung gasförmiger Produkte sind die Umsatzkurve der Bildung gasförmiger Produkte α_{gas} auf der Thermowaage zusammen mit der Peakfläche des ESR-Absorptionssignals und der normierten Kettenlänge $\overline{DP}_{n,t}/\overline{DP}_{n,0}$ als Funktion der Reaktionszeit dargestellt. Die Pyrolysetemperatur beträgt 310 °C. Bis zu einer Reaktionszeit von 250 min lassen sich die ESR-Signale auswerten, wobei auch hier schon eine relativ breite Streuung der Meßwerte in Kauf genommen werden muß.

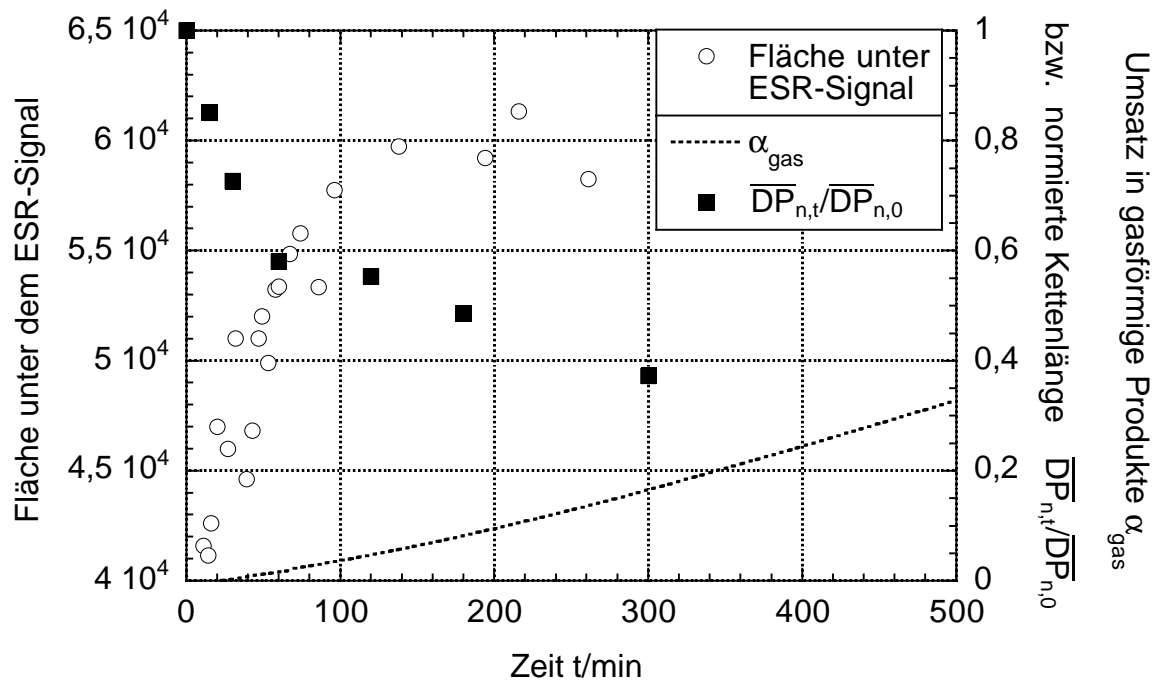


Abbildung 5.6: Vergleich der Bildung von Radikalen, der Abnahme der normierten mittleren Kettenlänge und der Bildung gasförmiger Produkte bei 310 °C: Integrationsergebnis (Fläche unter der ESR-Absorptionskurve), Umsatz in gasförmige Produkte α_{gas} auf der Thermowaage und normierte mittlere Kettenlänge $\overline{DP}_{n,t}/\overline{DP}_{n,0}$ als Funktion der Zeit t

Man sieht jedoch, daß die Meßwerte auf einen Endwert zulaufen. Dieser ist erreicht, wenn etwa 10% des Polymers zu gasförmigen Produkten zersetzt ist.

Vergleicht man die Änderung der normierten Kettenlänge mit der Bildung der Radikale über die Zeit, so erkennt man deutlich, daß beide Reaktionen zeitlich gleich verlaufen. Der steilste Anstieg der Radikalkonzentration fällt mit dem steilsten Abfall der Kettenlänge zusammen. Dagegen bilden sich die gasförmigen Produkte sehr viel langsamer. Die beobachtete starke Abflachung des Abfalls in der Molmasse ab 50 Minuten Reaktionszeit (vgl. auch Abbildung 4.13) gibt einen Hinweis darauf, daß ab diesem Zeitpunkt die Radikalkonzentration durch das Entweichen kurzketziger Radikale sinkt und die Kettenabbaureaktionen verlangsamt werden.

5.2.4 Aktivierungsenergie des statistischen Bindungsbruchs

Da aus den GPC- und ESR-Experimenten keine Aktivierungsenergie für die Einzelreaktion des statistischen Bindungsbruchs einer Kohlenstoffkette erhalten werden kann, sind folgende Überlegungen im Hinblick auf die Modellierung erforderlich. Will man die Temperaturabhängigkeit des statistischen Bindungsbruchs mit einem verkürzten Reaktionsmodell ohne Terminationsreaktionen modellieren, kann man lediglich die Meßwerte aus der GPC heranziehen, die bei einem Umsatz in gasförmige

Produkte α_{gas} von bis zu 10 % gemessen wurden, da der statistische Bindungsbruch bei größerem Umsatz α_{gas} zu stark von Terminationsreaktionen überlagert ist.

In der Literatur werden für die beiden statistischen Bindungsbrüche an Schwachstellen in der Polymerkette bzw. zwischen regulären Kettengliedern Werte in zwei Bereichen in Betracht gezogen:

209–234 kJ·mol⁻¹ Bindungsdissoziationsenergie von *weak links* in der Polymerkette: Die Dissoziationsenergie eines Kopf-Kopf-Adduktes in der Polymerkette wird mit 209–234 kJ·mol⁻¹ angegeben [32, 34]. Daher wird ein mittlerer Wert für die spätere Modellierung mit 225 kJ·mol⁻¹ als scheinbare Aktivierungsenergie eines Kettenbruchs an einer Schwachstelle angenommen.

266–340 kJ·mol⁻¹ Bindungsdissoziationsenergie der Spaltung einer Polymerkette (am Kopf-Schwanz-Addukt): Hier wird die Kette an einer Kopf-Schwanz-Verknüpfung gebrochen. In der Literatur findet sich eine große Spanne von Werten (266–340 kJ·mol⁻¹). Nach Cameron et al. [42] liegt die Bindungsdissoziationsenergie etwa 65 kJ·mol⁻¹ über der Dissoziationsenergie möglicher Schwachstellen. Deshalb wird für die Modellierung ein mittlerer Wert von 290 kJ·mol⁻¹ ausgewählt.

In einem verkürzten Modell aus statistischem Bindungsbruch, H-Transfer (inter- und intramolekular) und β -Spaltung kann durch den Vergleich mit den GPC-Daten (berücksichtigt bis $\alpha_{\text{gas}} \leq 10\%$) getestet werden, welche Temperaturabhängigkeit der statistische Bindungsbruch aufweist (scheinbare Aktivierungsenergie von ca. 225 bzw. 290 kJ·mol⁻¹). Darauf wird in Abschnitt 6.2.2 näher eingegangen.

5.2.5 Terminationsreaktionen erster Ordnung

Terminationsreaktionen erster Ordnung sind in Abschnitt 2.1.3 diskutiert und in Abbildung 2.4 zusammengestellt. Neben der Rekombination oder Disproportionierung im Schmelzekäfig (*cage termination*), die pseudo-erster Ordnung ist, wird die Bildung von kurzkettingen Radikalen diskutiert, die die Gasphase verlassen.

Eine *cage termination* ist bei Temperaturen über 300 °C ausgeschlossen, da diese Reaktion pseudo-erster Ordnung verlangt, daß beide radikalischen Reaktionspartner aus der gleichen Polymerkette entstanden sind. Die Radikale gehen in diesem Temperaturbereich aber sehr schnell Folgereaktionen ein und bewegen sich sehr zügig auseinander.

Daß kurzkettinge Radikale die Flüssigphase verlassen können, wird in den Abfangversuchen in Abschnitt 4.5 gezeigt. Mit GC/MS kann das Reaktionsprodukt des 1-Phenyl-ethyl-Radikals mit Dimethyldisulfid nachgewiesen werden. Die Reaktion der Radikale verläuft jedoch nicht quantitativ. Nach Homann et al. [75] werden im optimierten Molekularstrahl-Experiment 90 % der Radikale abgefangen. Da im in dieser Arbeit durchgeführten Experiment der Weg der kurzkettingen Radikale zur Kühlfalle vergleichsweise lang ist, kommt es vor dem Zusammentreffen von Dimethyldisulfid und Pyrolysat schon zu Folgereaktionen in der Gasphase. Dies wird

durch die Vielzahl der Produkte im Bereich der Dimere belegt. In geringer Konzentration konnte dennoch das Produkt der Reaktion zwischen Dimethyldisulfid und 1-Phenyl-ethyl-Radikalen nachgewiesen werden. Die Radikalabfangreaktion wird von einer Nebenreaktion begleitet, der Addition von Dimethyldisulfid an Doppelbindungen [75, 76]. Gefunden wird in dieser Arbeit die Addition von Dimethyldisulfid an Styrol, dem Hauptprodukt der Pyrolyse.

Carniti et al. [54], die in den geschlossenen Ampullen eine stark veränderte Produktverteilung vorfinden, können ihre Pyrolyseprodukte im Vergleich mit Messungen in offenen Systemen durch unterschiedliche Terminationsreaktionen in beiden Systemen gut erklären.

Costa et al. [79] sowie Cameron und McCallum [11] weisen darauf hin, daß kurzkettige Polymerradikale die Flüssigphase auch ohne Absättigung verlassen können. Eine Argumentation gegen die Verdampfung von Radikalen wird von Cameron [33] auf der Basis von Polydispersitäten (M_w/M_n) geführt: Die von ihnen betrachtete Polydispersität von 1,5, gefunden im Temperaturbereich 300–350 °C, schließt eine Verdampfung kurzkettiger Radikale aus. Sie erklären die Reaktionsordnung von eins daher mit einem sehr komplizierten Reaktionsmechanismus, der drei Folgereaktionen in einem Schmelzekäfig beinhalten soll. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird bei allen Temperaturen über die Zeit eine Polydispersität von 2,5 bis 3,5 gefunden. Nach Cameron [33] steht ein höherer Wert mit einer Verdampfung der Radikale im Einklang, die Annahme eines komplizierten Folgemechanismus ist daher nicht nötig. Guyot [12] ergänzt die Diskussion durch die Daten von Guaita et al. [18], die unabhängig vom Abbaumechanismus eine Polydispersität von 2 finden. Er hält in seiner Übersicht fest, daß der Terminationsmechanismus der Polystyrol-Pyrolyse erster Ordnung ist und auf der Verdampfung kleiner Radikale basiert.

Für eine spätere Modellierung und die Betrachtung eines Gesamtreaktionsmodells ist es also wichtig, auch die Verdampfung der Radikale genau zu beschreiben. Terminationen zweiter Ordnung werden zur Modellierung offener Systemen nicht in Betracht gezogen, da sie bei den in dieser Arbeit gefundenen sehr geringen Radikalkonzentrationen im Vergleich zu Terminationsreaktionen erster Ordnung eine viel geringere Geschwindigkeit aufweisen. Zudem rekombinieren oder disproportionieren vorzugsweise sekundäre Radikalketten R_s^m . Die tertiären Radikalketten R_t^m sind zwar in wesentlich höherer Konzentration zu erwarten, bei einer Rekombination jedoch sterisch gehindert. Die im TG/GC-Experiment gefundenen gasförmigen Produkte und Produktverläufe [67] unterstützen die Annahme einer Rekombination in der Schmelze ebenfalls nicht.

Zusammenfassend ergeben sich aus der Diskussion der Meßergebnisse folgende vier Punkte:

- Der erste Initiierungsschritt ist eine radikalbildende Reaktion, die bei tiefen Temperaturen einsetzt. Die Herkunft der Radikale ist nicht eindeutig zu klären.

5.2 Untersuchung der über 300 °C ablaufenden Reaktionen

- Die kettenspaltende Reaktion, die schon bei Temperaturen unter 300 °C zu einem Abfall in den mittleren Molmassen führt, ist eine β -Spaltung mit anschließendem Wasserstoff-Transfer. Der Geschwindigkeitskoeffizient für die β -Spaltung kann mit $k_{t\text{RadSci}} = 1,25 \cdot 10^{10} \exp(-95,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}/R \cdot T) \text{ min}^{-1}$ abgeschätzt werden.
- Ab 300 °C bilden sich Radikale durch einen statistischen Kettenbruch. Ob es sich hierbei um den Bruch sogenannter *weak links* oder um einen statistischen Kettenbruch der Polymerkette handelt, kann mit Hilfe der GPC- und ESR-Experimente nicht entschieden werden.
- Die Termination im Polystyrol-Pyrolyse-Mechanismus wird von der Verdampfung kurzkettiger Radikale beeinflusst.

Die ergänzende Modellierung im folgenden Kapitel soll klären, welche Aktivierungsenergie dem statistischen Bindungsbruch zugewiesen werden kann und welchen Einfluß die Verdampfung kurzkettiger Radikale auf die Geschwindigkeit der Bildung gasförmiger Produkte hat.

6 Modellierung des Polystyrol-Abbaus

Die Ergebnisse aus Kapitel 5 ermöglichen es, ein Reaktionsmodell zur Beschreibung des thermischen Abbaus von Polystyrol unter inerten Bedingungen zusammenzustellen. Die identifizierten Einzelreaktionen und deren Geschwindigkeitskoeffizienten bilden die Grundlage zu diesem Modellierungsansatz. Weitere Reaktionen und Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten werden der Literatur entnommen. Als Modellierungssoftware wird in dieser Arbeit das Programmpaket PREDICI verwendet [81]. Es verknüpft die Berechnung von Kettenlängen- bzw. Molmassenverteilungen von Makromolekülen, die in Polymerisations- bzw. Depolymerisationsreaktionen entstehen, mit der Simulation zusätzlicher Reaktionskomponenten und Reaktorvariablen.

6.1 Aufbau des Reaktionsmodells zur Pyrolyse von Polystyrol

Ein vollständiges Reaktionsmodell besteht aus Reaktionsgleichungen, kinetischen Parametern, Reaktorvariablen (Temperatur, Volumen und Masse) sowie geeigneten Rand- bzw. Anfangsbedingungen. Durch numerische Zeitintegration des resultierenden Differentialgleichungssystems für die gegebene Reaktionszeit werden Approximationen der Kettenlängenverteilungen der makromolekularen Produkte, deren Momente und Mittelwerte, Konzentrationen der niedermolekularen Reaktionspartner und Bilanzen für die Reaktorvariablen ermittelt [82].

Das zu modellierende Reaktionssystem ist der Probenhalter der Thermowaage, der für jede Messung neu beprobt wird, somit also im *batch*-Betrieb arbeitet. Die Temperaturführung kann isotherm oder dynamisch erfolgen. Nimmt man eine Einwaage von 6 mg an, erhält man mit der mittleren Dichte von Polystyrol bei 300 °C ($0,85 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$) ein Reaktionsvolumen von $7,06 \cdot 10^{-3} \text{ ml}$.

Die Ausgangsverteilung des Polystyrols ist experimentell mittels GPC-Messung bestimmt. Die ursprünglich normierte Verteilung wird für die Modellierung neu skaliert, damit ihre Konzentration der Einwaage von 6 mg im Reaktionsvolumen entspricht (vgl. Abbildung 6.1).

Zur Beschreibung der Polystyrol-Pyrolyse sind vier makromolekulare Spezies nötig: das eingesetzte Polymer P, sekundäre Radikale R_s , tertiäre Radikale R_t und

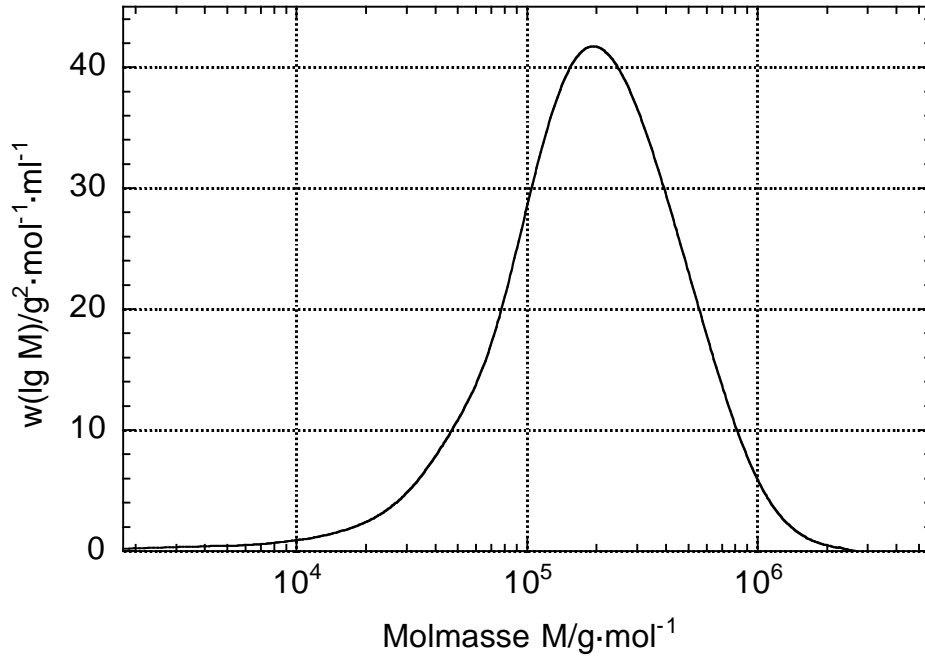


Abbildung 6.1: Ausgangsverteilung des Polystyrols, gemessen mittels GPC, dargestellt als GPC-Verteilung $w(\lg M)$

tertiäre Radikale R_{te} mit der Radikalposition am Kettenende (Ausgangsprodukt zur Trimer-Abspaltung). Die Verteilungen werden mit einem festen Gitter berechnet, das durch 15 Intervalle, die Intervallordnung 6 und festgelegte Knotenpunkte bei den Kettenlängen 2, 5, 10 und 15 charakterisiert ist. Mit diesen Einstellungen ist es möglich, eine hinreichende Genauigkeit in der Beschreibung der Molmassenverteilungen zu erhalten, um den Pyrolyseprozeß sowohl im hochmolekularen Bereich mittels GPC verfolgen als auch zuverlässige Produktverteilungen erhalten zu können.

Die betrachteten niedermolekularen Spezies entsprechen den in den Experimenten gefundenen Hauptprodukten Monomer, Dimer und Trimer. Da die Verdampfung der Spezies ein Teil der Modellierung ist, werden ihre Konzentrationen für beide Phasen bestimmt. Darüber hinaus wird die Verdampfung kurzer Polymer- und Radikal-ketten zu Oligomeren bis zur Kettenlänge sieben berechnet [67]. Sawaguchi et al. [80] finden in den in die Gasphase überführten Pyrolyseprodukten Oligomere bis zum Hexamer. Theoretische Überlegungen von Wall et al. [16] gehen von Oligomeren bis zur Kettenlänge neun aus, die unzersetzt in die Gasphase übergehen können.

Zum Vergleich mit den Meßdaten und zur Kontrolle der berechneten Reaktionsparameter werden folgende Bibliotheksfunktionen benötigt:

1. Die Berechnung der mittleren Molmassen in der Schmelze erfolgt aus den Momenten der einzelnen Verteilungen nach folgenden Gleichungen

$$M_w = \frac{\mu_2(P) + \mu_2(R_s) + \mu_2(R_t) + \mu_2(R_{te})}{\mu_1(P) + \mu_1(R_s) + \mu_1(R_t) + \mu_1(R_{te})} \cdot M \quad (6.1)$$

$$M_n = \frac{\mu_1(\text{P}) + \mu_1(\text{R}_s) + \mu_1(\text{R}_t) + \mu_1(\text{R}_{te})}{\mu_0(\text{P}) + \mu_0(\text{R}_s) + \mu_0(\text{R}_t) + \mu_0(\text{R}_{te})} \cdot M \quad (6.2)$$

mit $\mu_n(X)$ n -tes Moment der Verteilung X . Die Multiplikation mit der Molmasse der Monomereinheit M ist nötig, da die Verteilungen als Funktion der Kettenlänge DP geführt werden.

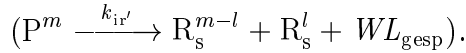
2. *Die Berechnung der Radikalkonzentration* erfolgt durch die Summation der nullten Momente aller radikalischen Verteilungen in der Schmelze:

$$[R] = \mu_0(\text{R}_s) + \mu_0(\text{R}_t) + \mu_0(\text{R}_{te}) \quad (6.3)$$

3. *Die Reaktionsgeschwindigkeit für den Zerfall sogenannter weak links* wird berechnet, indem ein Verhältnis $\omega = (\text{weak links}/\text{strong links})$ bestimmt wird, mit dem der Geschwindigkeitskoeffizient bei jedem Reaktionsschritt multipliziert wird. Die Änderung von ω mit der Zeit t ist gegeben durch

$$\omega(t) = \frac{[\text{weak links}](t)}{[\text{strong links}](t)} = \frac{\frac{\rho}{M} \cdot \omega_0 - [WL_{\text{gesp}}]}{\sum \mu_1(X) - \sum \mu_0(X)} \quad (6.4)$$

mit der Dichte ρ der Polymerschmelze, der Molmasse der Monomereinheit M , dem Anfangsverhältnis von *weak links* zu *strong links* ω_0 , der Summe der ersten bzw. nullten Momente über alle Verteilungen $\sum \mu_n(X)$ und der Konzentration einer zusätzlichen gewichtslosen Spezies WL_{gesp} , die gebildet wird, wenn eine Kettenspaltung an einem weak link durchgeführt wird



4. *Die Berechnung des Volumens der Flüssigphase* wird notwendig, wenn Reaktionen zweiter Ordnung betrachtet werden und gasförmige Produkte aus dem Reaktionssystem entweichen, d. h. der Anteil des Flüssigkeitsvolumens am Reaktionsvolumen schrumpft [67]. Für das Volumen, das die Flüssigphase im Reaktor einnimmt, gilt:

$$V_{\text{fl.}} = (\mu_1(\text{P}) + \mu_1(\text{R}_s) + \mu_1(\text{R}_t) + \mu_1(\text{R}_{te})) \cdot M + [\text{Monomer}_{\text{fl.}}] \cdot M + [\text{Dimer}_{\text{fl.}}] \cdot 2M + [\text{Trimer}_{\text{fl.}}] \cdot 3M \quad (6.5)$$

5. *Die Modellierung der Verdampfung* findet sich im Detail in [67]. Kurzkettige Moleküle und Radikale werden gemäß ihrer Verdampfungsgeschwindigkeit in die Gasphase überführt. Der Geschwindigkeitskoeffizient setzt sich u. a. aus der kettenlängenabhängigen Verdampfungsenthalpie und einer systembedingten Größe zusammen. Daher muß für jede verwendete Meßanordnung mittels Kalibrierung eine Gerätekonstante bestimmt werden, um die genauen Bedingungen beim Übergang der Produkte aus der Schmelze in die Gasphase beschreiben zu können. Für die Verdampfungsgeschwindigkeit eines n -meren gilt:

$$-\frac{d[n\text{-mer}]_{\text{fl.}}}{dt} = k_{\text{verd},n} [n\text{-mer}]_{\text{fl.}} = y_{n\text{-mer}} \cdot \frac{c_0}{V_R \cdot nM} \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{R \cdot T}\right) \quad (6.6)$$

mit der vom Siedepunkt T_s und der Verdampfungsentropie ΔS abhängigen Verdampfungsenthalpie $\Delta H_v = \Delta S \cdot T_s = \sqrt{n} \cdot 35,16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, dem Molenbruch der zu verdampfenden Substanz in der Flüssigkeit $y_{n\text{-mer}}$, dem Reaktionsuntvolumen V_R und der gerätespezifischen Konstante c_0 .

Die folgenden Numerikoptionen¹ haben sich bei der Berechnung der mittleren Molmassen und Molmassenverteilungen auf der Basis von GPC-Daten als optimal herausgestellt:

Option	Einstellung bzw. Wert
Genauigkeit	0,01
Fehlerbewertung nach Zielverteilung	Gewicht (niedrige Uneinheitlichkeit)
Kettenlängenstrategie nach Problemtyp	Kombination, Addition, schwaches LCB ²
Genauigkeit (Verteilungen) nach Problemtyp	schwach-nichtlinear
Skalierung	$10^{-20} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$

Tabelle 6.1: Übersicht über die zur Modellierung verwendeten Numerikoptionen

6.2 Teilmodelle zur Validierung von Reaktionsschritten und Geschwindigkeitskoeffizienten

In diesem Abschnitt werden die Reaktionsschritte für die Modellierung des thermischen Abbaus von Polystyrol zusammengestellt. Dies geschieht durch die Berechnung von Teilmodellen, die für bestimmte Temperaturbereiche oder Reaktionszeiten gelten. Die hier abgeleiteten Reaktionsschritte und deren Geschwindigkeitskoeffizienten werden aufgrund der in Kapitel 5 geführten Diskussionen gewählt.

6.2.1 Teilmodell A für Reaktionen unter 300 °C

In Abschnitt 5.1 wurde diskutiert, daß der erste Abbau der Molmasse bei der Polystyrol-Pyrolyse als ein statistischer Abbauschritt durch die Folgereaktion aus intermolekularem Wasserstoff-Transfer und β -Spaltung beschrieben werden kann. Der Geschwindigkeitskoeffizient für die β -Spaltung ist experimentell mit einer scheinbaren Aktivierungsenergie von $95,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einem präexponentiellen Faktor von $1,25 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$ abgeschätzt worden. Eine in ESR-Experimenten gefundene, konstante Radikalkonzentration von etwa $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, wird mit der frühen Bildung sehr reaktiver Radikale erklärt (vgl. Diskussion in Abschnitt 5.1.2).

¹Ausführliche Betrachtungen hierzu siehe [82].

²LCB = *long chain branching*, Langketten-Verzweigung, berücksichtigt Reaktionen mit intermolekularem Wasserstoff-Transfer [83].

Mit diesen Angaben kann ein Teilmodell aufgestellt werden, das die Abnahme der Molmassen im Temperaturbereich unter 300 °C beschreibt. Gleichzeitig werden die aus den Experimenten abgeleiteten kinetischen Parameter überprüft.

6.2.1.1 Die Ausgangsverteilungen für die Modellierung

Aus den gemessenen Molmassenverteilungen des unpyrolysierten, umgefällten Polystyrols wird die Ausgangsverteilung des Polymers gewonnen. Da für den Zerfall zu den sehr reaktiven Radikalen keine kinetischen Parameter zur Verfügung stehen, wird diese Reaktion mit anschließendem Wasserstoff-Transfer separat berechnet. Dafür wird angenommen, daß die Bruchstellen zur Bildung reaktiver Radikale (vermutlich Peroxidgruppen) statistisch in der Polymerkette verteilt sind. Mit der Reaktion $P^m \rightarrow R_O^{m-l} + R_O^l$ werden solange Radikale gebildet, bis eine Gesamtradikalkonzentration von $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ im System erreicht ist. Mit der Reaktion $R_O^m + P^n \rightarrow R_t^n + P^m$ erhält man eine Verteilung für das Polymer und eine Verteilung des tertiären Radikales mit einer Radikalkonzentration von $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Diese Verteilungen bilden den Ausgang für die anschließende Berechnung.

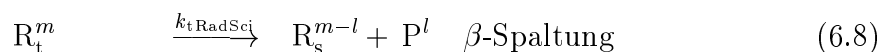
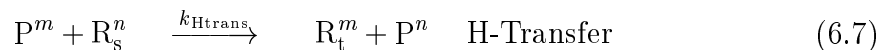
Komponente	Polymer (P)	tertiäre Radikale (R_t)
$M_n/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	91 400	265 000
$M_w/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	265 000	486 000
D (Polydispersität)	2,90	1,83
Konzentration/ $\text{mol}\cdot\text{ml}^{-1}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-10}$
Konzentration/ $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	$8,5 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 6.2: Ausgangsverteilungen für die numerische Simulation des Polystyrol-Abbaus

Die berechnete Verteilung für das Polymer unterscheidet sich nicht von der gemessenen Verteilung. Die Verteilung der tertiären Radikale weist dagegen deutlich höhere Molmassen auf. Dies läßt sich dadurch erklären, daß die Wasserstoff-Abstraktion statistisch verläuft, jedoch kettenlängenabhängig ist. Große Moleküle transferieren daher häufiger ein Wasserstoff-Atom als kürzerkettige Moleküle.

6.2.1.2 Die Reaktionsschritte

Die Änderung in den Molmassenverteilungen bei Temperaturen unter 300 °C kann mit den folgenden Gleichungen beschrieben werden:



Es handelt sich hierbei um einen Wasserstoff-Transfer mit anschließendem statistischen Bindungsbruch. Da die Wasserstoff-Abstraktion an jedem Kettenglied der Polymerkette erfolgen kann, wird der Geschwindigkeitskoeffizient k_{Htrans} mit der

	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$k_0/\text{min}^{-1}(\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1})$	Quelle
k_{Htrans}	40	$6 \cdot 10^8$	Literatur [34]
k_{tRadSci}	95,4	$1,25 \cdot 10^{10}$	Experiment
k_{tRadSci}	95,4	$1,3 \cdot 10^{10}$	Simulation

Tabelle 6.3: Kinetische Parameter für die Berechnung der mittleren Molmassen und Molmassenverteilungen in Teilmodell A

Anzahl der tertiären Kohlenstoffe im Polymer P^m ($m - 1$) multipliziert. Die Radikalposition im Makroradikal R_t^m ist festgelegt, jedoch statistisch entstanden. Der Bindungsbruch kann nun an den zwei β -Positionen zur Radikalposition erfolgen. Der Geschwindigkeitskoeffizient für die β -Spaltung ist daher $2 \cdot k_{\text{tRadSci}}$. Da der präexponentielle Faktor des Geschwindigkeitskoeffizienten k_{tRadSci}^0 bedingt durch die hohe Meßgenauigkeit der ESR in diesem Konzentrationsbereich nicht genau bestimmt werden kann, wird k_{tRadSci}^0 variiert, bis die berechneten und die gemessenen mittleren Molmassen M_w und M_n gut übereinstimmen. Für den intermolekularen H-Transfer sind die kinetischen Parameter der Literatur entnommen [34]. Die Geschwindigkeitskoeffizienten des Teilmodells A sind in Tabelle 6.3 zusammengestellt.

Die Ergebnisse der Berechnung sind in den Abbildungen 6.2 und 6.3 gezeigt.

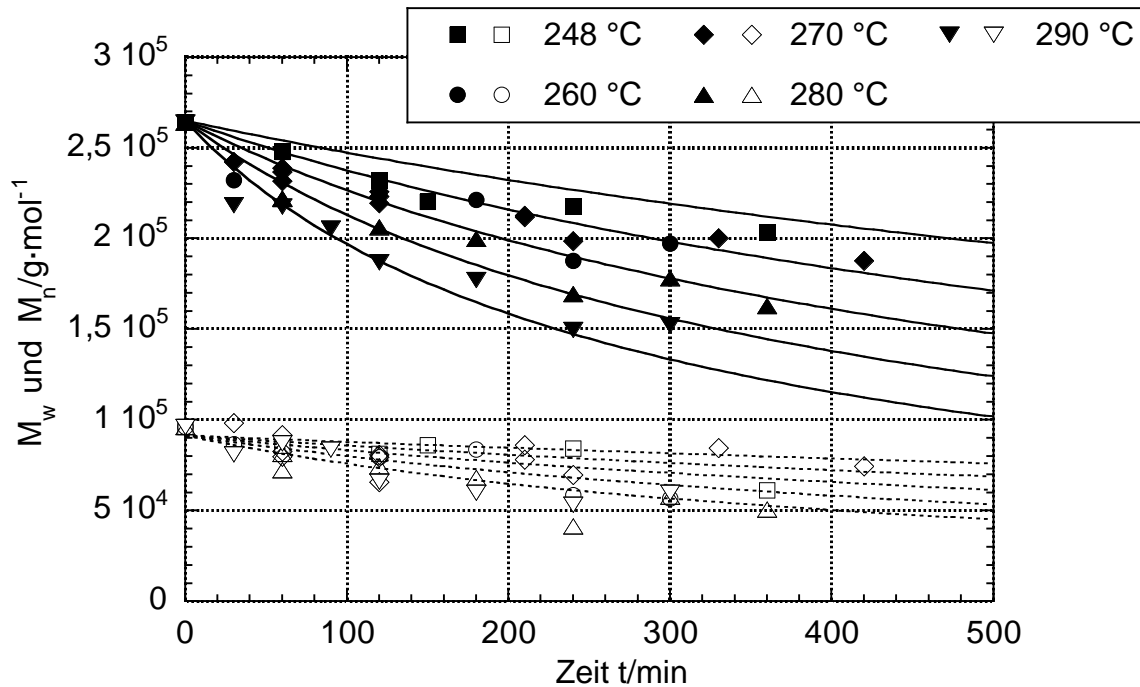


Abbildung 6.2: Simulation mit Teilmodell A: Mittlere Molmassen M_w und M_n als Funktion der Pyrolysezeit für verschiedene Temperaturen (berechnete Daten: Linien, gemessene Daten: Symbole – offen: M_n , geschlossen: M_w)

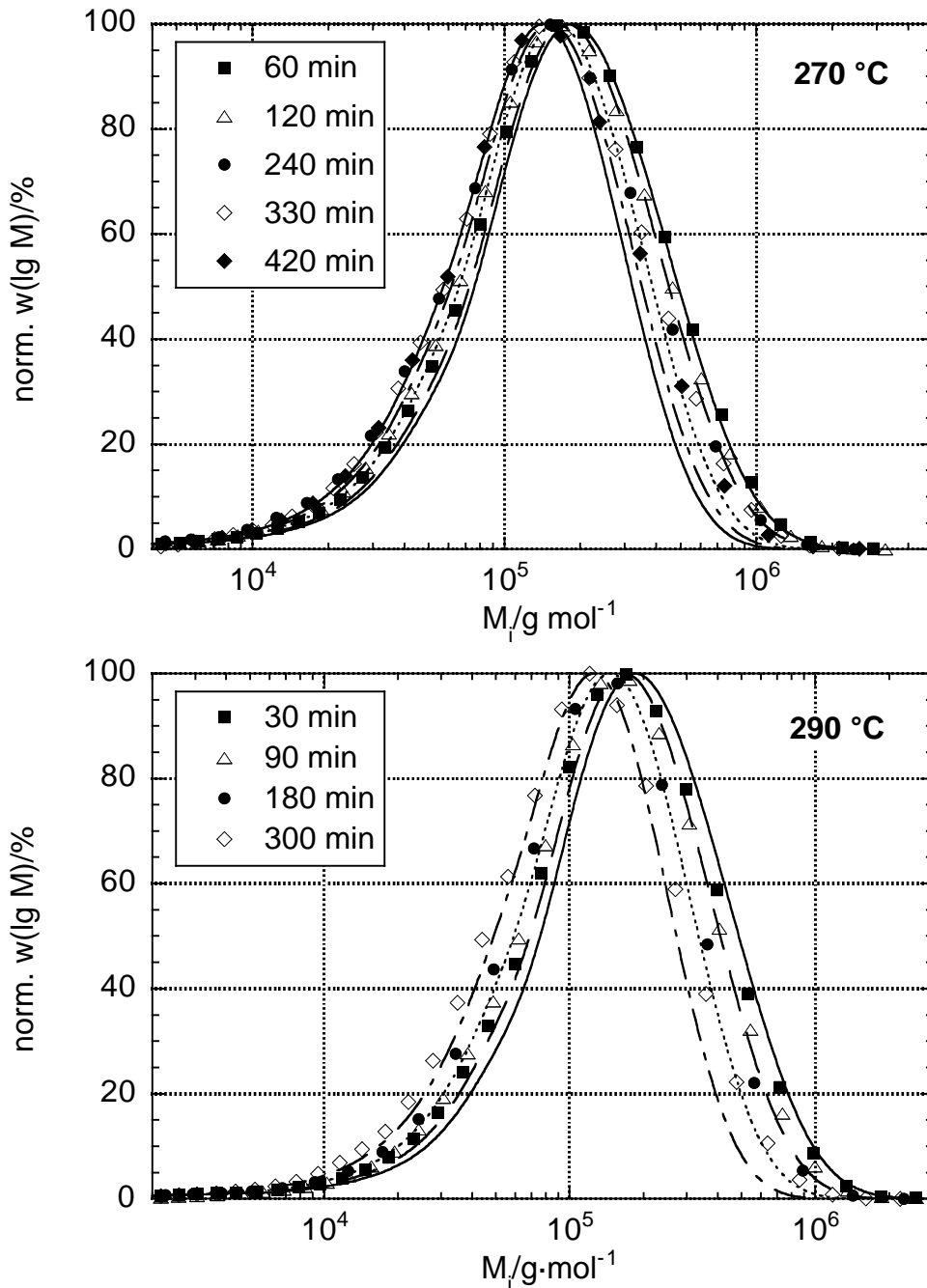


Abbildung 6.3: Gemessene (Punkte) und berechnete (Linien) Molmassenverteilungen von Polystyrol-Pyrolysaten bei 270 °C bzw. 290 °C

Abbildung 6.2 zeigt die Mittelwerte M_w und M_n der Verteilungen für alle gemessenen und berechneten Temperaturen unter 300 °C. Man erkennt eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten. Zusätzlich sind für zwei Temperaturen (270 und 290 °C) in Abbildung 6.3 die normierten Molmassenverteilungen $w(\lg M)$ (GPC-Verteilungen) dargestellt. Auch hier findet man eine

gute Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Daten. Während sich der höhermolekulare Ast der berechneten Verteilung mit fortschreitender Pyrolysezeit etwas stärker zu kürzeren Kettenlängen verschiebt, wird die Lage des Verteilungsmaximums und der niedermolekulare Ast sehr gut wiedergegeben.

6.2.1.3 Fehlerbetrachtung

Der schon im Abschnitt 5.1 beschriebene Fehler für den präexponentiellen Faktor der β -Spaltung ist aufgrund der Meßungenauigkeiten der ESR sehr groß (Faktor 10). Eine Kontrolle des Wertes mittels Simulation ist jedoch nicht möglich, da hier eine Ausgangskonzentration für die Radikale festgelegt werden muß. Ändert man die Ausgangskonzentration, wird man selbstverständlich auch den präexponentiellen Faktor $k_{tRadSci}^0$ anpassen müssen.

6.2.2 Teilmodell B: Statistischer Kettenbruch ab 300 °C

Wie schon in Abschnitt 5.2 diskutiert, leisten ab 300 °C eine Vielzahl von Reaktionen einen meßbaren Beitrag zum Reaktionsmechanismus: Es tritt ein zusätzlicher Startschritt auf, die Reaktionen unter 300 °C, Wasserstoff-Transfer und β -Spaltung, laufen weiterhin ab, hierzu kommen *backbiting*- und *unzipping*-Reaktionen zur Bildung der gasförmigen Produkte (Trimer und Monomer) und die Terminationsreaktionen.

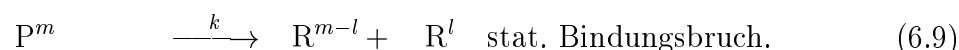
Einen deutlichen Beitrag zum Abfall der mittleren Molmassen, wie sie ab 300 °C beobachtet werden können (vgl. Abschnitt 4.3.3 auf Seite 48), leistet die zu untersuchende Reaktion des statistischen Bindungsbruches und die Folgereaktion Wasserstoff-Transfer – β -Spaltung. Um in diesem Teilmodell die Bildung gasförmiger Produkte und die Termination vernachlässigen zu können, dürfen die Simulationen nur bis zu dem Zeitpunkt durchgeführt werden, an dem die gemessenen Umsätze in gasförmige Produkte α_{gas} bei den jeweiligen Meßbedingungen 10 % erreichen.

6.2.2.1 Reaktionen in Teilmodell B

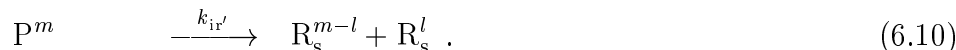
Zur Bestimmung einer Aktivierungsenergie für den statistischen Bindungsbruch wird das Teilmodell A erweitert. Die bisher berücksichtigten Reaktionen



werden durch die folgende Reaktion ergänzt



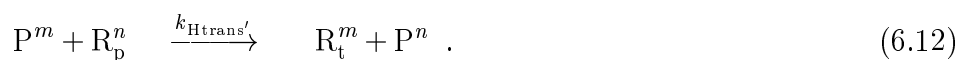
Im Fall eines statistischen Bindungsbruches an Kopf-Kopf-Verknüpfungen (*weak links*) mit einer scheinbaren Aktivierungsenergie von $225 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ wird der Geschwindigkeitskoeffizient $k_{ir'}$ zu jedem Zeitpunkt t nicht nur mit der Kettenlänge $(m - 1)$, sondern auch mit dem Verhältnis von *strong links* zu *weak links* $\omega(t)$ (vgl. Gleichung (6.4)) multipliziert. Die Gleichung (6.9) lautet dann:



Wird das Polymer in der Hauptkette statistisch gebrochen – die scheinbare Aktivierungsenergie für diese Reaktion wird mit $290 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ angenommen – lautet Gleichung (6.9):



Das neu entstandene primäre Radikal R_p reagiert sofort in einer Wasserstoff-Transferreaktion weiter:



Der Geschwindigkeitskoeffizient $k_{\text{Htrans}'}$ für den Wasserstoff-Transfer von einem primären Radikal R_p auf eine Polymerkette ist an den des Wasserstoff-Transfers von einem sekundären Radikal angelehnt. Der präexponentielle Faktor ist identisch, die Aktivierungsenergie von $k_{\text{Htrans}'}$ ist um $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erniedrigt, da die Reaktion vom unstabileren primären Radikal ausgeht (vgl. Tabelle 6.4). Wie schon in Teilmodell A, startet die Berechnung mit den aus der gemessenen Molmassenverteilung berechneten Verteilungen für das Polymer P und das tertiäre Radikal R_t .

6.2.2.2 Simulation der mittleren Molmassen

Die Berechnung der mittleren Molmassen der Reaktionen (6.7) und (6.8) sowie (6.10) bzw. (6.11) und (6.12) für Reaktionszeiten, bei denen der Umsatz zu gasförmigen Produkten kleiner 10 % ist, soll klären, ob die Temperaturabhängigkeit des statistischen Bindungsbruches besser durch eine scheinbare Aktivierungsenergie von 225 oder $290 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ wiedergegeben wird.

In Abbildung 6.4 sind die gemessenen und berechneten mittleren Molmassen M_w und M_n für den Fall des statistischen Kettenbruchs (Bruch an *strong links*) und des Bruchs der Kette an statistisch verteilten Schwachstellen (*weak links*) für verschiedene Temperaturen dargestellt. Da der betrachtete Temperaturbereich, in dem geeignete Meßdaten vorliegen ($308\text{--}330 \text{ }^\circ\text{C}$), sehr klein ist³, ist es aufgrund des sogenannten *kinetischen Kompensationseffektes* [84] mit beiden scheinbaren Aktivierungsenergien und „passenden“ präexponentiellen Faktoren möglich, die Änderung der mittleren Molmassen M_w und M_n zu beschreiben.

³Oberhalb $330 \text{ }^\circ\text{C}$ sind schon beim ersten Meßpunkt (nach 15 Minuten) mehr als 10 % der Probe in gasförmige Produkte übergegangen.

6 Modellierung des Polystyrol-Abbaus

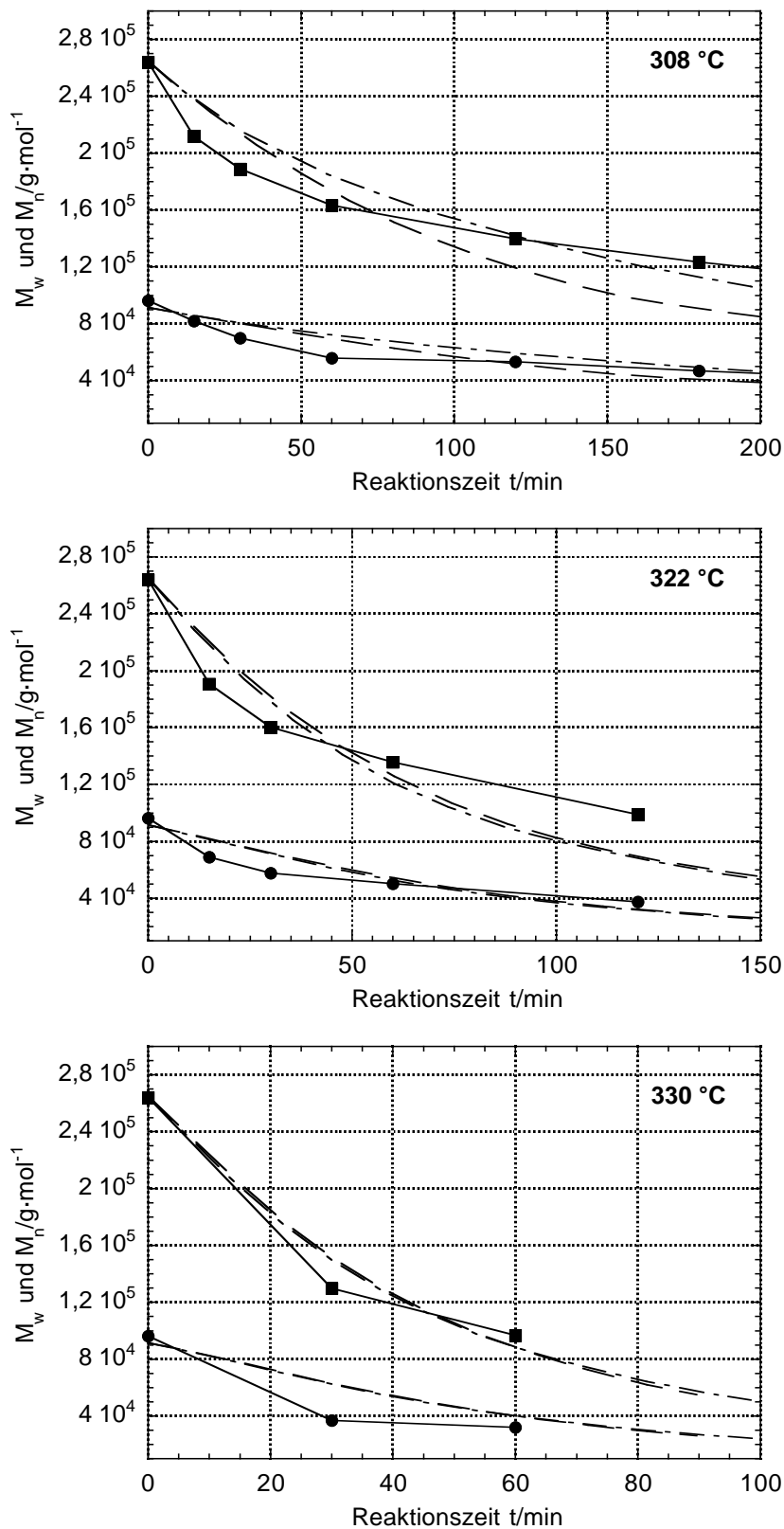


Abbildung 6.4: Änderung der mittleren Molmassen M_w (■) und M_n (●) als Funktion der Zeit: Simulation mit Parametern für die Fälle des Kettenbruchs an *weak links* (---) und *strong links* (-·-), kinetische Parameter s. Tabelle 6.4

Reaktionen		präexp. Faktor $k_0/\text{min}^{-1}\cdot(\text{mol}^{-1}\cdot\text{l})$	Multi- plikator	Aktivierungsenergie $E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kettenbruch an sog. <i>weak links</i>	$k_{ir'}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	$\omega(t) \cdot (m - 1)$ mit $\omega_0 = 500$	225
	k_{Htrans}	$6 \cdot 10^8$	$(m - 1)$	40
	$k_{tRadSci}$	$1,3 \cdot 10^{10}$	2	95,4
Kettenbruch an sog. <i>strong links</i>	k_{ir}	$2,1 \cdot 10^{16}$	$(m - 1)$	290
	k_{Htrans}'	$6 \cdot 10^8$	$(m - 1)$	35
	k_{Htrans}	$6 \cdot 10^8$	$(m - 1)$	40
	$k_{tRadSci}$	$1,3 \cdot 10^{10}$	2	95,4

Tabelle 6.4: Kinetische Parameter für die Berechnung der mittleren Molmassen und Molmassenverteilungen in Teilmodell B für zwei Fälle: Kettenbruch an sogenannten *weak links* bzw. *strong links*

Auffällig ist in Abbildung 6.4, daß sich die beiden Geschwindigkeitskoeffizienten k_{ir} und $k_{ir'}$ für den statistischen Bindungsbruch im Teilmodell B zwar sehr stark unterscheiden, die Abnahme der mittleren Molmassen davon aber nur sehr wenig beeinflußt wird. Der größere Beitrag zur Abnahme der mittleren Molmassen wird von der Folgereaktion H-Transfer – β -Spaltung geliefert. Dies läßt sich dadurch erklären, daß im Teilmodell B bei beiden Fällen in sehr großer Anzahl Radikale gebildet werden, die dann via H-Transfer weiterreagieren können. Diese hohen Radikalkonzentrationen werden jedoch im Experiment nicht gefunden (vgl. Abschnitt 4.4.2). Es ist somit davon auszugehen, daß die Radikalkonzentration schon mit der einsetzenden Bildung gasförmiger Produkte durch die Verdampfung kurzkettiger Radikale dezimiert wird. Damit wird der Anteil der Folgereaktion H-Transfer – β -Spaltung an der Abnahme der mittleren Molmassen kleiner, der des statistischen Bindungsbruches wird hingegen größer. Dies deutet darauf hin, daß der tatsächliche präexponentielle Faktor der Reaktion (6.9) k_{ir}^0 bzw. $k_{ir'}^0$ größer ist als in Tabelle 6.4 angegeben. Um den Verlauf in Abbildung 6.4 mit einer scheinbaren Aktivierungsenergie von $290 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ anpassen zu können, ist ein präexponentieller Faktor von mehr als 10^{16} min^{-1} nötig, der für eine Reaktion von Polymeren in der Flüssigphase zu hoch ist [19, 34] (vgl. Tabelle 6.4). Der präexponentielle Faktor der Arrheniusparameter für eine scheinbare Aktivierungsenergie von $225 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegt jedoch – bei dem angenommenen Verhältnis von einer Schwachstellen auf 500 Kettenglieder – bei 10^{13} min^{-1} , in einem Bereich, der für eine bindungsspaltende Reaktion angegeben wird [34]. Dies deutet darauf hin, daß die scheinbare Aktivierungsenergie der kettenspaltenden Reaktion eher bei $225 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ als bei $290 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zu suchen ist.

Ein weiteres Indiz für das frühzeitige Einsetzen der Verdampfung kurzkettiger Radikale ist darin zu sehen, daß keiner der beiden Fälle den charakteristischen „Knick“ in den Meßdaten beschreiben kann, wie er auf Seite 50 in Abbildung 4.13

zu sehen ist. Diese bei unterschiedlichen Temperaturen und zu verschiedenen Reaktionszeiten einsetzende starke Verlangsamung der Reaktion – es finden weniger statistische Bindungsbrüche statt – läßt sich durch die Verdampfung der Radikale erklären. Wird der Abfall der mittleren Molmasse flacher, nimmt die Radikalkonzentration ab.

6.3 Das Gesamtmodell

Basierend auf den Ergebnissen der Teilmodelle A und B wird im Gesamtmodell ein kompletter Reaktionsmechanismus zusammengestellt, mit dem der Abbau des Polystyrols hinsichtlich der Änderung der Molmassenverteilungen, der Bildung gasförmiger Produkte und der Produktverläufe der Hauptprodukte beschrieben werden kann. Ziel ist es, den Polystyrol-Abbau sowohl bei dynamischer als auch bei isothermer Temperaturführung mit einem Modell aus Einzelreaktionen und kinetischen Parametern zu beschreiben.

Teilmodell B wird für das Gesamtmodell ergänzt durch die verschiedenen Reaktionen zur Bildung gasförmiger Produkte und die Terminationsreaktionen erster Ordnung. Einige Geschwindigkeitskoeffizienten der Einzelreaktionen können aus den Experimenten dieser Arbeit gewonnen werden. Weitere Koeffizienten müssen der Literatur entnommen und im Gesamtmodell geprüft werden.

Der Mechanismus beschränkt sich auf die Darstellung der Hauptreaktionskanäle. Die Bildung von Nebenprodukten, z. B. α -Methyl-Styrol oder 1,3-Diphenylpropan, die in der Darstellung des Mechanismus in den Abbildungen 2.1 und 2.4 beschrieben sind, wird nicht aufgenommen.

6.3.1 Zusammenstellung der Reaktionen

Die Auswahl der Reaktionen zur Beschreibung der Polystyrol-Pyrolyse wird unter den schon in Kapitel 2.1 ab Seite 3 erstmals diskutierten Initiierungs-, Kettenfortpflanzungs- und Terminationsreaktionen getroffen. Der Gesamtmechanismus ist zur besseren Übersicht in Tabelle 6.5 zusammengestellt. Im Einzelnen sind folgende Reaktionen ausgewählt:

6.3.1.1 Initiierungsreaktionen

Von den in Abbildung 2.1 dargestellten Startschritten werden folgende Reaktionen zur Modellierung verwendet.

- *Bruch an statistisch verteilten Schwachstellen*
Die Reaktion wird mit einer scheinbaren Aktivierungsenergie von $225 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mit einem Verhältnis von zwei Schwachstellen auf 1000 Kettengliedern ($\omega_0 = 500$) modelliert (vgl. die Abschnitte 2.2.1 und 6.2.2.2).

- *Bruch von thermisch labilen Kettengliedern*

Wie schon in Abschnitt 6.2.1 beschrieben, wird die Bildung der reaktiven Radikale und der H-Transfer zur Bildung von tertiären Radikalen dadurch berücksichtigt, daß die Modellierung mit jeweils einer Ausgangsverteilung von Polymer und tertiären Radikalen gestartet wird.

Die Endinitiierung spielt, genauso wie der statistische Bindungsbruch der Polymerkette, nur eine untergeordnete Rolle und wird daher im Gesamtmodell nicht berücksichtigt (vgl. die Diskussion in Abschnitt 5.2.1 und Abschnitt 6.2.2).

6.3.1.2 Kettenfortpflanzungs-Reaktionen

Alle vier in Abbildung 2.3 beschriebenen Reaktionen werden im Gesamtmodell verwendet:

- *intermolekularer Wasserstoff-Transfer*

Diese Reaktion wird mit kinetischen Parametern aus der Literatur [34] beschrieben, die im Gesamtmodell überprüft werden müssen.

- *β -Spaltung von tertiären Radikalen*

Die kinetischen Parameter dieser Reaktion werden in den Abschnitten 5.1.4 und 6.2.1 aus Meßdaten abgeleitet und im Teilmodell überprüft. Die Parameter (scheinbare Aktivierungsenergie von $95,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, präexponentieller Faktor $1,3\cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$) werden sowohl für die β -Spaltung der tertiären Radikale mit statistisch verteilter Radikalposition R_t als auch für die endständigen tertiären Radikale R_{te} verwendet.

- *Depolymerisation (Monomerabspaltung), sog. unzipping*

Für die Depolymerisation werden in der Literatur (vgl. Tabelle 2.2) scheinbare Aktivierungsenergien zwischen 86 und $120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ genannt. Da die Monomer-Abspaltung ähnlich der Trimer-Abspaltung verläuft, jedoch vom weniger stabilen sekundären Radikal R_s ausgeht, wird eine Aktivierungsenergie unter $95,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gewählt [67].

- *intramolekularer Wasserstoff-Transfer, sog. backbiting*

Die scheinbaren Aktivierungsenergien des intramolekularen und des intermolekularen Wasserstoff-Transfers unterscheiden sich nicht. Das Verhältnis der präexponentiellen Faktoren der Depolymerisation und des *backbiting* ist durch das aus TG/GC-Experimenten bestimmte Monomer/Trimer-Verhältnis errechnet worden. Bei gegebenen scheinbaren Aktivierungsenergien von $86 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Depolymerisation bzw. $39,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für den intramolekularen Wasserstoff-Transfer wird $k_M^0/k_b^0 = 3,1 \cdot 10^{-5}$ gesetzt [85].

6.3.1.3 Terminationsreaktionen erster Ordnung

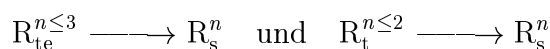
Von den im Abschnitt 2.1.3 diskutierten Reaktionen wird nur die *Verdampfung kurzkettiger Radikale* zur Modellierung verwendet. Die Berechnung der Verdampfungsgeschwindigkeit erfolgt nach [85] analog der Verdampfung der gesättigten Verbindungen bis zur Kettenlänge sieben. Für die gerätespezifische Größe zur Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit (c_0) wird ein Wert von $1\,937\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ verwendet [67]. Dieser Wert wurde auf einer zur hier verwendeten Waage sehr ähnlichen Anordnung (TG/GC-Kopplung bei gleichem Spülgasstrom) ermittelt.

Um die Wahrscheinlichkeit der Verdampfung abschätzen zu können, wird kurz auf die Reaktionszeiten der beiden Konkurrenzreaktionen intermolekularer Wasserstoff-Transfer und Verdampfung eingegangen. Für den intermolekularen Wasserstoff-Transfer wird in der Literatur ein Wert von $40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die scheinbare Aktivierungsenergie und von $6 \cdot 10^8\text{ min}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}$ für den präexponentiellen Faktor gefunden [34]. Bei 340 °C Reaktionstemperatur beträgt k_{Htrans} also $2,34 \cdot 10^5\text{ min}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}$. Als Reaktionspartner stehen alle tertiären Wasserstoff-Atome zur Verfügung. Ihre Konzentration kann mit dem Produkt aus mittlerer Kettenlänge $\overline{\text{DP}}_n$ und Konzentration der Polymerketten abgeschätzt werden. Dieses ist über den betrachteten Reaktionszeitraum mit $8\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ in etwa konstant und fällt erst gegen Ende der Reaktion steil ab. Damit gilt $k_{\text{Htrans}} \cdot [\text{tert. H-Atome}] = 1,87 \cdot 10^6\text{ min}^{-1}$. Die Reaktionszeit t_{Htrans} beträgt damit etwa $5,35 \cdot 10^{-7}\text{ min}$.

Die Verdampfung eines Styrolradikals kann aus Gleichung (6.6) berechnet werden und beträgt bei 340 °C etwa $2,96 \cdot 10^5\text{ min}^{-1}$. Damit liegt die Reaktionszeit $t_{\text{verd, Styrolrad.}}$ bei etwa $3,38 \cdot 10^{-6}\text{ min}$ und ist nur um den Faktor 10 langsamer als die des Wasserstoff-Transfers.

6.3.1.4 Zusätzliche Reaktionen

Beim Zusammenstellen des Mechanismus werden zwei weitere, rein formale Reaktionen nötig, die kettenlängenabhängig die Überführung von tertiären in sekundäre Radikale beschreibt:



Ein tertiäres, endständiges Radikal R_{te} mit einer Kettenlänge von drei kann kein Trimer abspalten, ein tertiäres Radikal der Kettenlänge zwei keine β -Spaltung ausführen.

Reaktion				Multipli- kator	Geschw.- Koeffizient k
statistischer Bindungsbruch an Schwachstellen	P^m	\longrightarrow	$R_s^{m-l} + R_s^l$	$\omega(t) \cdot$ $(m-1)$	$k_{ir'}$
intermolekularer H-Transfer	$P^m + R_s^n$	\longrightarrow	$R_t^m + P^n$	$(m-1)$	k_{Htrans}
intramolekularer H-Transfer	R_s^m	\longrightarrow	R_{te}^m	1	k_b
Depoly- merisation	R_s^m	\longrightarrow	$R_s^{m-1} + \text{Monomer}_{fl.}$	1	k_M
β -Spaltung	R_s^m	\longrightarrow	$R_s^{m-l} + P^l$	2	$k_{tRadSci}$
Trimerbildung durch β -Spaltung	R_{te}^m	\longrightarrow	$R_s^{m-3} + \text{Trimer}_{fl.}$	1	k_{Tri}
Verdampfung von Oligomeren	$\text{Monomer}_{fl.}$	\longrightarrow	$\text{Monomer}_{gasf.}$		$k_{verd,1}$
	$\text{Trimer}_{fl.}$	\longrightarrow	$\text{Trimer}_{gasf.}$		$k_{verd,3}$
	P^1	\longrightarrow	$\text{Monomer}_{gasf.}$		$k_{verd,1}$
	P^2	\longrightarrow	$\text{Dimer}_{gasf.}$		$k_{verd,2}$
	P^3	\longrightarrow	$\text{Trimer}_{gasf.}$		$k_{verd,3}$
	usw. (bis $DP \leq 7$)				
Verdampfung sekundärer Radikale	R_s^1	\longrightarrow	$\text{Monomer}_{gasf.}$		$k_{verd,1}$
	R_s^2	\longrightarrow	$\text{Dimer}_{gasf.}$		$k_{verd,2}$
	R_s^3	\longrightarrow	$\text{Trimer}_{gasf.}$		$k_{verd,3}$
	usw. (bis $DP \leq 7$)				
Verdampfung tertiärer Radikale	R_t^3	\longrightarrow	$\text{Trimer}_{gasf.}$		$k_{verd,3}$
	R_t^4	\longrightarrow	$\text{Tetramer}_{gasf.}$		$k_{verd,4}$
	usw. (bis $DP \leq 7$)				
Verdampfung tertiärer Radikale	R_{te}^4	\longrightarrow	$\text{Tetramer}_{gasf.}$		$k_{verd,4}$
	R_{te}^5	\longrightarrow	$\text{Pentamer}_{gasf.}$		$k_{verd,5}$
	usw. (bis $DP \leq 7$)				

Tabelle 6.5: Übersicht über die Reaktionen und Geschwindigkeitskoeffizienten des Reaktionsmechanismus der Polystyrol-Pyrolyse

6.3.2 Ergebnisse aus der Simulation: Parametersatz 1

Nach der Zusammenstellung der Reaktionen wird mit dem ersten Parametersatz (vgl. Tabelle 6.6) der Verlauf der Polystyrol-Pyrolyse berechnet. Der Geschwindigkeitskoeffizient für den Bindungsbruch an Schwachstellen ($k_{ir'}$) ist aus Teilmodell B übernommen, wobei der präexponentielle Faktor wird jedoch etwas größer gewählt, wie schon in Abschnitt 6.2.2.2 diskutiert. Die Werte für den intermolekularen Wasserstoff-Transfer (k_{Htrans}) und die β -Spaltungen ($k_{tRadSci}$, k_{Tri}) wurden schon in den Teilmodellen A und B verwendet. Für die Monomerabspaltung werden Literaturwerte verwendet, der präexponentielle Faktor für den intramolekularen Wasserstoff-Transfer wird über die Produktverteilung von Monomer und Trimer abgeschätzt (vgl. Diskussion auf S. 91).

Koeffizient	Multiplikator	$k_0/\text{min}^{-1}(\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{l})$	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$k_{ir'}$	$\omega(t) \cdot (m - 1)$	$6 \cdot 10^{15}$	225
k_{Htrans}	$(m - 1)$	$6 \cdot 10^8$	40
k_b		$1,86 \cdot 10^{10}$	39,5
k_M		$6 \cdot 10^{14}$	86
$k_{tRadSci}$	2	$1,3 \cdot 10^{10}$	95,4
k_{Tri}		$1,3 \cdot 10^{10}$	95,4
$k_{verd,r}$	$c_0 = 1937 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$	Verdampfungsmodell von [85]	

Tabelle 6.6: Gesamtmodell – Parametersatz 1

6.3.2.1 Dynamische Temperaturführung

Die Berechnung der dynamischen Messungen auf der Thermowaage gelingt mit Parametersatz 1 gut. Abbildung 6.5 zeigt, daß die Bildung gasförmiger Produkte in Abhängigkeit der Temperatur für Heizraten zwischen 2 und 20 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ sehr gut wiedergegeben wird. Für eine Heizrate von 5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ liegen zusätzlich Meßwerte zu den mittleren Molmassen M_w und M_n vor. Die Simulation beschreibt die Abnahme der Mittelwerte grob. Die berechnete Kurve ist zu steil, die Abnahme der mittleren Molmassen beginnt bei zu hohen Temperaturen (ab 310 °C), während bei den Messungen ein Abnahme der Mittelwerte bereits ab 275 °C zu beobachten ist.

6.3.2.2 Isotherme Temperaturführung

Der Vergleich von gemessenen und mit Parametersatz 1 berechneten Werten für isotherme Versuche (vgl. Abbildung 6.6) zeigt im Gegensatz zu den dynamischen Messungen eine schlechtere Übereinstimmung. Selbst unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Temperaturmessung auf der Thermowaage bei isothermen Messungen verhältnismäßig ungenau ist – Temperaturabweichungen von bis zu 3 K sind möglich – sind die Abweichungen zwischen Meßwerten und Rechnung sehr groß. Der zeitliche Verlauf der Bildung gasförmiger Produkte wird aber dennoch richtig beschrieben, mit zunehmender Temperatur werden die Kurven immer steiler.

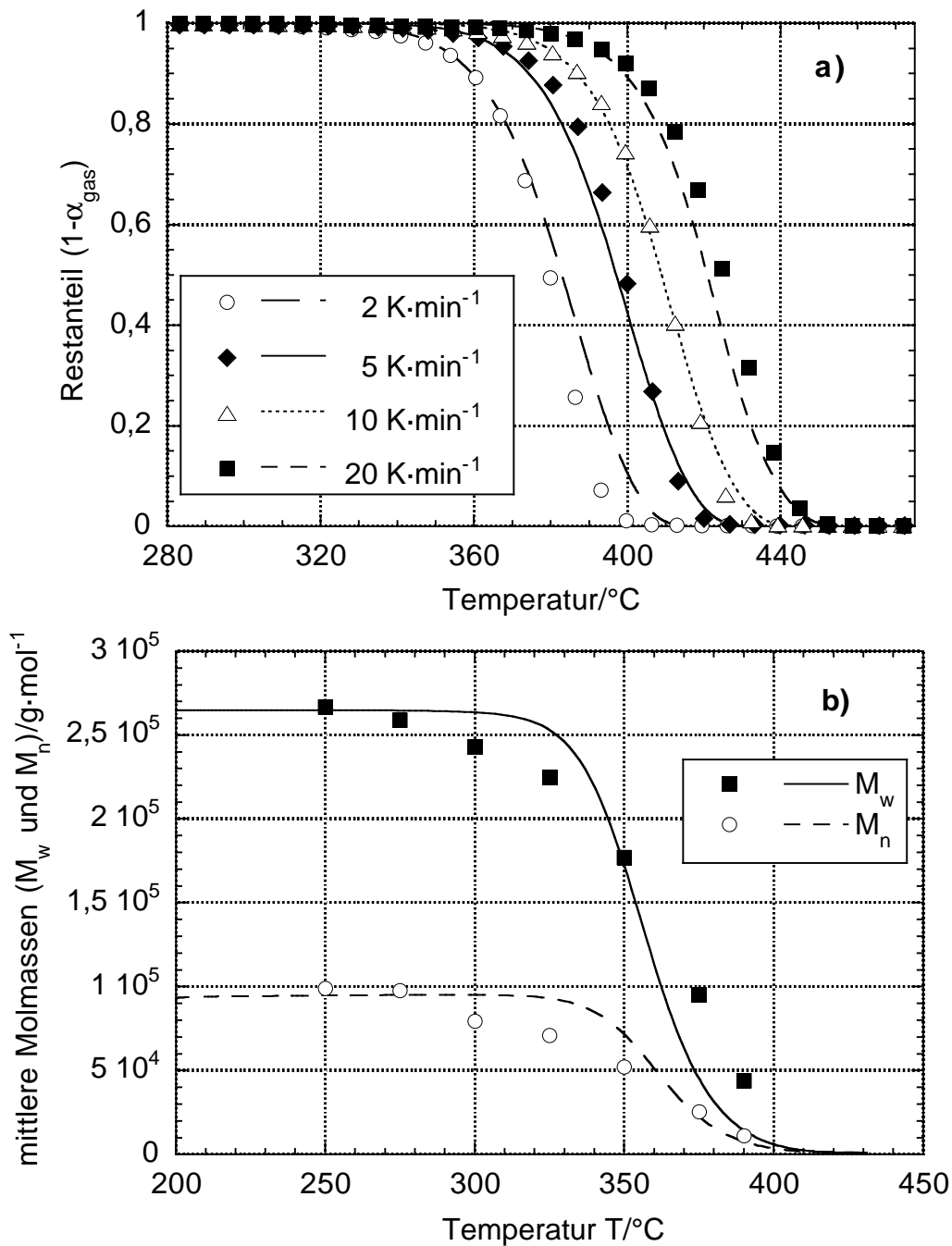


Abbildung 6.5: Gemessene (Symbole) und mit Parametersatz 1 berechnete Daten (Linien) bei dynamischer Temperaturführung:
a) Restanteil $(1 - \alpha_{\text{gas}})$ für verschiedene Heizraten; b) mittlere Molmassen M_w und M_n bei $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

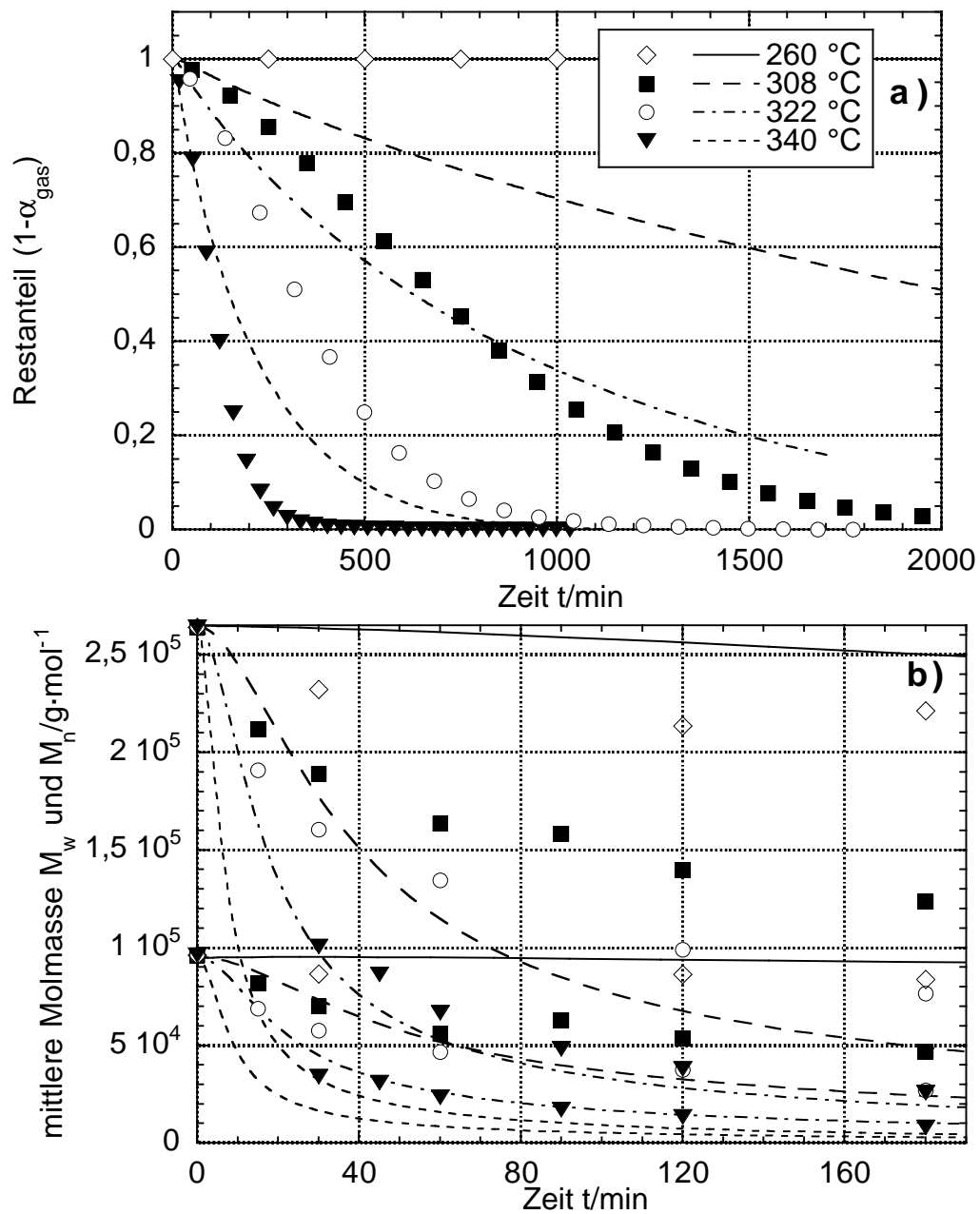


Abbildung 6.6: Gemessene (Symbole) und mit Parametersatz 1 berechnete Daten (Linien) bei isothermer Temperaturführung:
a) Restanteil ($1 - \alpha_{\text{gas}}$) für verschiedene Temperaturen; b) mittlere Molmassen M_w und M_n für verschiedene Temperaturen

Obwohl die Bildung gasförmiger Produkte durch die Berechnung zu langsam bestimmt wird, zeigt Abbildung 6.6 b), daß für die verschiedenen Temperaturen eine zu schnelle Abnahme der mittleren Molmassen M_w und M_n berechnet wird. Dabei ist anzumerken, daß die Meßdaten für die Bildung gasförmiger Produkte und die mittleren Molmassen der Pyrolysate aus verschiedenen Pyrolyseapparaturen (Thermowaage und isotherm betriebener Kreislaufreaktor) stammen. Es kann angenommen werden, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit im Kreislaufreaktor durch die gute Durchmischung der Gasphase mit einer Turbine trotz einer geringeren Spülgasgeschwindigkeit größer ist als in der Thermowaage. Daher muß untersucht werden, welchen Einfluß die Gerätekonstante auf die Abnahme der mittleren Molmassen hat.

Mit Parametersatz 1 ist eine gute Basis zur Bestimmung der kinetischen Parameter gelegt, die die Polystyrol-Pyrolyse für dynamisch und isotherme Temperaturführung beschreiben sollen. Im weiteren soll nun durch eine Anpassung der Parameter eine bessere Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Daten bei isothermer Temperaturführung erreicht werden.

6.3.3 Anpassung der kinetischen Parameter: Parametersatz 2

Aufbauend auf Parametersatz 1 sollen die kinetischen Parameter der Polystyrol-Pyrolyse für dynamische und isotherme Temperaturführung optimiert werden. Für eine gelungene Optimierung ist die Auswahl der zu verändernden bzw. anzupassenden Parameter entscheidend. Der bisherige Aufbau der Modellierung auf der Basis von kinetischen Parametern von Einzelreaktionen legt es nahe, auf eine Variation der scheinbaren Aktivierungsenergien zu verzichten, da sie in der Literatur vergleichsweise gut untersucht sind und im betrachteten Temperaturbereich keine großen Veränderungen bewirken. Daher gilt es, die präexponentiellen Faktoren zu verändern, um eine bessere Beschreibung des Polystyrol-Abbaus zu erhalten. Es wird nun kurz darauf eingegangen, bei welchen Parametern das System besonders stark auf Änderungen reagiert.

6.3.3.1 Die Radikalkonzentrationen – Sensitivität der Einflußgrößen

Zur Validierung des Reaktionsmodells eignet sich der Vergleich mit den Meßdaten zur Bildung gasförmiger Produkte (pseudoisotherme und dynamische Messungen auf der Thermowaage) und den Mittelwerten der Molmassen der Pyrolysate (isotherme Messungen im Kreislaufreaktor und dynamische Messungen auf der Thermowaage). Die Depolymerisation ist die Hauptreaktion zur Bildung gasförmiger Produkte. Ihre Geschwindigkeit wird durch die Konzentration der sekundären Radikale bestimmt. So ist im Vergleich mit Meßdaten aus isothermen Thermogravimetrie-Messungen die Sensitivität der Geschwindigkeitskoeffizienten der Konkurrenzreaktionen zur Depolymerisation (inter- und intramolekularer Wasserstoff-Transfer) sowie der Initiierungs- und Terminationsreaktionen gut zu beobachten. Abbildung 6.7 zeigt den schematischen Aufbau des Reaktionsmodells: die Bildung von sekundären

Radikalen R_s durch Spaltung von Schwachstellen (Geschwindigkeitskoeffizient $k_{ir'}$), die drei Konkurrenzreaktionen *unzipping* (k_M), *backbiting* (k_b) und intramolekularer Wasserstoff-Transfer (k_{Htrans}) sowie die Terminationsreaktionen (Verdampfung von tertiären und sekundären Radikalen (R_t , R_{te} und R_s)).

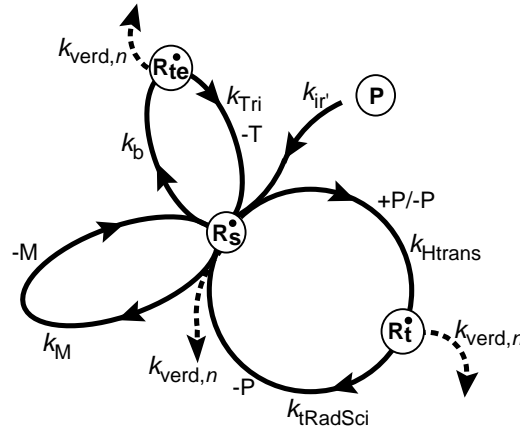


Abbildung 6.7: Schematische Darstellung der Konkurrenzreaktionen des Kettenträgers R_s

Auf der Basis des in Abbildung 6.7 dargestellten Schemas wird der Einfluß der Geschwindigkeitskoeffizienten auf die Radikalkonzentrationen betrachtet:

- Der Geschwindigkeitskoeffizient des Startschrittes:
Die Geschwindigkeit des Startschrittes – in Kombination mit den Terminationsreaktionen – bestimmt die Gesamtradikalkonzentration im Reaktionsraum. Ist das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Konkurrenzreaktionen des sekundären Radikals R_s ermittelt, kann im Gesamtmodell der präexponentielle Faktor des Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{ir'}$ durch eine Parameteroptimierung angepaßt werden.
- Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der *unzipping*-Reaktion und des intramolekularen Wasserstoff-Transfers (*backbiting*):
Dieses Verhältnis ist durch die Ausbeuten der beiden Hauptprodukte Styrolmonomer und -trimer bestimmt.
- Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten des intermolekularen und intramolekularen Wasserstoff-Transfers:
Im Gegensatz zu b) ist das Verhältnis von intra- zu intermolekularem Wasserstoff-Transfer (k_b/k_{Htrans}) nicht direkt meßbar. Bei den mit Parametersatz 1 berechneten Daten fällt auf, daß die Abnahme der mittleren Molmassen bei 260 °C als zu langsam, im Temperaturbereich über 300 °C jedoch als viel zu schnell berechnet wird (vgl. Abbildung 6.6 b) auf Seite 96). Zudem ist die Konzentration der tertiären endständigen Radikale R_{te} wesentlich höher als die der tertiären Radikale R_t . Dies ist in Abbildung 6.8 für die mit Parametersatz 1 berechnete Bildung der tertiären Radikale am Beispiel einer isothermen Temperaturführung bei 308 °C gezeigt.

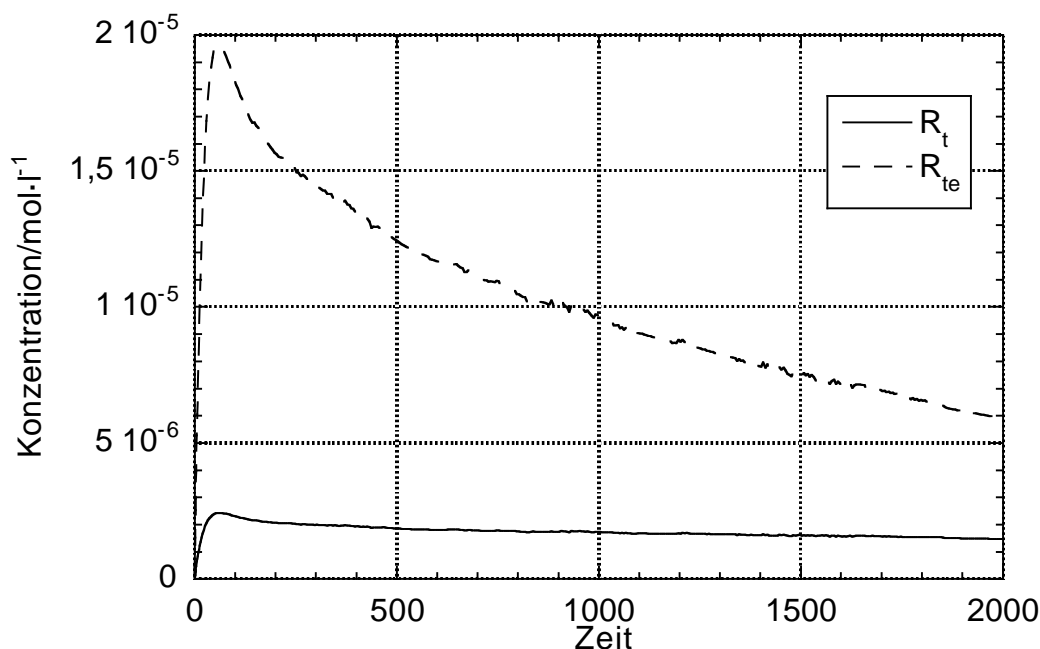


Abbildung 6.8: Verlauf der Radikalkonzentration der tertiären Radikale R_t und R_{te} mit der Zeit, berechnet für Parametersatz 1, isotherme Temperaturführung 308 °C

Wählt man k_{Htrans}^0 so groß, daß die Konzentration der tertiären endständigen Radikale deutlich kleiner ist als die der tertiären Radikale in der Kette [R_{te}] < [R_t], wird die Polymerkette sehr schnell in viele kleine Bruchstücke gespalten. Die Depolymerisation ist Hauptbildungsreaktion gasförmiger Produkte. Ihre Reaktionsgeschwindigkeit ist relativ zum intramolekularen Wasserstoff-Transfer festgelegt und wird aufgrund der geringen Konzentration sekundärer Radikale zu langsam. Wie bei einem sehr hohen Anteil statistischer Bindungsbrüche zu erwarten, werden in den experimentell gefundenen gasförmigen Produkten die Nebenprodukte (Toluol, α -Methylstyrol, 1,3-Diphenylpropan) nur in sehr geringer Konzentration nachgewiesen. Zudem zeigt die Auftragung der normierten mittleren Kettenlänge ($\overline{DP}_{n,t}/\overline{DP}_{n,0}$) gegen den Umsatz in gasförmige Produkte α_{gas} (vgl. Abbildung 5.3 auf Seite 70), daß der statistische Bindungsbruch zwar einen deutlichen Anteil hat, die Meßergebnisse aber deutlich vom Grenzfall $\bar{\varepsilon} = 0$ abweichen. Die Betrachtung zur Ableitung der mittleren kinetischen Kettenlänge $\bar{\varepsilon}$ wird jedoch dadurch erschwert, daß die Terminationsreaktion (Verdampfung) nicht nur mit dem Kettenträger R_s abläuft, sondern auch mit den in höheren Konzentrationen vorliegenden tertiären Radikalen R_{te} und R_t . Dies führt zur Diskussion der Verdampfung in Abschnitt d).

Da die Radikalkonzentration der tertiären Radikale kleiner eingeschätzt werden muß als die der tertiären endständigen Radikale und damit auch deutlich kleiner als die Gesamtradikalkonzentration $[R]$, muß der präexponenti-

elle Faktor des Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{t\text{RadSci}}^0$, der aus der Gleichung $k_{t\text{RadSci}}^0 = k_{\text{exp}}/2[\text{R}]$ (vgl. Diskussion in Abschnitt 5.1.3) abgeleitet worden ist, leicht korrigiert werden. Hierfür wird anstelle von $[\text{R}]$ die Konzentration der tertiären Radikale $[\text{R}_t]$ eingesetzt, die sich bei Temperaturen von unter 300°C bildet, also unter Vernachlässigung von Initiierungs- und Terminationsreaktionen. Dies ist möglich, da die scheinbare Aktivierungsenergien des intra- und intermolekularen Wasserstoff-Transfers und auch der beiden β -Spaltungsreaktionen der tertiären Radikale gleich sind.

- d) Die Geschwindigkeit der Verdampfung der gasförmigen Produkte (auch der kurzkettigen Radikale) ist vom Siedepunkt des Produktes, der gerätespezifischen Konstante c_0 und der Temperatur im Reaktor abhängig. Die gerätespezifische Konstante kann jedoch experimentell durch Anpassung von Gleichung (6.6) bestimmt werden, bedingt durch die logarithmische Auftragung jedoch nur mit einem recht großen Fehler. Daher wird untersucht, welchen Einfluß die Änderung der Gerätekonstante auf die Verdampfungsgeschwindigkeit und damit die Produktbildung und die Radikalkonzentration hat.

Abbildung 6.9 zeigt die Auswirkung einer Variation der zu messenden Gerätekonstante c_0 für die im Parametersatz 1 zusammengestellten kinetischen Parameter. Im Fall von dynamischer Temperaturführung (z. B. bei $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) sind die berechnete Radikalkonzentration und das Massenverhältnis von gebildetem gasförmigem Monomer und Trimer als Funktion der Pyrolysetemperatur dargestellt. Mit größer werdender Gerätekonstante ist eine merkliche Abnahme der maximalen Radikalkonzentration und die Verschiebung des Maximums zu höheren Temperaturen zu beobachten. Es wird mehr Monomer gebildet und die Reaktion verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Die Berechnungen für eine isotherme Temperaturführung bei 308°C zeigen den Anteil des noch auf dem Probenpfännchen verbliebenen Pyrolysats (Restanteil $1-\alpha_{\text{gas}}$) als Funktion der Zeit. Durch eine größere Gerätekonstante wird auch hier der Abbau in gasförmige Produkte langsamer.

Die Gerätekonstante für die Verdampfung auf der Thermogravimetrie-Massenspektrometrie-Anlage ist daher wie in [67] beschrieben ermittelt worden. Sie beträgt etwa $887\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$. Die gerätespezifische Konstante c_0 kann für die zur Pyrolyse im Kreislaufreaktor verwendeten Anordnung nicht gemessen werden. Daher wird c_0 für den Kreislaufreaktor im Verlauf der Parameteroptimierung abgeschätzt.

In einem ersten Schritt ist das Verhältnis der beiden Wasserstoff-Transferreaktionen und damit das Verhältnis der Konzentrationen der beiden tertiären Radikale zueinander zu bestimmen. Die Schwierigkeit besteht darin, daß gerade die Verdampfung für den Kreislaufreaktor, in dem die Proben zur Untersuchung der Molmassenänderungen pyrolysiert worden sind, nicht genau untersucht werden kann. Wählt man die Gerätekonstante der Verdampfung sehr groß, ist es möglich, einen starken Abfall der Radikalkonzentration zu erhalten, der zum gewünschten Ergebnis führt.

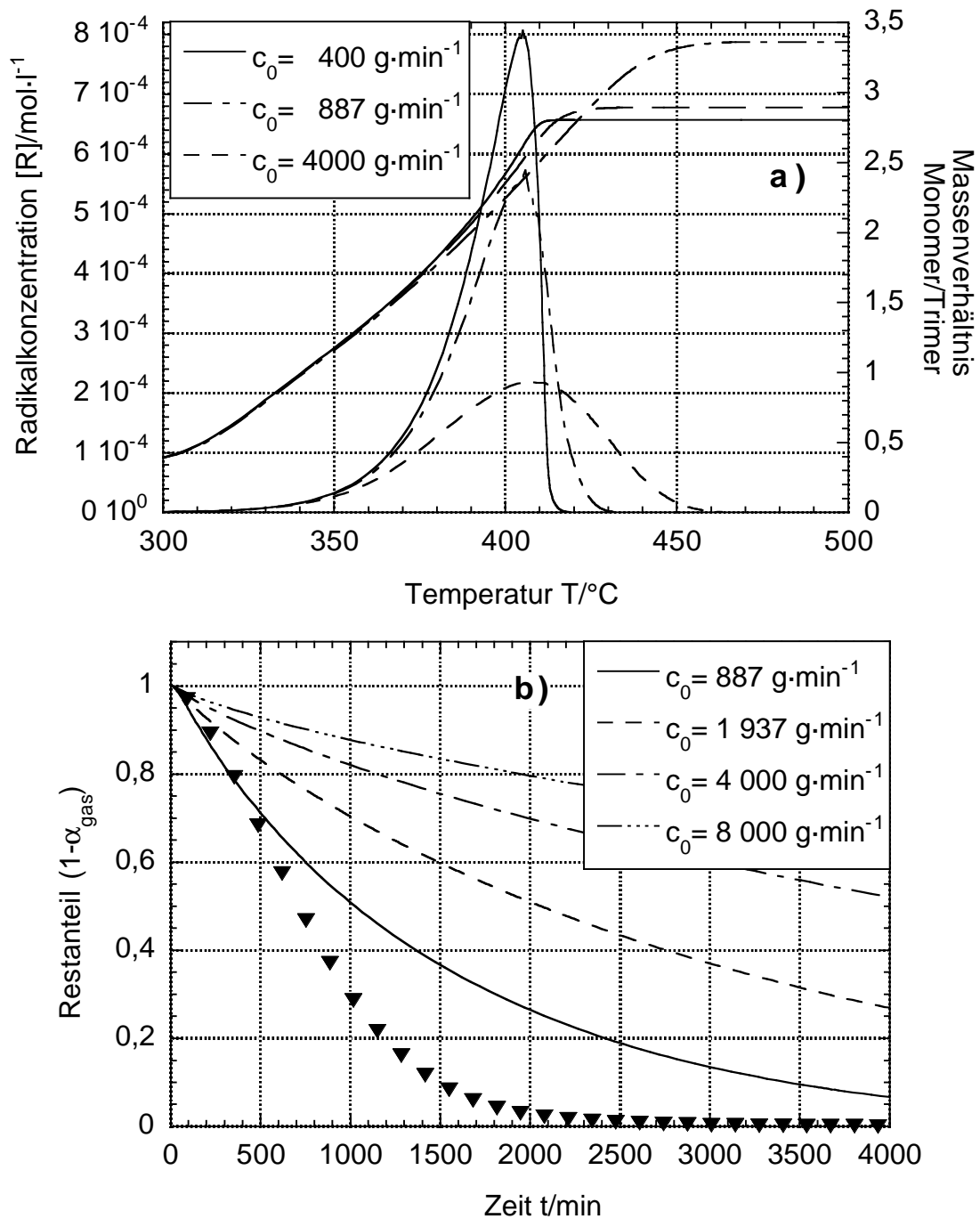


Abbildung 6.9: Einfluß der Gerätekonstante der Verdampfung auf den Gesamtmechanismus (Berechnung mit Parametersatz 1), a) dynamische Temperaturführung mit $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$: Radikalkonzentration und Massenverhältnis Monomer/Trimer als Funktion der Temperatur und b) isotherme Temperaturführung bei 308°C : Restanteil $(1-\alpha_{\text{gas}})$ als Funktion der Zeit, \blacktriangledown Meßwerte zum Vergleich

Dadurch werden die Reaktionen der Bildung gasförmiger Produkte im Reaktor aber als viel zu langsam berechnet.

Sind die beiden präexponentiellen Faktoren hinreichend gut vorgewählt und ist die Korrektur der präexponentiellen Faktoren der β -Spaltungsreaktionen vorgenommen, kann eine Parameterschätzung angewendet werden.

6.3.3.2 PREDICI-Parameterschätzung

Zur Bestimmung der präexponentiellen Faktoren der weiteren Reaktionen wird eine Parameterschätzung mit PREDICI durchgeführt. Da das Programm die Optimierung nur über mehrere isotherme Messungen bzw. eine dynamische Messung zulässt, werden die Daten aus vier isothermen Messungen im Kreislaufreaktor (280, 308, 322 und 340 °C) für die Parameterschätzung ausgewählt. In zwei Schritten werden nun iterativ zuerst die Bildung gasförmiger Produkte auf der Thermowaage mit c_0^{TG} und dann die Änderung der mittleren Molmassen der Pyrolysate aus dem Kreislaufreaktor mit einem höheren, jedoch ebenfalls zu ermittelnden c_0^{KLR} bestimmt.

Anzupassen sind die präexponentiellen Faktoren für den statistischen Bindungsbruch an Schwachstellen ($k_{\text{ir}'}^0$), den intermolekularen Wasserstoff-Transfer (k_{Htrans}^0), die Depolymerisation (*unzipping*, k_{M}^0) und den davon abhängigen intramolekularen Wasserstoff-Transfer (*backbiting*, k_{b}^0). Für die Verdampfung ist die Gerätekonstante des Kreislaufreaktors c_0^{KLR} zu bestimmen.

Die Ergebnisse der Parameterschätzung durch die PREDICI-Software sind in Tabelle 6.7 zusammengestellt. Gegenüber Parametersatz 1 sind die präexponentiellen Faktoren des statistischen Bindungsbruchs ($k_{\text{ir}'}^0$), der Depolymerisation (k_{M}^0), des intramolekularen (k_{b}^0) und des intermolekularen Wasserstoff-Transfers (k_{Htrans}^0) verändert worden. Zudem wurde die gerätespezifische Konstante des Verdampfungsmodells c_0 für den Kreislaufreaktor bestimmt und eingesetzt.

Koeffizient	Multiplikator	$k_0/\text{min}^{-1}(\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{l})$	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$k_{\text{ir}'}$	$\omega(t) \cdot (m - 1)$	$1,56 \cdot 10^{15}$	225
k_{Htrans}	$(m - 1)$	$1,93 \cdot 10^9$	40
k_{b}		$2,17 \cdot 10^{10}$	39,5
k_{M}		$6,99 \cdot 10^{14}$	86
k_{tRadSci}	2	$5,2 \cdot 10^{10}$	95,4
k_{Tri}		$5,2 \cdot 10^{10}$	95,4
$k_{\text{verd,r}} (\text{TG})$	$c_0^{\text{TG}} = 887 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$	Verdampfungsmodell von [85]	
$k_{\text{verd,r}} (\text{KLR})$	$c_0^{\text{KLR}} = 24,61 \cdot c_0^{\text{TG}}$	Verdampfungsmodell	

Tabelle 6.7: Gesamtmodell – Parametersatz 2

6.3.3.3 Isotherme Temperaturführung

Abbildung 6.10 zeigt die gemessenen und mit Parametersatz 2 berechneten Daten für den isothermen Abbau auf der Thermowaage. In Teil a) ist die Bildung gasförmiger

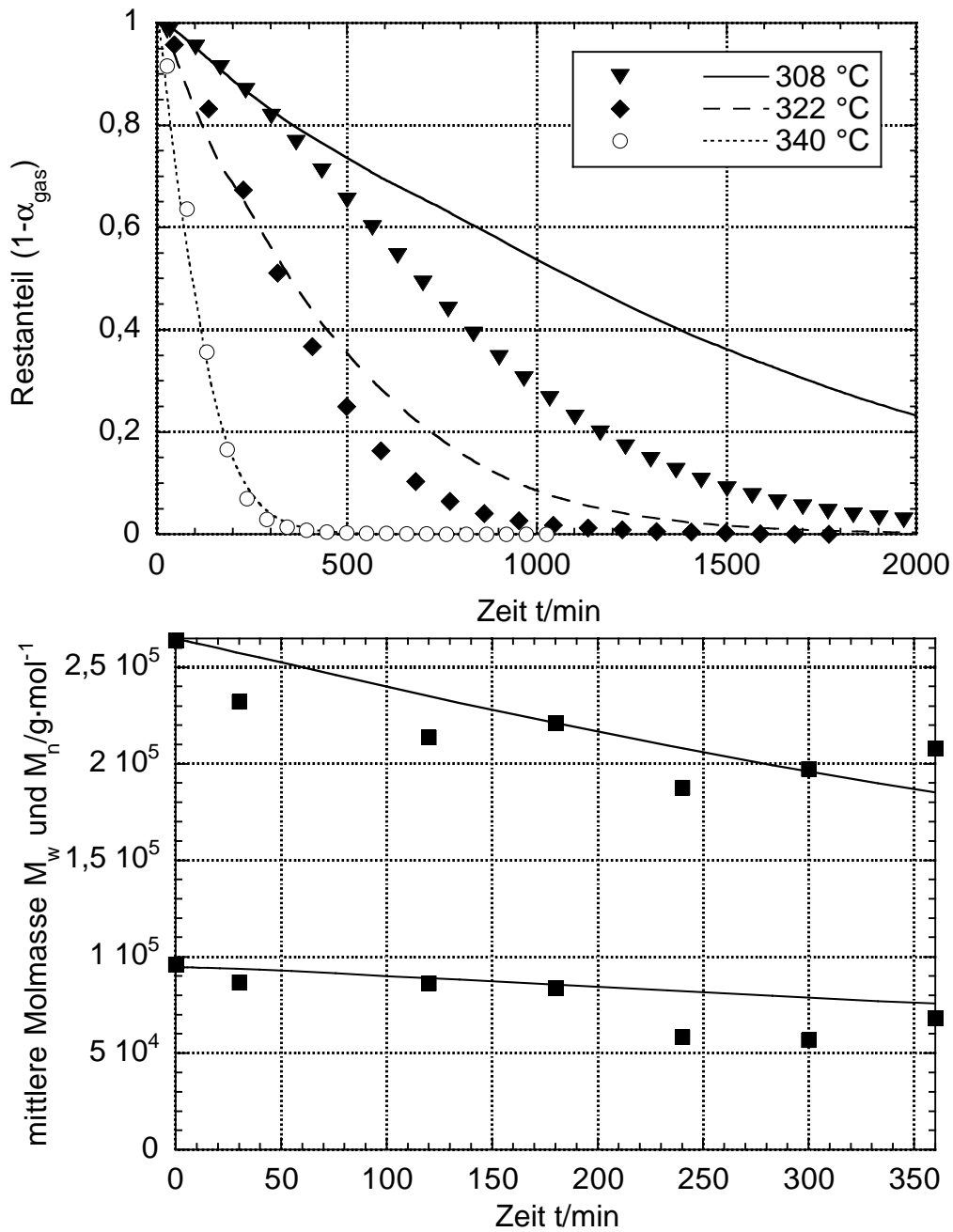


Abbildung 6.10: Gemessene (Symbole) und mit Parametersatz 2 berechnete Daten (Linien) bei isothermer Temperaturführung:
 a) Restanteil $(1 - \alpha_{\text{gas}})$ für verschiedene Temperaturen;
 b) mittlere Molmassen M_w und M_n für 260 °C

Produkte bei 308–340 °C zu sehen, die durch die Parameterschätzung gut getroffen werden. In Abbildung b) ist der Verlauf der mittleren Molmassen M_w und M_n als Funktion der Temperatur bei 260 °C gezeigt. Bei dieser Temperatur werden keine gasförmigen Produkte gebildet, die Abnahme der mittleren Molmassen ist also noch nicht durch die Bildung gasförmiger Produkte und die Verdampfung beeinflusst, so daß gemessene und berechnete Daten gut übereinstimmen.

Wie schon für Parametersatz 1 diskutiert, sind bei der isothermen Temperaturführung die Vergleichsdaten nur für die mittleren Molmassen M_w und M_n aus Pyrolyseversuchen im isotherm betriebenen Kreislaufreaktor vorhanden. Im Kreislaufreaktor ist die Verdampfung deutlich schneller als auf der Thermowaage. Daher sind die mit der Verdampfung auf der Thermowaage berechneten mittleren Molmassen für Temperaturen über 300 °C größer als die gemessenen. Die beschleunigte Verdampfung führt zu einer niedrigeren Radikalkonzentration, wodurch der Anteil der Folgereaktion aus intermolekularem Wasserstoff-Transfer und β -Spaltung an der Abnahme der mittleren Molmassen deutlich kleiner wird.

Zum Vergleich der mittleren Molmassen der Pyrolysate aus dem Kreislaufreaktor mit dem Reaktionsmodell wird die Gerätekonstante der Verdampfung daher zu $c_0^{\text{KLR}} \approx 24,6 \cdot c_0^{\text{TG}}$ abgeschätzt. Die Verdampfung wird dadurch sehr schnell. So werden nach dieser Abschätzung bei einer Temperatur von 100 °C im isotherm betriebenen Kreislaufreaktor in einer Minute etwa 0,3 g Styrol verdampft, wenn Styrol als Reinsubstanz vorgelegt wird. Abbildung 6.11 zeigt die gemessenen und mit Parametersatz 2 berechneten mittleren Molmassen für die Verdampfung im Kreislaufreaktor.

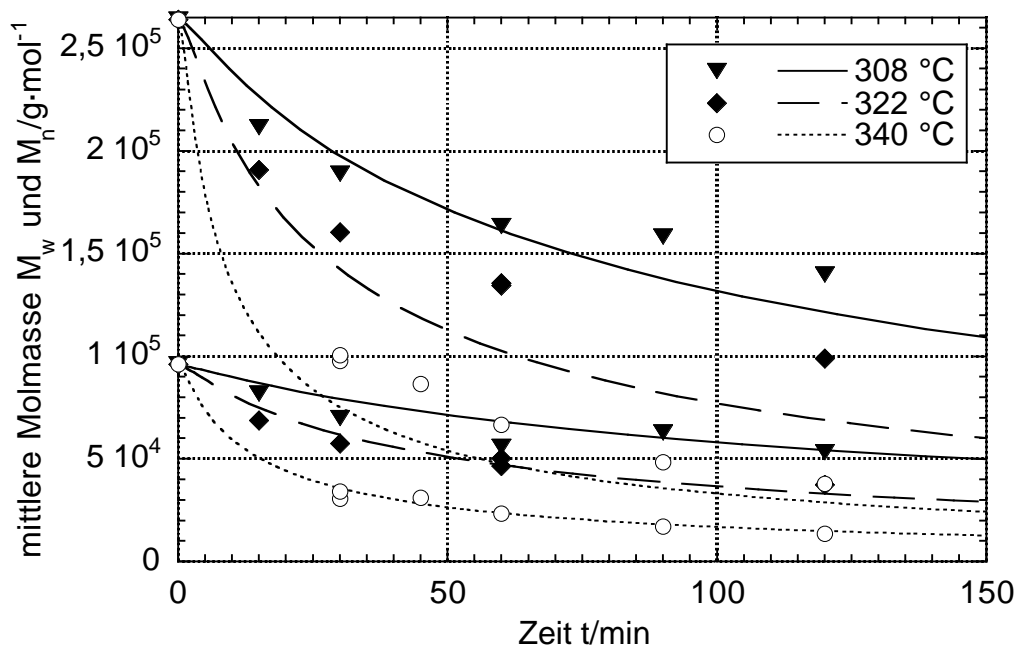


Abbildung 6.11: Gemessene (Symbole) und mit Parametersatz 2 berechnete Daten (Linien) bei isothermer Temperaturführung; mittlere Molmassen M_w und M_n für verschiedene Temperaturen im Kreislaufreaktor

6.3.3.4 Dynamische Temperaturführung

In Abbildung 6.12 sind die gemessenen und berechneten Daten für den Restanteil ($1 - \alpha_{\text{gas}}$) bei verschiedenen Heizraten und die Änderung der mittleren Molmassen als Funktion der Temperatur für eine Heizrate von $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ aufgetragen. Die Berechnung der dynamischen Messungen auf der Thermowaage gelingt auch mit Parametersatz 2 recht gut. Die berechneten Daten zeigen eine deutliche Abstufung im Einsetzen der Bildung gasförmiger Produkte für die einzelnen Heizraten, die gut mit den gemessenen Daten übereinstimmt. Insgesamt sind die berechneten Abbaukurven gegenüber den gemessenen Kurven etwas zu steil, so daß der Endpunkt der Reaktion bei etwas tieferen Temperaturen erreicht wird. Die Beschreibung der Änderung der mittleren Molmassen mit der Temperatur (Abbildung 6.12 b) gelingt ebenfalls gut. Der Abbau setzt etwas oberhalb von $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ein. Gegen Ende der Reaktion zeigt sich, wie schon bei der Bildung gasförmiger Produkte, eine Abweichung der berechneten Daten von den gemessenen. Der Abbau wird etwas zu schnell beschrieben.

Aus der Modellierung können zusammengefaßt folgende Kenntnisse gewonnen werden: Die Pyrolyse von Polystyrol wird mit einer Startreaktion (statistische Kettenspaltung an Schwachstellen) und Terminationsreaktion erster Ordnung, die nur aus der Verdampfung aller vorliegenden kurzkettigen Radikale besteht, gut wiedergegeben. Als Kettenfortpflanzungs-Reaktionen sind inter- und intramolekularer Wasserstoff-Transfer mit anschließender β -Spaltung der tertiären Radikale und die Depolymerisation zu betrachten.

Die Geschwindigkeit der Verdampfung ist stark von den Versuchsbedingungen und den verwendeten Geräten abhängig. Sie beeinflußt das Konzentrationsverhältnis der gebildeten gasförmigen Produkte und die Änderung der mittleren Molmassen.

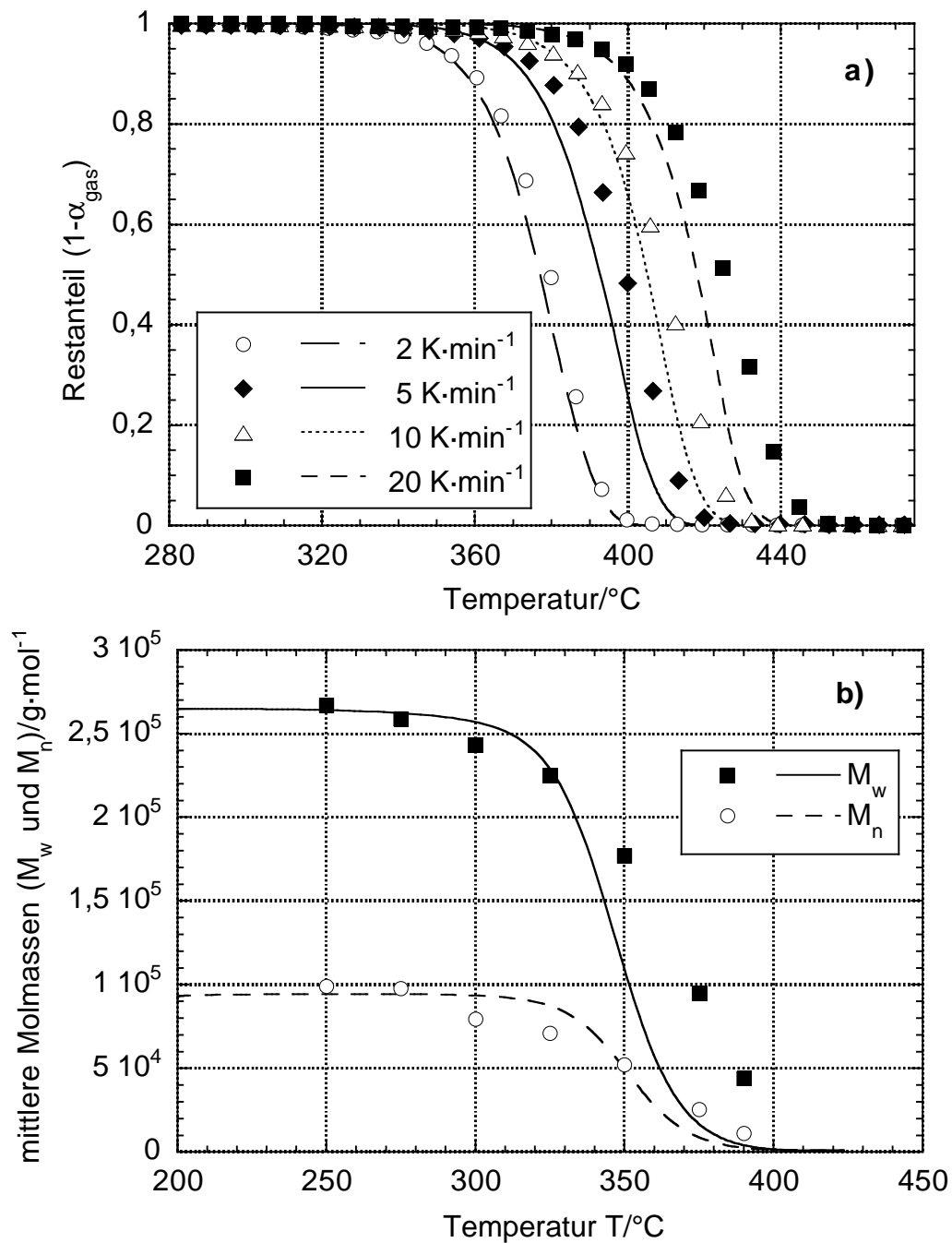


Abbildung 6.12: Gemessene (Symbole) und mit Parametersatz 2 berechnete Daten (Linien) bei dynamischer Temperaturführung auf der Thermowaage:
 a) Restanteil ($1 - \alpha_{\text{gas}}$) für verschiedene Heizraten;
 b) mittlere Molmassen M_w und M_n bei 5 K·min⁻¹

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Polystyrol-Pyrolyse unter inerten Bedingungen charakterisiert sowie ein Reaktionsmodell durch vergleichende Modellierung aufgestellt und validiert. Hierzu werden als experimentelle Methoden die Thermogravimetrie zur Messung der Bildungsgeschwindigkeit gasförmiger Produkte, die Gelpermeationschromatographie zur Charakterisierung der Molmassenverteilungen der Pyrolysate und die Elektronenspinresonanz als Methode zur Analyse von Radikalen eingesetzt. Die Modellierung erfolgt mit einem Softwarepaket, das die Berechnung der Änderung der Molmassenverteilungen verschiedener Spezies und der Bildung gasförmiger Produkte erlaubt.

Thermogravimetrie-Experimente bestätigen, daß die Bildung gasförmiger Produkte bei der Polystyrol-Pyrolyse bei etwa 300 °C einsetzt. Isotherme Messungen im Temperaturbereich 308–350 °C zeigen, daß in diesem Temperaturbereich keine signifikante Änderung im Reaktionsmechanismus stattfindet, die Einfluß auf die Bildung der gasförmigen Produkte nimmt.

Die Untersuchung der Pyrolysate mittels Gelpermeationschromatographie zeigt ebenfalls, daß sich das Reaktionsverhalten bei etwa 300 °C ändert. Der Abbau der Ketten in der Flüssigphase wird deutlich schneller. Insbesondere bei kurzen Reaktionszeiten ist mit steigender Temperatur ein starker Abfall in den mittleren Molmassen zu sehen, der bei längeren Reaktionszeiten deutlich schwächer wird.

Die ESR-Experimente liefern wertvolle Ergebnisse für das Verständnis des Mechanismus des thermischen Abbaus von Polystyrol: Bei Temperaturen unter 300 °C bilden sich sehr schnell Radikale aus. Die Radikalkonzentration ändert sich mit Zeit und Temperatur nicht. Sie kann mit $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ abgeschätzt werden. Der Temperaturbereich ab 300 °C ist charakterisiert durch die Bildung weiterer Radikale und eine etwas verzögerte Bildung gasförmiger Produkte, die beide temperatur- und zeitabhängig sind.

Die Modellierung erweist sich als gute Ergänzung zur experimentellen Arbeit, da die Kombination von experimenteller Arbeit und numerischer Simulation zu einem besseren Verständnis des Mechanismus und der sensitiven Geschwindigkeitskoeffizienten führt.

Aus der Diskussion der Meßergebnisse und der Modellierung können zur Beschreibung des Mechanismus der Polystyrol-Pyrolyse folgende Erkenntnisse festgehalten werden:

- Der erste Initiierungsschritt ist eine radikalbildende Reaktion, die bei tiefen

Temperaturen (ab etwa 80 °C) einsetzt. Die Herkunft dieser Radikale kann nicht zweifelsfrei geklärt werden.

- Die kettenspaltende Reaktion, die schon bei Temperaturen unter 300 °C zu einem Abfall in den mittleren Molmassen führt, ist eine β -Spaltung mit anschließendem Wasserstoff-Transfer. Die scheinbare Aktivierungsenergie für die β -Spaltung tertiärer Radikale kann mit ca. $95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben werden. Der präexponentielle Faktor des Zerfalls von tertiären Radikalen (R_t) kann für Temperaturen unter 300 °C durch die Gleichung $k_{t\text{RadSci}}^0 = k_{\text{exp}}^0/2[R_t]$ beschrieben werden und liegt im Bereich von $5,2 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}$. Hierbei wird der Geschwindigkeitskoeffizient k_{exp}^0 aus den Meßergebnissen der GPC gewonnen.
- Ab 300 °C bilden sich Radikale durch einen statistischen Kettenbruch. Mit einer Aktivierungsenergie von etwa $225 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ wird er als Bruch von Schwachstellen in der Polymerkette modelliert, wobei ein Verhältnis von 1:500 für die Verteilung der Schwachstellen (Kopf-Kopf-Verknüpfungen in der Polymerkette) angenommen werden kann.
- Die Termination im Polystyrol-Pyrolyse-Mechanismus wird von der Verdampfung kurzkettiger Radikale beeinflusst. Die Geschwindigkeit der Verdampfung ist stark von den Versuchsbedingungen und den verwendeten Geräten abhängig. Sie hat einen Einfluß auf das Konzentrationsverhältnis der gebildeten gasförmigen Produkte und die Änderung der mittleren Molmassen.

Die Kombination aus Meßergebnissen und Modellierung ermöglicht in konsistenter Weise die Charakterisierung der Radikalreaktionen des Abbaumechanismus der Polystyrol-Pyrolyse.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Twain: *Life on the Mississippi*, Oxford University Press, Neuauflage, Oxford, 1990, Kapitel 17, S. 129.
- [2] H.-D. Schwaben: *Polystyrol (PS)*, *Kunststoffe* **89/10** (1999) 52–56.
- [3] G. Klein: *Nr. 1 bei Polystyrol in Europa*, *Kunststoffe* **89/12** (1999) 28.
- [4] B. Schröder, W. Geschwill, J. Breitenbach: *Polymere – Neue Strategien in der Polymerforschung*, Informationsschrift der BASF AG, Ludwigshafen, 1995.
- [5] J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.): *Römpp-Lexikon Chemie*, Band 4 & 5, Thieme Verlag, Stuttgart, 10. Auflage, 1999, S. 4292–4294 u. 3506–3507.
- [6] C. A. Brighton, G. Pritchard, G. A. Skinner: *Styrene Polymers: Technology and Environmental Aspects*, Applied Science Publishers Ltd, London, 1979.
- [7] J. Maul: *Polystyrene and Styrene Copolymers*, in: W. Gerhartz, B. Elvers (Hrsg.) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Band A21, 5. Auflage, Kapitel 1, S. 616–625, Verlag Chemie Weinheim, 1992.
- [8] H. Staudinger, A. Steinhofer: *Über hochpolymere Verbindungen. Beiträge zur Kenntnis der Polystyrole*, *Annal.* **571** (1935) 35–53.
- [9] Deutsche Gesellschaft für Kunststoffrecycling (DKR) mbH: *Geschäftsbericht 1999*, Köln, Juli 2000.
- [10] *Qualität auf hohem Niveau – Mengenstromnachweis 1999*, DKR im Blick, Ausgabe 2/2000 (Mai), S. 4–5.
- [11] G. G. Cameron, J. R. MacCallum: *The Thermal Degradation of Polystyrene*, *J. Macromol. Sci.–Revs. Macromol. Chem.* **C1** (1967) 327 – 359.
- [12] A. Guyot: *Recent Developments in the Thermal Degradation of Polystyrene – A Review*, *Polym. Degrad. Stab.* **15** (1986) 219–235.
- [13] I. C. McNeill: *Thermal Degradation* in: *Comprehensive Polymer Science*, Band 6, Kapitel 15, Hrsg. G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt, Pergamon, Oxford, 1989, S. 452–498.

- [14] I. C. McNeill: *Thermal Degradation of Polystyrene in Different Environments*, Angew. Makromol. Chem. **247** (1997) 179–195.
- [15] R. W. J. Westerhout, J. Waanders, J. A. M. Kuipers, W. P. M. van Swaaij: *Kinetics of the Low-Temperature Pyrolysis of Polyethene, Polypropene, and Polystyrene Modeling, Experimental Determination, and Comparison with Literature Models and Data*, Ind. Eng. Chem. Res. **36** (1997) 1955–1964.
- [16] L. A. Wall, S. Straus, J. H. Flynn, D. McIntyre, R. Simha: *The Thermal Degradation Mechanism of Polystyrene* J. Phys. Chem. **70** (1966) 53–62.
- [17] K. E. Ebert, H. J. Ederer, U. K. O. Schröder, A. W. Hamielec: *On the Kinetics and Mechanism of Thermal Degradation of Polystyrene*, Makromol. Chem. **183** (1982) 1207–1218.
- [18] M. Guaita, O. Chiantore, L. Costa: *Changes in Degree of Polymerization in the Thermal Degradation of Polystyrene*, Polym. Degrad. Stab. **12** (1985) 315–332.
- [19] T. Faravelli, M. Pincioli, F. Pisano, G. Bozzano, M. Dente, E. Ranzi: *Thermal Degradation of Polystyrene* J. Anal. Appl. Pyrol., im Druck.
- [20] U. Hornung: *Bestimmung der Vergasungskinetik von Kunststoffen mit Hilfe eines isotherm betriebenen Kreislaufreaktors*, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 485, VDI Verlag, Düsseldorf, 1997. (Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1996.)
- [21] D. H. Richards, D. A. Salter: *Thermal Degradation of Vinyl Polymers. II. The Synthesis and Degradation of Polystyrene Containing Thermally Weak Bonds*. Polymer **8** (1967) 139–152.
- [22] G. Scott: *Initiation Processes in Polymer Degradation*, Polym. Degrad. Stab. **48** (1995) 315–324.
- [23] J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba: *Free Radicals in Organic Chemistry*, John Wiley, Chichester, 1995.
- [24] M. J. Pilling, P. W. Seakins; *Reaction Kinetics*, Oxford University Press, Oxford, 1997, Kapitel 9 und 10, S. 221–252.
- [25] U. Brand, H. Hippler, L. Lindemann, J. Troe: *C-C and C-H Bond Splits of Laser-Excited Aromatic Molecules 1. Specific and Thermally Averaged Rate Constants*, J. Phys. Chem. **94** (1990) 6305–6316.
- [26] V. Y. Korobkov, I. V. Kalechits: *Kinetics of the Thermolysis of Para-Substituted 1,2-diarylethanes. Effect of Substituents on the Strength of the CH₂-CH₂-bond*, Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.) **65** (1991) 346–351.

- [27] D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, C. Esser, P. Frank, Th. Just, J.A. Kerr, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker, J. Warnatz: *Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling*, J. Phys. Chem. Ref. Data **21** (1992) 411–429.
- [28] H. C. Bailey, G.W. Godin: *The Thermal Decomposition of Dibenzoyl and Di- α -cumyl Peroxides in Cumene*, Trans. Faraday Soc. **52** (1956) 68–73.
- [29] M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg: *The Chemistry of Hydroperoxides. V. The Thermal Decomposition of tert-Alkyl Peroxides*, J. Org. Chem. **16** (1951) 105–112.
- [30] L. Costa, M.-P. Luda, L. Trossarelli: *Ultra-high Molecular Weight Polyethylene: I. Mechano-oxidative degradation*, Polym. Degr. Stab. **55** (1997) 329–338.
- [31] L. Costa, M. P. Luda, L. Trossarelli, N. Billingham: *Mechano-oxidation of Polypropylene*, Vortrag 1st Symposium on Polymer Modification, Degradation and Stabilization (MoDeSt), 3.-7. September 2000, Palermo, Italien. Short Paper, (URL http://www.dicpm.unipa.it/modest/html/symp1/P_1_W_06.pdf).
- [32] R. S. Lehrle, R. E. Peakman, J. C. Robb: *Pyrolysis-Gas – Liquid-Chromatography Utilized for a Kinetic Study of the Mechanisms of Initiation and Termination in the Thermal Degradation of Polystyrene*, Eur. Polym. J. **18** (1982) 517–529.
- [33] G. G. Cameron, J. M. Meyer, I. T. McWalter: *Thermal Degradation of Polystyrene. 3. A Reappraisal*, Macromol. **11** (1978) 696–700.
- [34] I. Mita: *Effect of Structure on Degradation and Stability of Polymers*, in: H. H. G. Jellinek (Ed.): *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, 1978, Kapitel 6, S. 247–294.
- [35] S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York, 1976.
- [36] R. A. Gregg, F. R. Mayo: *Chain Transfer in the Polymerization of Styrene. III. The Reactivities of Hydrocarbons Toward the Styrene Radical*, Discuss. Faraday Soc. **2** (1947) 328–337.
- [37] J. A. Kerr: *Bond Dissociation Energies by Kinetic Methods*, Chem. Rev. **66** (1966) 465–500.
- [38] V. T. Kagiya, K. Takemoto, M. Hagiwara: *Elementary Reactions in Polymer Degradation*, J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. **35** (1979) 95–104.
- [39] H.H.G. Jellinek: *Depolymerization*, in: Herman F. Mark (Ed.) *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Band 4, Interscience Publishing, New York, 1966, S. 740–793.

- [40] M. Guaita: *Thermal Degradation of Polystyrene*, Brit. Polym. J. **18** (1986) 226–230.
- [41] G. G. Cameron, G. P. Kerr: *Thermal Degradation of Polystyrene 1. Chain Scission at Low Temperatures*, Eur. Polym. J. **4** (1968) 709–717.
- [42] G. G. Cameron, G. P. Kerr: *Thermal Degradation of Polystyrene – 2. The Role of Abnormalities*, Eur. Polym. J. **6** (1970) 423–433.
- [43] S. S. Stivala, J. Kimura, L. Reich: *The Kinetics of Degradation Reactions*, in: H. H. G. Jellinek (Ed.): *Degradation and Stabilization of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, 1983, Kapitel 1, S. 1–65.
- [44] O. Chiantore, G. Camino, L. Costa, N. Grassie: ‘*Weak Links*’ in *Polystyrene*, Polym. Degrad. Stab. **3** (1981) 209–219.
- [45] G. G. Cameron, I. T. McWalter: *Thermal Degradation of Polystyrene – 4. Decomposition of Oxygen-containing Polymers*, Eur. Polym. J. **18** (1982) 1029–1032.
- [46] J. Krstina, G. Moad, D. H. Solomon: “*Weak Links*” in *Polystyrene — Thermal Degradation of Polymers prepared with AIBN or Benzoyl Peroxide as Initiator*, Eur. Polym. J. **25** (1989) 767–777.
- [47] T. Kuroki, T. Ikemura, T. Ogawa, Y. Sekiguchi: *Kinetic Study on the First Stage During Thermal Degradation of Polystyrene*, Polymer **23** (1982) 1091–1094.
- [48] P. Carniti, A. Gervasini, P. L. Beltrame, G. Audisio: *Evidence of Formation of Radicals in the Polystyrene Thermodegradation*, J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. **27** (1989) 3865–3873.
- [49] G. Madras, J. M. Smith, B. J. McCoy: *Thermal Degradation Kinetics of Polystyrene in Solution*, Polym. Degrad. Stab. **58** (1997) 131–138.
- [50] S. Ide, T. Ogawa, T. Kuroki, T. Ikemura: *Controlled Degradation of Polystyrene*, J. Appl. Polym. Sci. **29** (1984) 2561–2571.
- [51] T. Kelen: *Polymer Degradation*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1983.
- [52] M.I. Chipară, D. Barb, M. Cojocaru, D. Tudor, M.D. Chiapără, M. Rogalski: *Electron Spin Resonance Studies on Thermally Degraded Polystyrene*, Polym. Degrad. Stab. **37** (1992) 61–66.
- [53] T.P. Shirosthan: *Untersuchungen des thermischen Zersetzungsprozesses von Polystyrol mit der EPR-Methode* (übers. von Dr. H. Tilly), Visn. L’iv. Politekh. Inst. **130** (1979) 95–98.

- [54] P. Carniti, P. L. Beltrame, M. Armada, A. Gervasini, G. Audisio: *Polystyrene Thermodegradation 2. Kinetics of Formation of Volatile Products*, Ind. Eng. Chem. Res. **30** (1991) 1624–1629.
- [55] J. Weichmann: *Untersuchungen zur Kinetik des thermischen Abbaus von Polymeren aus Monomeren mit Säurefunktion*, Wissenschaft & Technik Verlag Gross, Berlin 1997. (Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1996.)
- [56] R. Knümann: *Untersuchungen zum Pyrolyseverhalten von Polyvinylchlorid*, Dissertation, TH Darmstadt, 1993.
- [57] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer, Berlin, 1985.
- [58] D. W. Shortt: *Differential Molecular Weight Distributions in High Performance Size Exclusion Chromatography*, J. Liq. Chrom. **16**, (1993) 3371–3391.
- [59] Fa. Polymer Standards Service, pers. Mitteilung, Mainz, 1997.
- [60] *PSS Polymer Standards Data Sheets*, Fa. Polymer Standards Service, Mainz, 1997 und 1998.
- [61] P. Kilz: *Gelpermeations-Chromatographie in der Polymeranalytik, Teil 1*, GIT Fachz. Lab. **4/90**, 467-477, 1990.
- [62] G. Engeln-Müllges, F. Reutter: *Numerische Mathematik für Ingenieure*, Bibliographisches Institut, Mannheim, 1987, Kapitel 7.12 *Polynomiale Ausgleichsplines dritten Grades*.
- [63] G. Engeln-Müllges, F. Uhlig: *Numerical Algorithms with C*, Springer Verlag, 1996, Heidelberg, mit beiliegender CD, Programmpaket CNUM 8.01; bearbeitet zum Einbinden in LabView durch Dipl.-Inform. Bernd Löchner.
- [64] G. Glöckner: *Polymer Characterization by Liquid Chromatography*, Journal of Chromatography Library, Band 34, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [65] J. A. Weil, J. R. Bolton, J. E. Wertz: *Electron Paramagnetic Resonance – Elementary Theory and Practical Applications*, John Wiley, New York, 1994.
- [66] G. Hübner, Stuttgart, 1999 (pers. Mitteilung): Software von Dr. Daniel Reiser, 2. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart
- [67] P. Jakobströer: *Experimente, Modellierung und numerische Simulation zum thermischen Abbau von Polyethylen und Polystyrol*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2001.
- [68] Telefonat mit BASF AG, Geschäftseinheit Polystyrole, September 1997.
- [69] Dr. A. Horvath (pers. Mitteilung) Polymerinstitut, Universität Karlsruhe, 1996.

- [70] G. Schwedt: *Taschenatlas der Analytik*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1992, S. 166.
- [71] J. Kurze, D. J. Stein, P. Šimák, R. Kaiser: *Über die Konstitution der Styrol-oligomeren aus der thermischen Polymerization*, *Angew. Makromol. Chem.* **12** (1970) 25–41.
- [72] S. H. Smith: *Extraction of Additives from Polystyrene and Subsequent Analysis*, Master's Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg/Virginia, USA, 1998.
(URL <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-51798-143236/>).
- [73] J. Štěpek, H. Daoust: *Additives for Plastics*, Springer, New York, 1983.
- [74] R. Gächter, H. Müller (Hrsg.): *Taschenbuch der Kunststoff-Additive*, 3. Ausgabe, Carl Hanser Verlag, München, 1989.
- [75] M. Hausmann, K.-H. Homann: *Scavenging of Hydrocarbon Radicals from Flames with Dimethyl disulfid I. Characterization and Discussion of the Method and the Scavenging Process*, *Ber. Bunsen-Ges.* **99** (1995) 853–862.
- [76] C. Pepe, H. Sayer, P. Bacelon: *Determination of Positions of Double Bonds in Conjugated Alkadiens by Means of Gas Chromatography/Mass Spectrometry of Dimethyl disulfide Derivatives*. *Eur. Mass. Spectr* **5** (1999) 285–287.
- [77] G. G. Cameron: *Mechanism of Volatile Production During Pyrolysis of Polystyrene*, *Makromol. Chem.* **100** (1967) 255–261 .
- [78] H. Fischer K.-H. Hellwege (Ed.): *Landolt-Börnstein*, Neue Serie II, Band 9: *Magnetische Eigenschaften freier Radikale*, Teile b und c2, Springer-Verlag, Berlin 1977 und 1979.
- [79] L. Costa, G. Camino, A. Guyot, M. Bert, A. Chiotis: *The Role of Chain Ends in the Thermal Degradation of Anionic Polystyrene*, *Polym. Degrad. Stab.* **4** (1982) 245–260.
- [80] T. Sawaguchi, M. Seno: *Controlled Thermal Degradation of Polystyrene Leading to Selective Formation of End-Reactive Oligomers*, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **36** (1998) 209–213.
- [81] M. Wulkow: *The Simulation of Molecular Weight Distributions in Polyreaction Kinetics by Discrete Galerkin Methods*, *Macromol. Theory Simul.* **5** (1996) 393–416.
- [82] Online-Hilfe und Benutzerhandbuch zum Programmpaket PREDICI, Computing in Technology, Rastede, 1998.
- [83] H. Busch, Firma CiT, Rastede, pers. Mitteilung, September 2000.

- [84] N. Koga, J. Šesták: *Further Aspects of the Kinetic Compensation Effect*, J. Therm. Anal. **37** (1991) 1103–1108.
- [85] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, P. Jakobströer, S. Löchner: *Kinetic Model for the Thermal Degradation of Polystyrene based on Electron-Spin-Resonance, Gel-Permeation-Chromatography, and Thermogravimetry-Gas-Chromatography Experiments* J. Anal. Appl. Pyrol., zur Veröffentlichung akzeptiert.

Lebenslauf

Name: Sabine Löchner, geb. Teepe
Geburtsdatum und -ort: 18. Februar 1969, Ludwigshafen/Rhein
Familienstand: verheiratet
Nationalität: deutsch

Schulbildung

August 1975 – Juli 1979 Grundschule Niederfeldschule, Ludwigshafen/Rhein
August 1979 – Juni 1988 Theodor-Heuss-Gymnasium, Ludwigshafen/Rhein

Hochschule

Oktober 1988 – Oktober 1990 Grundstudium der Chemie an der Universität Kaiserslautern
17. September 1990 Vordiplom
Oktober 1990 – Januar 1994 Hauptstudium der Chemie an der Universität Kaiserslautern
Diplomarbeit: *Untersuchungen zum Altern von Rußteilchen in Kohlenwasserstoff-Sauerstoff-Flammen*
31. Januar 1994 Diplom; Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
11. Mai 2001 Promotion; Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)

Beruf

März 1994 – Januar 1996 wissenschaftliche Mitarbeiterin im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern (Fachgebiet: Technische Chemie)
Februar 1996 – Dezember 2000 wissenschaftliche Angestellte am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe, Arbeitsgruppe Prof. Dr.-Ing. Henning Bockhorn
Januar – Mai 2001 wissenschaftliche Angestellte bei der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe