

**Neue Polyacrylnitril-basierte, schmelzspinnbare
Präkursoren für Carbonfasern**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie der
Universität Potsdam

vorgelegt von

M.Sc. Mats Timothy Knoop

Potsdam

2016

Dieses Werk ist unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:
Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 4.0 International
Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Erstgutachter : Prof. Dr. Andre Laschewsky

Zweitgutachter : Prof. Dr. Alexander Böker

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
URN urn:nbn:de:kobv:517-opus4-103972
<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-103972>

„Nur wenige wissen, wie viel man wissen muss,

um zu wissen, wie wenig man weiß.“

Werner Heisenberg

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Motivation und Zielsetzung.....	5
3	Theoretische/ Technische Grundlagen.....	7
3.1	Polyacrylnitrilbasierte Kohlenstofffasern.....	7
3.1.1	Aktuelle technische Verfahrensweise.....	7
3.1.2	thermoplastisches Polyacrylnitril.....	10
3.2	Polymerisationstechniken.....	13
3.2.1	Freie radikalische Polymerisation in Lösung.....	13
3.2.1.1	Radikalische Copolymerisation.....	15
3.2.1.2	Kinetik.....	20
3.2.2	Heterophasenpolymerisation.....	26
4	Resultate und Diskussion.....	28
4.1	Ermittlung einer geeigneten Zweitkomponente mittels Lösungspolymerisation.....	28
4.1.1	Eingesetzte Zweitkomponenten und Vorgehensweise.....	29
4.1.2	Ergebnisse und Diskussion der Lösungsmittelpolymerisationen.....	31
4.1.3	Ergebnisse und Diskussionen der thermischen und rheologischen Untersuchungen...	35
4.1.3.1	Referenzsystem.....	37
4.1.3.2	Langkettige aliphatische Acrylate als Zweitkomponente.....	39
4.1.3.3	Monomere mit sterischer Abschirmung der Nitril-Gruppen als Zweitkomponente	44
4.1.3.4	Trifluorethylacrylat, Carboxyethylacrylat und Ethylvinylether als Zweitkomponente.....	47
4.1.3.5	Hydroxyalkylacrylate als Zweitkomponente.....	51
4.1.3.6	Alkoxyalkylacrylate als Zweitkomponente.....	55
4.1.3.7	Terpolymere mit Acrylnitril und Methoxyethylacrylaten.....	59
4.2	Untersuchungen des PAN-co-MEA Systems.....	62
4.2.1	Vergleich der thermischen Stabilität von PAN-co-MEA mit PAN-co-MA bei 235 °C...	63
4.2.2	Molmasseneinflüsse MEA-Copolymere.....	64
4.2.3	Einfluss des Zweitkomponentenanteils.....	68
4.2.4	Copolymerisationsparameter.....	72

4.2.5 Kinetische Untersuchung der Copolymerisation.....	73
4.3 Spinnversuche von Copolymeren aus Lösungspolymerisation.....	82
4.4 Heterophasenpolymerisation.....	88
4.4.1 Fällungspolymerisation.....	88
4.4.2 Emulsionspolymerisation.....	94
4.4.2.1 Einfluss des Mercaptans auf die Emulsionspolymerisation.....	100
4.5 Vergleich der Fasereigenschaften von Fasern aus Emulsionspolymerisat und Lösungspolymerisat.....	107
4.6 Aufhebung der thermoplastischen Eigenschaften.....	108
5 Zusammenfassung und Ausblick.....	111
6 Experimenteller Teil.....	114
6.1 Verwendete Chemikalien.....	114
6.2 Verwendete Analysemethoden.....	116
6.3 Arbeitsvorschriften.....	119
6.3.1 Synthese von.....	121
6.3.1.1 Poly(acrylnitril-co-methylacrylat).....	121
6.3.1.2 Poly(acrylnitril-co-butylacrylat).....	121
6.3.1.3 Poly(acrylnitril-co-octylacrylat).....	122
6.3.1.4 Poly(acrylnitril-co-laurylacrylat).....	123
6.3.1.5 Poly(acrylnitril-co-stearylacrylat).....	123
6.3.1.6 Poly(acrylnitril-co-methylmethacrylat).....	124
6.3.1.7 Poly(acrylnitril-co-ethylhexylacrylat).....	124
6.3.1.8 Poly(acrylnitril-co-benzylacrylat).....	125
6.3.1.9 Poly(acrylnitril-co-carboxyethylacrylat).....	125
6.3.1.10 Poly(acrylnitril-co-2,2'triflourethylacrylat).....	126
6.3.1.11 Poly(acrylnitril-co-styrol).....	126
6.3.1.12 Poly(acrylnitril-co-ethylvinylether).....	127
6.3.1.13 Poly(acrylnitril-co-methoxyethylacrylat).....	127
6.3.1.14 Poly(acrylnitril-co-methoxybutylacrylat).....	129
6.3.1.15 Poly(acrylnitril-co-Diethylenglycolethyletheracrylat).....	129
6.3.1.16 Poly(acrylnitril-co-Butoxyethyletheracrylat).....	130
6.3.1.17 Poly(acrylnitril-co-diethylenglycolethylhexyletheracrylat).....	131
6.3.1.18 Poly(acrylnitril-co-ethylenglycolphenyletheracrylat).....	131
6.3.1.19 Poly(acrylnitril-co-hydroxyethylacrylat).....	132
6.3.1.20 Poly(acrylnitril-co-hydroxypropylacrylat).....	132
6.3.1.21 Poly(acrylnitril-co-hydroxybutylacrylat).....	133
6.3.1.22 Poly(acrylnitril-co-methoxyethylacrylat-co-hydroxypropylacrylat).....	134

6.3.1.23 Poly(acrylnitril-co-methoxyethylacrylat-co-laurylacrylat).....	134
6.3.1.24 Poly(acrylnitril-co-methoxyethylacrylat-co-itaconsäure-mono-laurylester).	135
6.3.1.25 Poly(acrylnitril-co-methoxyethylacrylat-co-methylacrylat).....	136
6.3.2 Arbeitsvorschrift Kinetik.....	136
6.3.3 Arbeitsvorschrift r-Parameter.....	137
7 Danksagung.....	144
8 Anhang.....	VI
9 Selbstständigkeitserklärung.....	XV

Abkürzungsverzeichnis

$^1\text{H-NMR}$	Protonen-Kernresonanzspektroskopie
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
AN	Acrylnitril
BA	Butylacrylat
BPO	Dibenzoylperoxid
BzA	Benzyacrylat
C-Faser	Kohlenstofffaser
CEA	Carboxyethylacrylat
D	Dispersität
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E-Modul	Elastizitätsmodul
EHA	Ethylhexylacrylat
EVE	Ethylvinylether
FEA	Trifluorethylacrylat
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
Gew.%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatografie
HBA	4-Hydroxybutylacrylat
HEA	2-Hydroxyethylacrylat
HFIP	Hexafluorisopropanol
HPA	2-Hydroxypropylacrylat
LA	Laurylacrylat
MA	Methylacrylat
MALLS	multi angle laser light scattering (Mehrwinkel-Lichtstreuendetektor)
MEA	Methoxyethylacrylat
mol%	Molprozent
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
NaSCN	Natriumthiocyanat

NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
OA	Octylacrylat
PAN	Polyacrylnitril
PBO	Polybenzoxazole
PE	Polyethylen
PMA	Polymethylacrylat
PMMA	Polymethylmethacrylat
SDS	Natriumdodecylsulfat
StA	Stearylacrylat
Tg	Glaspunkt
UV	Ultraviolett
ZnCl ₂	Zinkchlorid

Abstract

Diese Arbeit zu Grunde liegenden Forschung zielte darauf ab, neue schmelzbare Acrylnitril-Copolymere zu entwickeln. Diese sollten im Anschluss über ein Schmelzspinnverfahren zur Chemiefaser geformt und im letzten Schritt zur Carbonfaser konvertiert werden.

Zu diesem Zweck wurden zunächst orientierende Untersuchungen an unterschiedlichen Copolymeren des Acrylnitril aus Lösungspolymerisation durchgeführt. Die Untersuchungen zeigten, dass elektrostatische Wechselwirkungen besser als sterische Abschirmung dazu geeignet sind, Schmelzbarkeit unterhalb der Zersetzungstemperatur von Polyacrylnitril zu bewirken. Aus der Vielzahl untersuchter Copolymere stellten sich jene mit Methoxyethylacrylat (MEA) als am effektivsten heraus. Für diese Copolymere wurden sowohl die Copolymerisationsparameter bestimmt als auch die grundlegende Kinetik der Lösungspolymerisation untersucht. Die Copolymere mit MEA wurden über Schmelzspinnen zur Faser umgeformt und diese dann untersucht. Hierbei wurden auch Einflüsse verschiedener Parameter, wie z.B. die der Molmasse, auf die Fasereigenschaften und -herstellung untersucht. Zuletzt wurde ein Heterophasenpolymerisationsverfahren zur Herstellung von Copolymeren aus AN/MEA entwickelt; dadurch konnten die Materialeigenschaften weiter verbessert werden. Zur Unterdrückung der thermoplastischen Eigenschaften der Fasern wurde ein geeignetes Verfahren entwickelt und anschließend die Konversion zu Carbonfasern durchgeführt.

The aim of this work was to develop new meltable acrylonitrile co-polymers. Those should be processed into a fiber via melt-spinning, and finally be converted into carbon fibers.

Various co-polymers of acrylonitrile were synthesized by solution polymerization. The investigations showed that electrostatic interactions are more effective than steric shielding for achieving meltability of co-polymers of acrylonitrile. Out of the wide range of co-polymers prepared, those with the co-monomer methoxyethylacrylate were the most effective ones. For these co-polymers copolymerization parameters and basic kinetics were investigated. The co-polymers were processed into fibers via melt-spinning. The influence of various parameters such as molar mass on the process and the mechanical properties of the fibers was studied. Subsequently, a new emulsion polymerization process for the synthesis of the co-polymers was developed, resulting in further improved material properties. Finally a process for deactivation of thermoplasticity by chemical treatment was developed.

1 Einleitung

Werkstoffe auf Basis polymerer Materialien sind in der modernen Welt unabdingbar. Metalle werden zwar noch immer genutzt, es wird jedoch immer weiter versucht, diese durch Leichtbaumaterialien zu ersetzen, da diese in vielen Bereichen eine erhöhte Effizienz durch Ressourcenersparnis von Produktion bis Wartung ermöglichen.^[1] Hierbei stellt die Carbonfaser (C-Faser) als Verstärkungsmaterial in Bauteilen ein wichtiges Element dar. Während Stahl eine Dichte von $7,87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ aufweist^[2], lässt sich durch den Einsatz von C-Fasern das Gewicht bei gleichem Volumen ohne Verlust an mechanischen Eigenschaften auf ca. 1/4 reduzieren.^{[3][4]} Hierdurch ergeben sich Vorteile in Effizienz und Nachhaltigkeit, die aktuell in Luft- und Raumfahrt sowie der Automobilbranche von großer Bedeutung sind. Zudem übertreffen die Eigenschaften der C-Faser hinsichtlich auf Zugfestigkeit, Steifigkeit sowie Dämpfungs- und Ermüdungsverhalten vielfach die der etablierten Materialien. Dies macht C-Fasern auch für technisch anspruchsvolle Bauelemente von Großgeräten, z.B. Rotorblätter für Windkraftfräder, interessant.^{[4][5]}

Tabelle 1: Vergleich mechanischer Eigenschaften verschiedener Werkstoffe.^[6]

Werkstoff	Dichte / $\text{gm}\cdot\text{cm}^{-3}$	Zugfestigkeit / GPa	E-Modul / GPa
Stahl	7,8	1,8 – 2,2	210
Glasfaser	2,6	1,8 – 3,0	72 – 83
Aramidfaser	1,4 – 1,5	2,3 – 3,5	60 – 130
C-Faser	1,7 – 1,9	2,4 – 7,0	230 – 700

Seit ihrer ersten schriftlichen Erwähnung im Jahr 1880 in einem US-Patent^[7] von T. Edison, in dem er sich das Patent für eine auf Zellstoffbasis hergestellte Kohlefaser als Glühdraht für elektrische Lampen sicherte, hat die C-Faser eine große Zahl an Entwicklungsschritten durchgemacht. Die moderne C-Faser wurde Ende der 1950er etwa zeitgleich von W. Watt in Großbritannien, R. Bacon in den USA und A. Shindo in Japan entwickelt.^[8] Die Fasern basierten auf thermisch behandelten Textilfasern aus Polyacrylnitril (PAN), das auch heute noch zu ca. 90 %^[9] die Basis für moderne Hochleistungsfasern liefert. Daneben hat sich Pech^[10] als Grundstoff für spezielle C-Fasern etabliert. Allerdings ist es technisch aufwändiger, aus Pech Hochleistungsfasern zu erzeugen. Im

Fokus der Materialentwicklung befinden sich derzeit zudem noch andere Präkursorsubstanzen wie Lignocellulose^{[10][11]} oder Polyethylen (PE)^[10] sowie Polybenzoxazole (PBO)^[10]. Die große Herausforderung bei der Suche nach ökologisch und ökonomisch optimierten C-Fasern liegt darin, dass scheinbar bei keiner Faser die Eigenschaften so stark von der chemischen Struktur und Orientierung abhängen, wie es bei der Kohlenstofffaser der Fall ist.^[12]

Ungeachtet der chemisch-technischen Anforderungen ist der C-Faser-Markt aktuell einer der am schnellsten wachsenden Segmente im Bereich der Fasertechnologie. Mit einem Preis von 28 € pro kg Fasermaterial^[13] liegt die C-Faser noch deutlich über dem Preis der Glasfaser mit 16 € pro kg^[13], sie ist aber deutlich günstiger als Aramid mit 50 € pro kg^[13] Fasermaterial. Da Aramid und Glasfaser deutlich schlechtere Materialeigenschaften aufweisen als C-Fasern, sagen Marktanalysen ein überdurchschnittliches Wachstum für den schon jetzt stark wachsenden Markt bei sinkenden Preisen voraus^[13] (Abbildung 1). Die Nachfrage kommt dabei hauptsächlich aus dem Mobilitätssektor. Aber auch für militärische Zwecke wird mit einer noch stärkeren Nachfrage gerechnet.^[14] Daher liegt der Fokus der Hersteller auf der Kostenreduktion schon bestehender C-Faser-Synthese- und Konvertierungsverfahren.^[15]

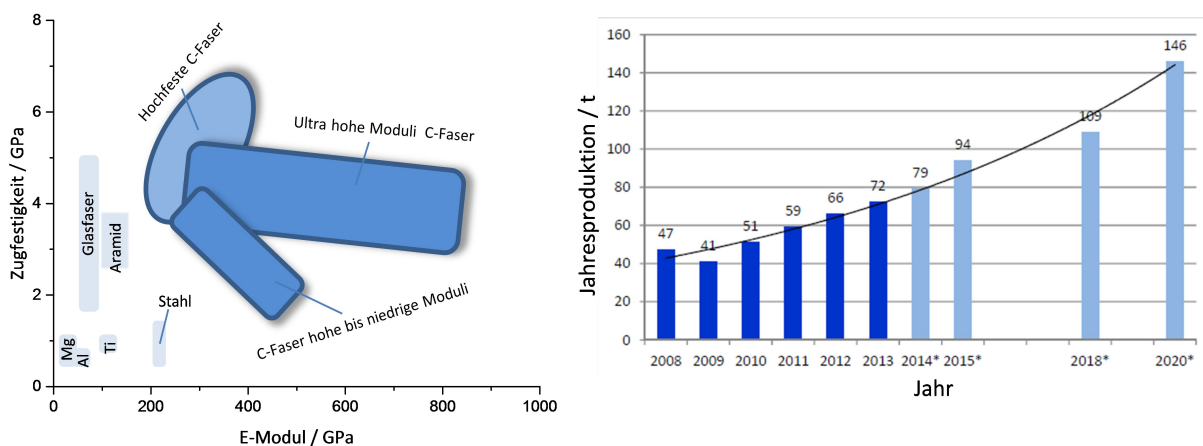


Abbildung 1: Links: Einordnung der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu anderen Materialien; rechts: Marktanalyse der Industrievereinigung Carbon Composites von 2014^[14].

[14]

Eine C-Faser besitzt einen Kohlenstoffgehalt von mindestens 92 Gew.%. Fasern mit einem Kohlenstoffgehalt von über 99 Gew.% nehmen eine besondere Position ein: Hier wird von einer graphitisierten Faser gesprochen.^[16] Die Klassifizierung der C-Fasern erfolgt üblicherweise über die mechanischen Eigenschaften (Abbildung 1). Die Einteilung erfolgt hierbei entsprechend der

Moduli. Die Fasern werden eingeteilt in C-Fasern geringer Moduli (100 GPa), C-Fasern des Mid-Range-Segment (>200 GPa), C-Fasern mit hohen Moduli (>300 GPa) und High Tech Fasern mit ultra hohen Moduli (>500 GPa). Des Weiteren kann noch eine Einstufung nach Zugfestigkeit erfolgen. Die Trennung erfolgt hier ab einer Zugfestigkeit von > 4 GPa.^[17]

Die außergewöhnlichen mechanischen Kennwerte lassen sich durch die chemisch-physikalische Struktur der Faser erklären. Der Aufbau einer Kohlenstofffaser ähnelt dem des Graphits (s. auch Abbildung 3). Graphit besteht aus mehreren hexagonalen Graphenschichten, die sich entlang der Faserrichtung orientieren. Abhängig von der Herstellungsmethode und der chemischen Struktur variiert der Aufbau der C-Faser zwischen graphitischem und turbostratischem (parallele aber nicht vorzugsorientierte Schichten) Kohlenstoff. Pech-basierte Fasern sind eher graphitisch während beispielsweise PAN-basierte C-Fasern eher turbostratische Formen aufweisen. Diese Unterschiede sind die Ursachen kommt es zur angesprochenen Abstufung der Moduli und Festigkeiten.

Die Orientierung der Moleküle innerhalb einer C-Faser zählt die Orientierung zu den wichtigsten Parametern einer C-Faser: Nur wenn der Großteil der Graphitschichten in Vorzugsrichtung, das heißt parallel zur Faserrichtung, weist, kann die chemische Struktur die aufgebracht mechanischen Kräfte verteilen (Abbildung 2).

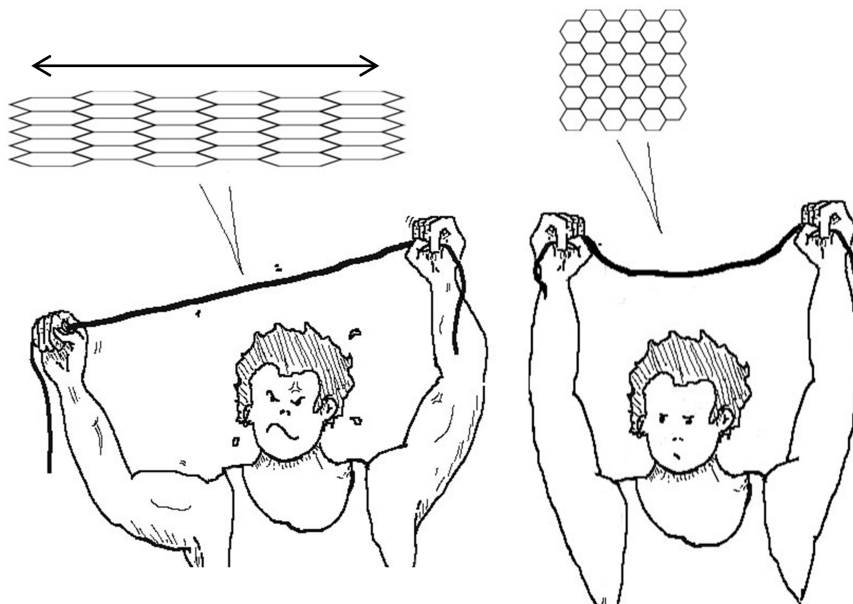


Abbildung 2: Grafische Darstellung der hohen Festigkeit von C-Fasern durch Rückstellkraft der Kohlenstoffhexagone.^[18]

Betrachtet man die theoretisch möglichen Eigenschaften der Graphitschichten, so zeigt sich, dass

selbst moderne C-Fasern noch Potential für eine Optimierung aufweisen. FITZER^[16] ermittelte die Kräfte in den Schichten des Graphits zu :

- C_{11} (kovalente Bindung in der Schicht) : 1050 GPa
- C_{33} (Kraft senkrecht der Schichten) : 36,5 GPa
- C_{44} (Scherung entlang der Schichten) : 4,5 GPa

Die C_{44} Bindungsenergie zeigt, dass für eine C-Faser niemals eine ideale Graphitstruktur vorliegen kann, da es sonst zu einfachem Abgleiten der Schichten käme. Daher sind für bessere mechanische Eigenschaften Fehlstellen und Verknüpfungen in einer leicht turbostratischen Struktur notwendig. CHUNG^[17] und MORLEY^[19] beschreiben, dass sich durch Fehlstellen der intermolekulare Abstand zwischen den Graphenschichten von 0,335 auf 0,344 nm erhöht. Zur Aufklärung des Phänomens der hohen mechanischen Eigenschaften von C-Fasern auf Grund ihrer Herstellungsmethode haben JOHNSON, WATT^{[20],[21]} und andere^{[22],[23],[24]} weitere Untersuchungen der kristallinen Strukturen durchgeführt, die die Notwendigkeit von Fehlstellen in der orientierten Struktur unterstreichen. Nach Berechnungen von SHARP und REYNOLDS ist durch Verknüpfungen der Graphenschichten eine theoretische Festigkeit der C-Faser von 7,5 GPa erreichbar.^[15] Mit 6,3 GPa kommt dabei die Type T1000G von Toray^[25] recht nahe an die potentiell mögliche Festigkeit heran. Somit ist theoretisch noch das Potential vorhanden, die Festigkeit um ca. 16% auf die hypothetisch möglichen Leistung zu steigern. Hier muss ein Weg gefunden werden, eine optimale „Verknüpfung“ der Graphitschichten zu erreichen, ohne die Schichten dabei weiter auseinander zu führen. Gegebenenfalls muss auch versucht werden, eine Annäherung der Schichten zu erreichen, um die Kräfte zwischen den Lagen zu stärken. Eine weiteren Option liegt darin, die Orientierung der Schichten in Vorzugsrichtung weiter zu verbessern. Aktuell wird maximal eine Orientierung von ca. 95 % erreicht. Durch andere Verfahrensmethoden und/oder Präkursoren ließe sich dieser Wert möglicherweise noch steigern.^[26]

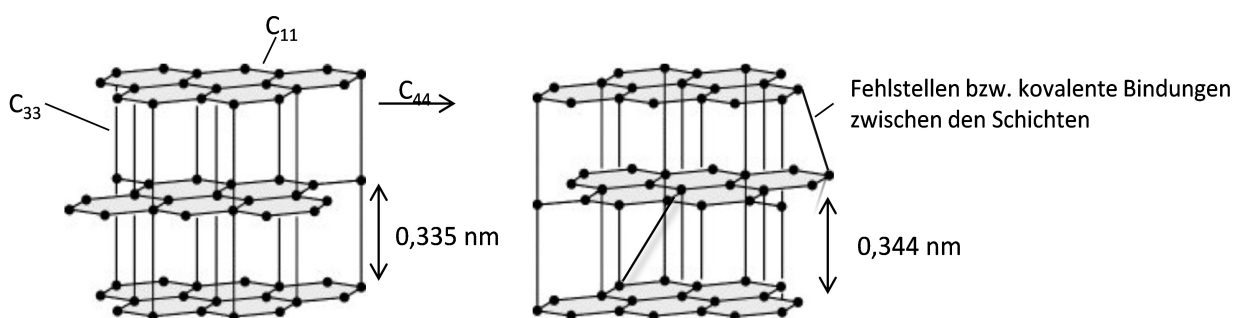


Abbildung 3: Links : Struktureller Aufbau Graphit ; rechts : Struktureller Aufbau einer C-Faser.

2 Motivation und Zielsetzung

Diese Promotionsarbeit erfolgte als wissenschaftlicher Grundstein in Anlehnung an das ComCarbon® Projekt der Fraunhofer-Zukunfts-Stiftung am Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung. Die Herstellung von Präkursorfasern für kommerzielle C-Fasern erfolgt bislang ausschließlich mittels Lösungsspinnen, so dass es sehr aufwändig und teuer ist, C-Fasern herzustellen. Da die Erzeugung einer geeigneten Präkursorfaser den größten Kostenpunkt bei der Kohlenstofffaserherstellung ausmacht, ist durch den Einsatz eines Schmelzverarbeitungsverfahrens ein Absenken der Grundkosten für eine C-Faser möglich (Abbildung 4).

Deshalb sollte ein neuartiges Ausgangsmaterial auf der Basis von Acrylnitril-Copolymeren entwickelt werden, das sich mittels Schmelzspinnverfahren zu einer Präkursorfaser verarbeiten lässt.

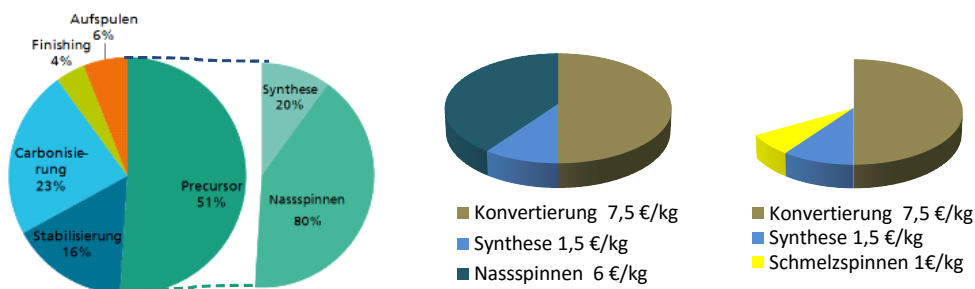


Abbildung 4: Beispielrechnung für Kostenersparnis durch den Einsatz von Schmelzspinnen.^[27]

Das zu entwickelnde Ausgangsmaterial, muss anders als bekannte Polymere mit hohem Acrylnitrilgehalt, über den gesamten Verarbeitungszeitraum (mindestens 30 Minuten) ein stabiles thermoplastisches Verhalten aufweisen. Die Stabilität des Materials sollte dabei über rheologische Messungen des Sol/Gel-Punkts sichergestellt werden. Dieser Punkt beschreibt den Moment, in dem sich Verlust- und Speichermodul schneiden und damit den Verlust der Thermoplastizität.

Die Darstellung des Ausgangsmaterials sollte zu Beginn mittels Lösungspolymerisation erfolgen, da diese eine einfache Suche nach geeigneten Zweitkomponenten aufgrund der leichteren Vorhersage von Einbauverhalten und Molmassen zulässt. Durch die nachfolgende Umstellung auf eine

Heterophasenpolymerisation sollte das Syntheseverfahren sowohl ökonomisch als auch ökologisch durch die weitere Einsparung von Lösungsmittel optimiert werden.

Weiterhin müssen die thermoplastischen Eigenschaften des Polymers nach erfolgtem Schmelzspinnen zur Faser wieder „deaktiviert“ werden, damit eine formstabile weitere Verarbeitung zur C-Faser möglich ist. Hierfür musste eine Methode gefunden werden, die sich in das übrige Verarbeitungsverfahren der Stabilisierung und Konvertierung eingliedern lässt. Ziel war auch hier eine möglichst einfache Lösung. Zwei Strategien waren dabei im Fokus. Die chemische Variante sollte die Zweitkomponente so verändern, dass die Thermoplastizität verschwindet, ohne die mechanischen Eigenschaften oder die Orientierung der Chemiefaser abzusenken. In der physikalischen Variante sollte eine Vernetzung des Polymers durch Strahlung in Form von E-Beam oder UV-Licht bewirkt werden, um so die thermoplastischen Eigenschaften zu unterdrücken.

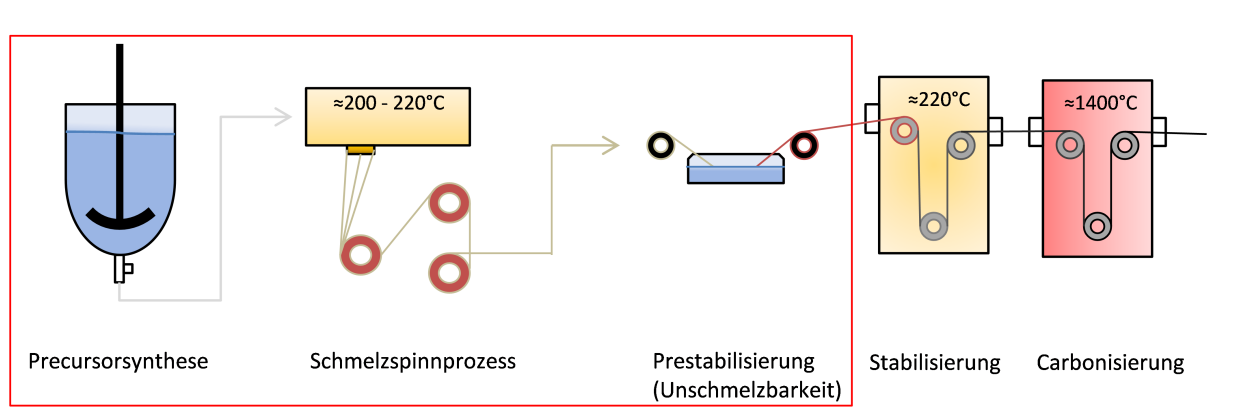


Abbildung 5: Übersicht des Aufbaus der Prozesslinie (roter Kasten: In dieser Arbeit behandelte Aufgabenstellung).

3 Theoretische/ Technische Grundlagen

3.1 Polyacrylnitrilbasierte Kohlenstofffasern

3.1.1 Aktuelle technische Verfahrensweise

Ca. 90 %^[9] der derzeitig erzeugten Kohlenstofffasern basieren auf Acrylnitril-Copolymeren. Gegenüber Pech und Rayon hat die PAN-Faser den Vorteil einer hohen Verfügbarkeit der Rohstoffe. Überdies lassen sich Polyacrylnitril-basierte Materialien einfacher zur Präkursorfaser sowie C-Faser verarbeiten als andere gängige Präkursormaterialien.^[28]

Entsprechend nach dem aktuellen Stand der Technik durchläuft das Ausgangsmaterial bis zur finalen C-Faser ein mehrstufiges Verfahren. Nach der Synthese des Präkursormaterials erfolgt dessen Verarbeitung zur Chemiefaser im Nassspinnverfahren inklusive der damit verbundenen Aufarbeitung wie Waschverfahren und Beschichtungen. Danach erfolgt die Stabilisierung und anschließend die Carbonisierung. Die darauf folgen umfangreichen Nachbearbeitungsschritte, unterliegen den Betriebsgeheimnissen des jeweiligen Herstellers (Abbildung 6).^[15]

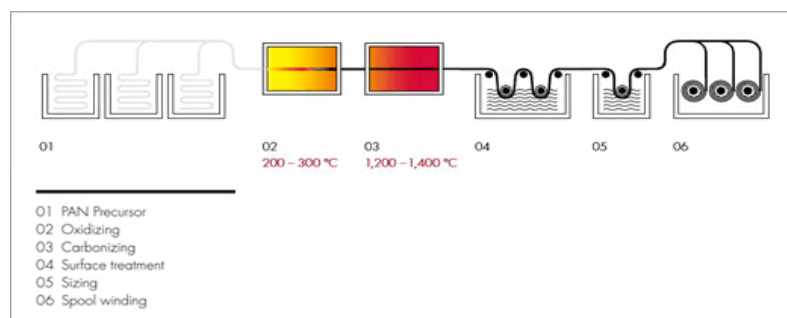


Abbildung 6: Beispielprozesskette SGL Carbon.

Auch im Teilbereich der Präkursorsynthese besitzt jeder Hersteller seine eigenen, teilweise patentierten oder geheimen Rezepturen und Methoden; aus diesem Grund wird nachfolgend nur eine allgemeine Möglichkeit zur Synthese eines geeigneten PAN-basierten Präkursors angegeben. Im Allgemeinen kann man davon ausgehen, dass zur Synthese aktuell eine Heterophasenpolymerisation verwendet wird.^[29] In den offengelegten Beispielen wird das Präkursormaterial hingegen über eine freie radikalische Lösungspolymerisation dargestellt; es

erfolgt eine Polymerisation von Acrylnitril mit einer Zweitkomponente (z.B. Methylacrylat) und einer säuregruppenhaltigen Drittkomponente (z.B. Itaconsäure).^[28] Die Zweitkomponente dient primär dazu, die Verarbeitbarkeit des Polymers zu verbessern, da sich dessen Löslichkeit in den eingesetzten Lösungsmitteln für das Nassspinnen deutlich erhöht.^[30] Zudem wurde festgestellt, dass sich die eingesetzte Zweitkomponente auch positiv auf die C-Fasereigenschaften auswirken kann.^[30]
[31]

Der Einbau einer Säurekomponente erfolgt, um eine effizientere Cyclisierung und Stabilisierung in den nachfolgenden Verfahrensschritten zu gewährleisten, da sich die Cyclisierung durch ionische Einflüsse initiieren und beschleunigen lässt.^[28] Man begrenzt den Anteil der Säurekomponente auf ca. 1 mol%, da es bei zu hohem Säureanteil im Copolymer auch zu einem „Durchbrennen“ der Faser in den späteren Prozessschritten kommen kann.^{[32][33][34][35]}

Im Allgemeinen wird die Lösungspolymerisation in DMSO, wässriger ZnCl₂- oder wässriger NaSCN-Lösung durchgeführt. Die Wahl des eingesetzten Lösungsmittels hängt dabei vor allem von den nachgeschalteten Verfahren ab, da beim Nassspinnen die Polymerlösung direkt weiterverwendet wird. Die angestrebten zahlenmittleren Molmassen der Polymere liegen im Bereich von 70 bis 260 kDa, da man hier gute mechanische Eigenschaften der Faser erhält.^[28]

Die starken Nitril-Nitril-Wechselwirkungen in einem hauptsächlich Acrylnitril-basierten Polymer führen dazu, dass das Polymer erst bei sehr hohen Temperaturen schmilzt, so dass bereits bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts die Zersetzung beginnt und eine Cyclisierung des Systems einsetzt. Daher lässt sich die Chemiefaser bisher nur mittels Nassspinnverfahren herstellen.^[36] Einsatz findet hier nach aktuellem Stand der Technik vor allem das so genannte Trockenspinnen. Hier liegt ein Luftspalt zwischen Spinnkopf und Koagulationsbad. Diese Technik erlaubt, höhere Orientierungen in den Fasern zu erzeugen.^[28]

Unabhängig von der Art des eingesetzten Nassspinnverfahrens wird eine von Verunreinigungen befreite Polymerlösung eingesetzt, deren Konzentration sich an der Molmasse des Präkursormaterials orientiert. Im Allgemeinen liegt der Konzentrationsbereich zwischen 10 und 30 Gew.%. Die Konzentration der Lösung wird hierbei so gewählt, dass sich eine Viskosität ergibt, die es ermöglicht, eine Faser mittels eines Spinnkopfs mit Lochdurchmessern von 50-100 µm darzustellen. Für den Erhalt optimaler Precursorfasern wird die Spinngeschwindigkeit niedriger gehalten, als es das Verfahren erlauben würde, um die Bildung von Fehlstellen wie Poren oder die Ausbildung einer Kern/Hülle-Struktur zu vermindern bzw. zu vermeiden.^[8]

Die dargestellten Chemiefasern werden dann durch Nachwaschen von Resten des Lösungsmittels bzw. des Koagulationsbades befreit und nachfolgend zuerst in heißem Wasser und danach in heißem Dampf nachgereckt, um die Orientierung der Moleküle innerhalb der Faser weiter zu erhöhen.^[10]

Im darauf folgenden Schritt erfolgt der erste Konvertierungsschritt der Faser. In einem Temperaturbereich ab ca. 220 °C wird die lineare Struktur des Präkursors in eine cyclische Struktur umgewandelt. Für die dabei durchlaufenen Mechanismen und die entstehenden Strukturen existieren eine große Zahl an Vorschlägen und Theorien (Abbildung 7).^[37] Bis heute sind die ablaufenden Prozesse nicht vollständig bekannt; die einzelnen Theorien bilden daher nur Teilaspekte einer komplexen Realität ab.

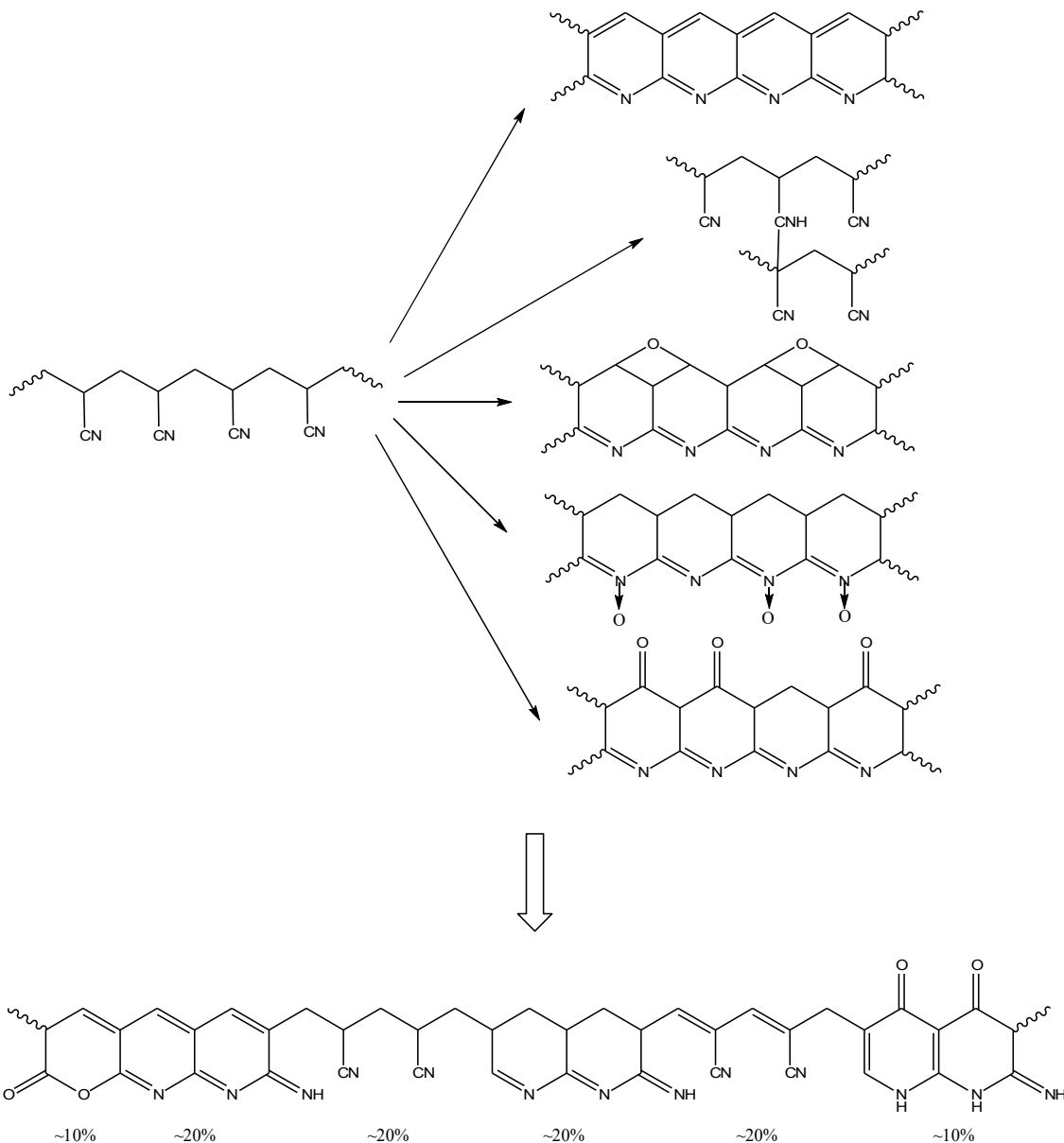


Abbildung 7: Vorgeschlagene chemische Prozesse während der Stabilisierung von PAN.^[37]

Durch erneute thermische Behandlung der stabilisierten Fasern erhält man daraufhin die finalen C-Fasern. Bei Temperaturen von über 1500 °C wird ein Großteil der Heteroatome „ausgeschieden“, so dass nur noch das kovalent verbundene Kohlenstoffgerüst zurückbleibt, das die hervorragenden mechanischen Eigenschaften der Faser bewirkt.^{[28][38]}

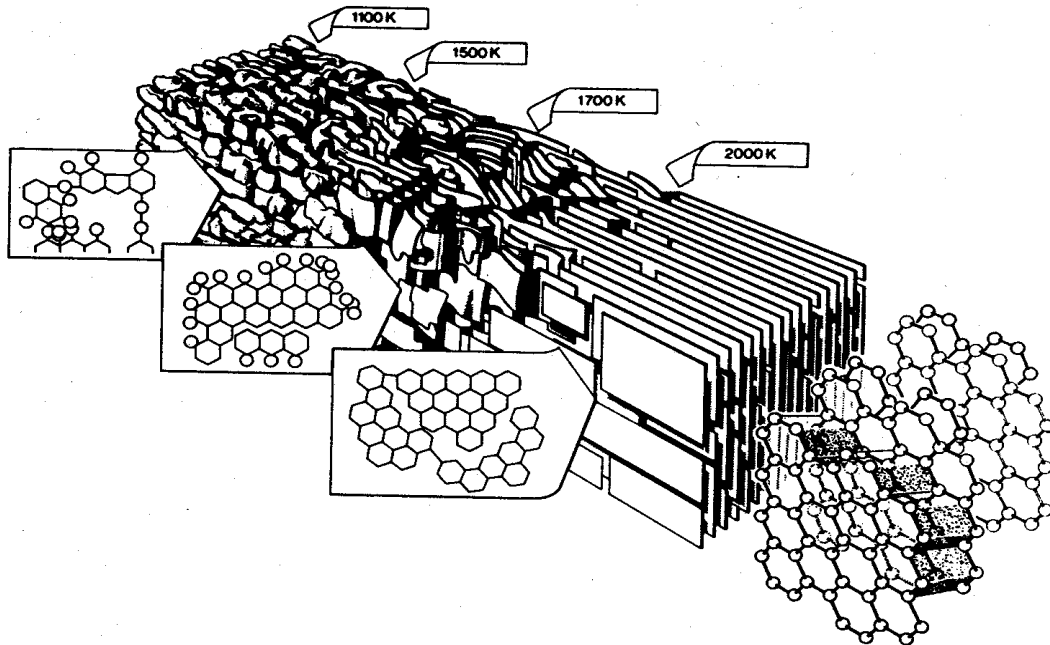


Abbildung 8: Schematische Darstellung der strukturellen Veränderung während der Carbonisierung.^[38]

3.1.2 thermoplastisches Polyacrylnitril

Die Herstellung der C-Faser nach dem in 3.1.1 beschriebenen Prozess ist kostenintensiv. Günstiger und ökologischer wäre ein Schmelzspinnverfahren.^[27] Das Homopolymer des Acrylnitrils besitzt einen Glaspunkt von ca. 105 °C und einen Schmelzpunkt um ca. 300 °C. Der Schmelzpunkt kann allerdings mit Standardmethoden nicht bestimmt werden^{[39][40]}, da ab einer Temperatur von ca. 220 °C die thermische Stabilisierung des Polymers einsetzt.

Grund für den hohen Schmelzpunkt sind die starken Wechselwirkungen zwischen den Nitril-Gruppen.^[41] Das Dipolmoment liegt mit einem Wert von 4,6 Debye^[42] weit über dem Wert für das Dipolmoment des Wassers (1,85 Debye), was die wirkenden Kräfte eindrucksvoll beschreibt. Da es eine derartig starke Wechselwirkung zwischen den Repeatingeinheiten gibt, liegt der Schluss nahe, dass Polyacrylnitril diskrete kristalline Phasen aufweist. Dies ist aber umstritten; in der Literatur

existieren daher für PAN zwei Beschreibungen.^[43]

- Ein Ansatz bezeichnet es als amorphes Polymer mit einem hohen Anteil an „Nebenbindungen“ durch die Nitril-Wechselwirkungen.
- Eine andere Definition beschreibt es als zwei-dimensionale flüssigkristallartige Struktur mit hoher Zahl an Defektstellen.

Nach beiden Definitionen müssen die Nitril-Nitril-Wechselwirkungen unterdrückt oder zumindest stark geschwächt werden, um den Schmelzbereich des Polymers zu senken. Thermodynamisch lässt sich ein Schmelzen im einfachsten Fall durch die Beziehung

$$T_m = \Delta H_m / \Delta S_m \quad (1)$$

beschreiben. Die Entropie (ΔS_m) ist im Schmelzvorgang die treibende Kraft. Im Fall des PAN ist diese jedoch gering; folglich muss die Enthalpie (ΔH_m) gesenkt werden, um eine signifikante Absenkung der Schmelztemperatur (T_m) zu erreichen. PAN weist jedoch definitionsgemäß keine klassische Kristallinität und somit auch keinen klassisch thermisch detektierbaren Schmelzpunkt sondern einen Erweichungspunkt auf^[43]. Dieser lässt sich durch Zugabe von polaren Additiven wie Wasser, Glycerin oder Propylencarbonat als Weichmacher so weit herabsenken, dass man eine thermisch verarbeitbare Schmelze erhält.

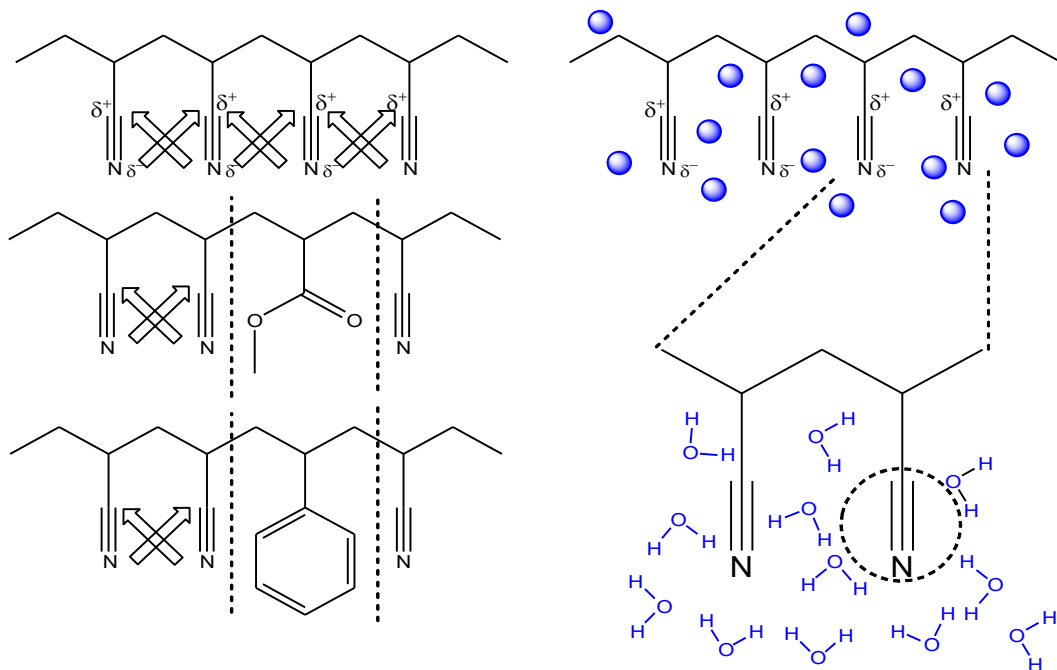


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Nitril-Wechselwirkung und deren Unterbindung.

Schon in den 80er Jahren versuchte die BASF ein „Schmelzspinnverfahren“ durch den Einsatz eines Wasser/Acetonitril-Gemisches als Weichmacher für gängige Nassspinnprecursoren zu etablieren.^[44] Bei diesem Verfahren wird die Schmelzbarkeit durch die hohe Mobilität und Polarität der zugesetzten Lösungsmittel erreicht. Die Wirksamkeit des Weichmachers ist von dessen Dipolmoment abhängig. Von FLORY wurde für den Einsatz von kleinen Molekülen als Weichmacher (äußere Weichmacher) eine Formel aufgestellt, die den Einfluss auf den Schmelzpunkt veranschaulicht.

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \left(\frac{R \cdot V_U}{\Delta H_U \cdot V_1} \right) \cdot (V_f - X \cdot V_f^2) \quad (2)$$

T_m, T_m^0 = Schmelzpunkte Polymer mit bzw. ohne Weichmacher
 R = ideale Gaskonstante
 H_U = Kristallisationsenthalpie
 V_U, V_1 = Molares Volumen Repetiereinheiten und Weichmacher
 V_f = Volumenanteil Weichmacher
 X = Wechselwirkungskonstante Polymer/Weichmacher

Auch für eine Veränderung des Schmelzpunkts durch den Einsatz von weiteren Monomeren (innere Weichmacher) hat FLORY eine allgemein gültige Beziehung aufgestellt.

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \left(\frac{R}{H_U} \right) \cdot X_B \quad (3)$$

X_B = Molenbruch nicht-kristalline Phase

Für Gleichung (3) wird davon ausgegangen, dass der Einsatz eines weiteren Monomers zur Unterbrechung bzw. zur Verkürzung der kristallisationsfähigen Segmente der Polymerkette und somit zu einer Reduzierung der Zahl und Größe der Kristallite führt. Da die Oberflächenenergie für die Kettensegmente im kristallinen Bereich die höchste freie Energie aufweist, reduziert die Verkleinerung der Kristallite und die damit einhergehenden Vergrößerung des Oberflächen/Volumen Verhältnisses die Schmelztemperatur.

Der Einsatz solcher „innerer Weichmacher“ für Polyacrylnitril wird schon seit den 50er Jahren intensiv erforscht. 1954 haben WEINSTOCK et al^[45] 15-30 mol% des Acrylnitrils durch Methacrylnitril ersetzt und damit schmelzbares PAN dargestellt und sogar Filamente erzeugt. Später zeigte sich, dass schon kleine Seitengruppen wie Chlor in Polyvinylchlorid oder auch kurze Seitenketten aus Ethyleneinheiten zu einer Schwächung der Nitril-Nitril-Wechselwirkungen führen, indem eine elektrostatische oder rein räumliche Abschirmung erzeugt wird, die die Wechselwirkungen unterbricht. Ebenso effektiv sind große, sterisch anspruchsvolle Seitengruppen

wie Phenylgruppen, die eine noch größere sterische Abschirmung und räumliche Trennung der Nitrile im Polymer erzeugen.^[46]

Aktuellere Forschungen wurden hauptsächlich von BHANU et al^{[41][36]} am Virginia Institute of Technology sowie von unterschiedlichen Forschern am Oak Ridge National Laboratory^{[47][48][49]} durchgeführt. Hier wurde das Hauptaugenmerk auf Methylacrylat als Zweitkomponente für die Präkursoren gelegt, da sich hiermit ein schmelzbares PAN darstellen lässt, das zudem die höchste Kohlenstoffausbeute aller verfügbarer PAN-Copolymere besitzt. Allerdings wurde auch hier kein Durchbruch für schmelzbares PAN erreicht, da sich dieses Material als nicht verarbeitbar herausgestellt hatte.^[49]

Für nassgesponnene Präkursoren existieren Arbeiten über den Einfluss unterschiedlicher Zweitkomponenten auf die Eigenschaften der Filamente. Hierbei zeigte sich beispielsweise, dass die Länge der Seitenkette der Zweitkomponente die mechanischen Eigenschaften der Fasern stark beeinflusst.^{[31][28]} Zum einen fällt die Ausbeute an Kohlenstoff in der resultierenden C-Faser mit zunehmender Länge der Seitenkette, zum anderen steigert eine längere Seitenkette zwar die Orientierung der Präkursorfaser, die Orientierung der Kohlenstofffaser hingegen nimmt ab. Des Weiteren nehmen auch die mechanischen Eigenschaften mit steigender Länge der Seitenkette ab.^[31] Daher ist eine ausgewogene Balance zwischen den zu wählenden Parametern für ein gut schmelzverarbeitbares Polymer auf Basis von Polyacrylnitril notwendig.

Außerdem ist für eine Absenkung des Schmelzpunkts und eine gute Verarbeitbarkeit von Polyacrylnitril-basierten Copolymeren auch eine möglichst statistische Verteilung der eingesetzten Monomere entscheidend, um eine maximale Verkleinerung der Kristallite zu erreichen.^[41]

3.2 Polymerisationstechniken

Polyacrylnitril-Präkursoren können durch freie radikalische Polymerisation in Lösung oder in Heterophase dargestellt werden.

3.2.1 Freie radikalische Polymerisation in Lösung^[50]

Die radikalische Polymerisation von Vinylmonomeren ist ein Kettenwachstumsprozess. Hierbei erfolgt die Bildung des Polymeres über die Initiierung, das Kettenwachstum und einen abschließenden Abbruchprozess. Im ersten Schritt wird ein initiierendes Radikal gebildet, das im

Allgemeinen durch den stimulierten Zerfall eines Initiators entsteht (Abbildung 10).

Das so gebildete Radikal addiert nun an die Doppelbindung des Vinylmonomers, wobei der radikalische Zustand erhalten bleibt. Die Addition erfolgt dabei in der Regel über eine Anti-Markovnikov-Addition, da hierfür die Aktivierungsenergie geringer ist als für eine Markovnikov-Addition. Hierbei wirken sich Substituenten an der Doppelbindung auf deren Stabilität aus, indem das Radikalzentrum durch Mesomerie und Hyperkonjugation beeinflusst wird.

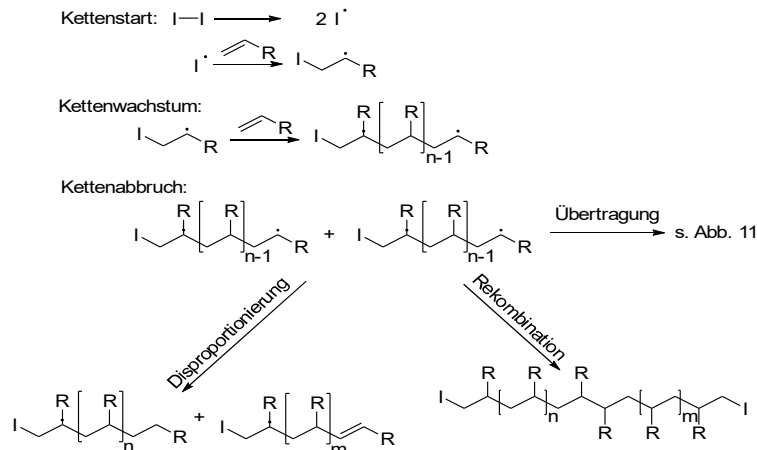


Abbildung 10: Schema einer freien radikalischen Polymerisation.

Das Kettenwachstum erfolgt über die stetige Anlagerung von neuen Monomereinheiten an das zu Beginn gebildete Radikal. Auch hier liegt eine hohe Regioselektivität vor, die zur so genannten „Kopf-Schwanz“-Verknüpfung führt.

Im letzten Schritt wird die Reaktion durch Rekombination oder Disproportionierung der Polymerradikale abgebrochen. Bei der Rekombination kommt es zur Ausbildung einer Kohlenstoff/Kohlenstoff-Bindung durch die Kombination zweier Radikale. Bei der Disproportionierung kommt es zu einer Übertragung eines Wasserstoffatoms von einer wachsenden Kette auf eine benachbarte, wodurch die Molmassen der Polymere im Unterschied zur Rekombination nahezu unverändert bleiben. Die auftretenden Abbruchreaktionen finden nicht ausschließlich an den Kettenenden statt, sondern es kommt neben linearen Ketten auch zu verzweigten Strukturen (Abbildung 11).

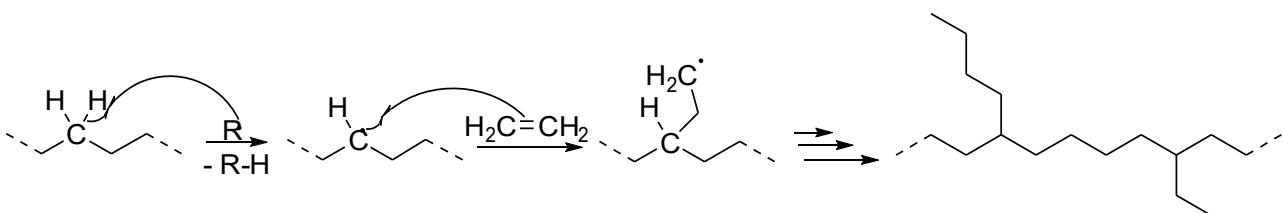


Abbildung 11: Schematische Darstellung einer einfacher Verzweigungsreaktion

3.2.1.1 Radikalische Copolymerisation

Setzt man bei einer Polymerisation mehrere Monomere ein, erhält man Copolymere. Die mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften dieser Copolymere entsprechen im einfachsten Fall den Eigenschaften der Homopolymere der einzelnen Komponenten und zwar zu den jeweiligen Anteilen, zu denen sich das Polymer aus ihnen zusammensetzt.

Um solche Copolymerisationssysteme zu beschreiben, wurden mehrere Modelle entwickelt. Die meisten Systeme lassen sich dabei mit dem einfachen Terminal-Modell beschreiben, das davon ausgeht, dass nur die letzte Repetiereinheit einen Einfluss auf die Reaktivität mit den vorhandenen Vinylmonomeren hat.^[51] In diesem Fall unterscheidet man vier verschiedene Wachstumsreaktionen. Für den Fall einer idealen Polymerisation beschreibt das Terminal-Modell die Zusammensetzung durch die differentielle Copolymerisationsgleichung (LEWIS-MAYO-Gleichung)^[52] (Gleichung 4) sowie die Sequenzlängenverteilung innerhalb des Polymers hinreichend genau.^{[53][54]} Allerdings ist z.B. die Beschreibung des mittleren Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten nicht mehr exakt möglich.^[55]

$$M_1 = \frac{r_1 \cdot m_1^2 + m_1 \cdot m_2}{r_1 \cdot m_1^2 + 2 \cdot m_1 \cdot m_2 + r_2 \cdot m_2^2} \quad (4)$$

m_1 und m_2 in Gleichung 4 stellen die Molenbrüche der Komponenten 1 und 2 der Monomermischung dar. M_1 bzw. M_2 bezeichnet den Molenbruch der Komponenten 1 bzw. 2 im Polymer. Die Variablen r_1 und r_2 sind die Copolymerisationsparameter, die das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten der Homopolymerisation (k_{11} und k_{22}) und der Copolymerisation (k_{12} und k_{21}) der einzelnen Monomere wiedergeben.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (5)$$

Mit diesen Koeffizienten lässt sich nach der Copolymerisationsgleichung (4) die quantitative Zusammensetzung des Polymers anhand der eingesetzten Mengen der Monomere vorhersagen. Durch Auftragung der Molprozent einer Komponente im Ausgangsgemisch gegen die Molprozent der Komponente im Polymer erhält man die für diese Copolymerisationen charakteristische Kurve (Abbildung 12), die eine Abschätzung der Copolymerisationsparameter erlaubt (vgl. unten).

Die exakte Bestimmung der Copolymerisationsparameter kann über unterschiedliche Wege erreicht werden. Die grundlegende Form wurde im Jahre 1944 durch LEWIS und MAYO^[52] entwickelt, hierbei werden die Copolymerisationsparameter grafisch aus dem Schnittpunkt einer Schar von Geraden bestimmt, die sich durch die mit Gleichung 4 erhaltenen Werte für r_2 bei einer willkürlichen Wahl des Wertes von r_1 ($0 \leq r_1 \leq 1$) ergibt.

In dieser Arbeit wurde die von FINEMAN und ROSS^[56] im Jahre 1950 linearisierte Form der Copolymerisationsgleichung verwendet.

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{m_2}{m_1} \left(\frac{m_1}{m_2} - 1 \right) = \frac{r_1 \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot [M_1]}{[M_2]} - r_2 \quad (6)$$

Die Bestimmung der Copolymerisationsparameter erfolgt hier nicht mehr grafisch, sondern mathematisch aus der obigen Geradengleichung, wobei sich r_1 als Steigung und r_2 als Ordinatenabschnitt der erhaltenen Gleichung ergibt. Diese Methode lässt allerdings eine freie Zuordnung der Monomere in Gleichung 6 als $M_1|m_1$ bzw. $M_2|m_2$ zu. Dies kann zu unterschiedlichen Ergebnissen für r_1 und r_2 führen. Nichtsdestotrotz ist die Methode besonders einfach in der Anwendung.

Die Copolymerisationsparameter können Werte zwischen 0 und ∞ annehmen, wobei die Bedeutung spezieller Wertepaare für das Copolymerisationsverhalten nachfolgend erläutert ist.

- $r_1 \cdot r_2 = 1$; Spezialfall: $r_1 = r_2 = 1$: In diesem Fall werden die Monomere entsprechend einer Bernoulli-Verteilung in das Polymer eingebaut, was zur Bildung eines ideal statistischen Copolymers führt. Im Spezialfall werden die Monomere zudem entsprechend der Ausgangsmischung in das Polymer eingebaut. Man bezeichnet diesen Fall als ideale azeotrope Copolymerisation.
- $r_1 \cdot r_2 \rightarrow 0$: Bei dieser Kombination kommt es zur Anlagerung des jeweils anderen Monomers und damit zu einem streng alternierenden Copolymer.
- $0 < r_1 \cdot r_2 < 1$: Bei dieser Kombination liegt eine Reaktion zwischen alternierender und ideal statistischer Copolymerisation vor. Werte gegen Null haben alternierenden Charakter und Werte gegen Eins verlaufen eher statistisch.
- $r_1, r_2 > 1$: Hierbei wird die Homopolymerisation gegenüber der Copolymerisation

bevorzugt. Bei Werten $r \gg 1$ kommt es zur Bildung von blockartigen Strukturen.^[57]

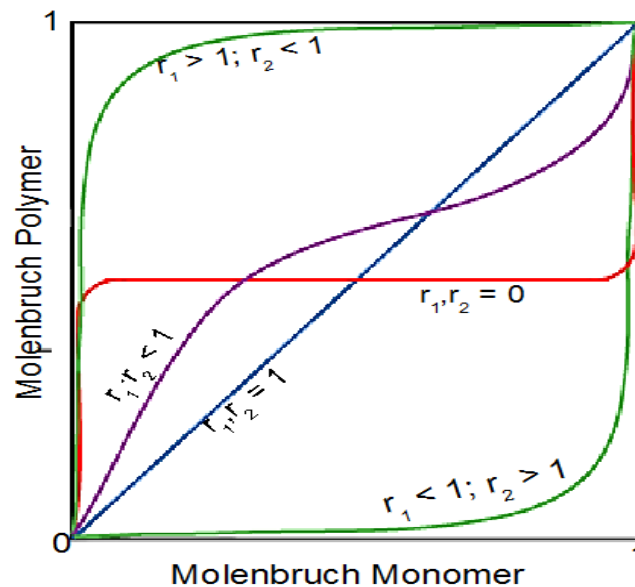


Abbildung 12: Einfluss der Copolymerisationsparameter auf die Zusammensetzung der Copolymere bei unterschiedlichen Ausgangsmischungen.

Im Falle eines Explicit Penultimate Unit Effekts^[58] (EPUE) ist das Terminal Modell nicht ausreichend und es wird zur Beschreibung das Penultimate-Modell verwendet. Dieses geht davon aus, dass die letzten beiden Repetiereinheiten einen Einfluss auf die Reaktivität des Polymerradikals mit den vorhandenen Vinylmonomeren haben. Man erhält daher acht mögliche Wachstumsreaktionen mit den zugehörigen Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p .^[51] Allerdings sind nur wenige Systeme, wie p-Chlorstyrol/ Methylacrylat^[59] oder Laurylacrylat/ Laurylmethacrylat^[60], bekannt, wo es nötig ist, das Penultimate-Modell anzuwenden. Es existieren zudem noch weiter spezifizierende komplexere Modelle, wie das Bootstrap Modell von HARWOOD^[61] und SEMCHIKOV^[62], das auf die reellen Konzentrationsverhältnisse der Monomer-Radikale eingeht.

Zum theoretischen Verständnis und zur Vorhersage der Copolymerisationsparameter wurde von ALFREY und PRICE^[63] das Q - e -Schema entwickelt. In diesem semi-empirischen Schema werden einem Monomer eine bestimmte Polarität (e -Wert) und eine Reaktivität (Q -Wert) zugeordnet. Diese Werte wurden mittels der Gleichung 7 ermittelt; in der für Styrol die Werte $Q = 1,0$ und $e = -0,8$ willkürlich als Bezugswerte festgesetzt wurden.

$$\begin{aligned}
 r_1 &= \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{P_1 \cdot Q_1 e^{(-e_1 \cdot e_1)}}{P_1 \cdot Q_2 e^{(-e_1 \cdot e_2)}} = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot e^{(-e_1 \cdot (e_1 - e_2))} \\
 r_2 &= \frac{Q_2}{Q_1} \cdot e^{(-e_2 \cdot (e_2 - e_1))}
 \end{aligned} \tag{7}$$

Nachdem die Werte für r_1 und r_2 für Styrol und diverse Monomere experimentell ermittelt wurden, konnten die Q - und e -Werte dieser Monomere mittels der Gleichung 7 berechnet werden. Aus der Vielzahl experimentell ermittelter Werte für r_1 und r_2 und den daraus berechneten Q - und e -Werten wurde das grafische Q - e -Schema erstellt (Abbildung 13): Die Monomere wurden entsprechend ihrer Wertepaare in ein Koordinatensystem eingeordnet. Das Koordinatensystem wurde in vier Felder eingeteilt, deren Grenzen entsprechend der Resonanzstabilisierung der Radikale der Monomere gesetzt sind. Die Grenze zwischen den oberen und unteren Feldern bildet dabei die Abszisse, die Grenze zwischen den linken und rechten Feldern bildet eine Parallele zur Ordinate, die die Abszisse bei $Q = 0,34$ schneidet. In den beiden linken Feldern befinden sich die Monomere, die schlecht resonanzstabilisierende Radikale bilden. Die Radikale der Monomere, die sich in den beiden rechten Feldern befinden, weisen dagegen eine gute Resonanzstabilisierung auf. Monomere, die ähnliche Q -Werte, aber unterschiedliche e -Werte aufweisen, haben eine starke Tendenz zur Copolymerisation. Bei unterschiedlichen Q -Werten und ähnlichen e -Werten erfolgt hingegen keine Copolymerisation. In den anderen Fällen hängt es von den Differenzen der Werte ab, ob und in welcher Weise eine Copolymerisation stattfindet. Anhand des Q - e -Schemas lassen sich wiederum Copolymerisationsparameter unbekannter Monomerpaare aufgrund ähnlicher Struktur zu Monomeren, deren Q - e -Werte bekannt sind, abschätzen. Die Copolymerisationsfähigkeit und -typ für ein neues Paar von Monomeren kann somit zumindest qualitativ vorhergesagt werden.

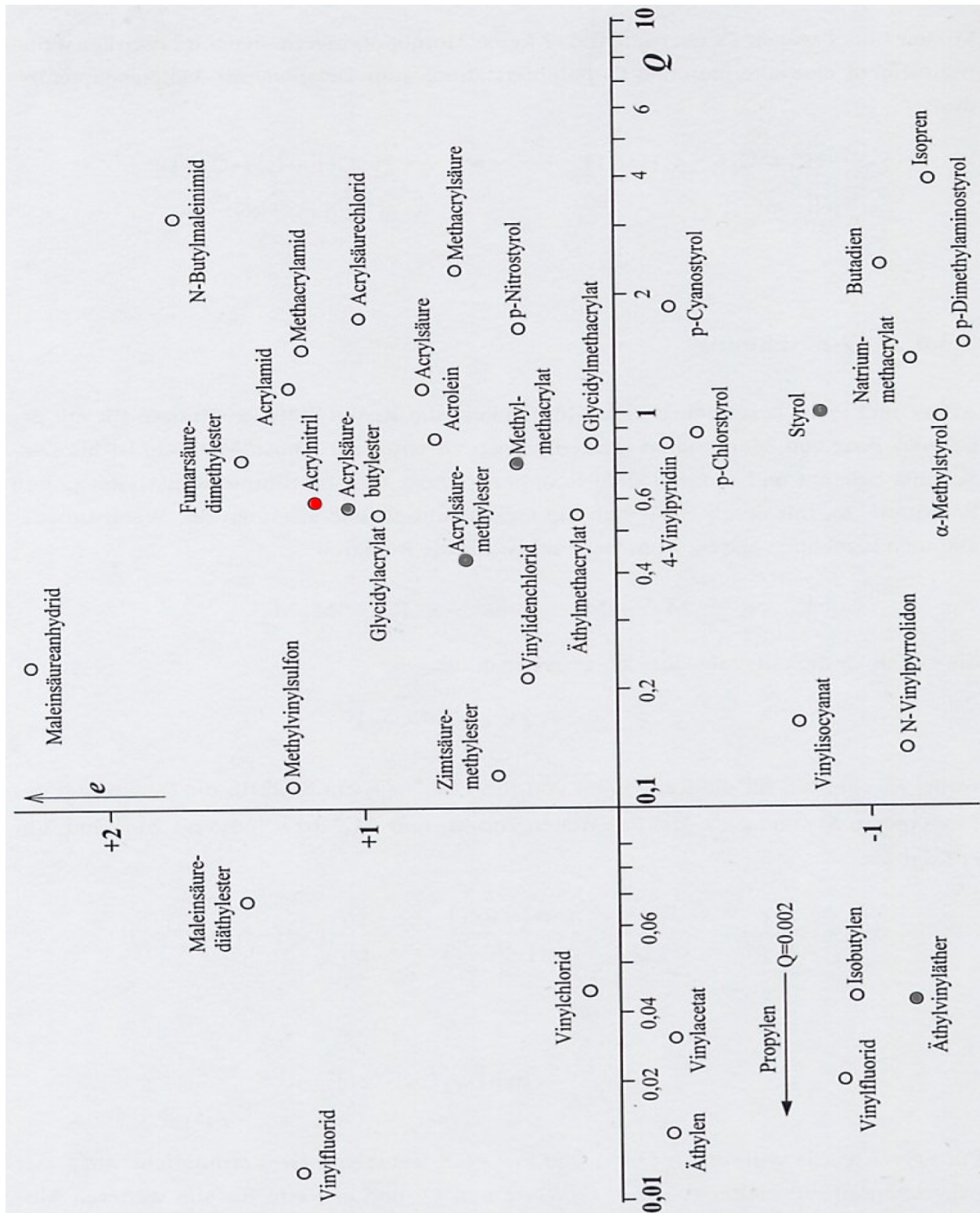


Abbildung 13: Q-e-Schema nach Alfrey und Price^[50]; einige der eingesetzten Zweitkomponenten ● und das Acrylnitril ● sind darin hervorgehoben.

3.2.1.2 Kinetik

Das Bruttogeschwindigkeitsgesetz für eine freie radikalische Polymerisation kann aus der Abfolge der einzelnen Teilreaktionen hergeleitet werden.

Der Initiatorzerfall folgt bei einer thermischen Zersetzung einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, d.h. einer linearen Konzentration-Zeit-Beziehung:

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_d \cdot [I] \quad (8)$$

$[I]$ = Initiatorkonzentration

t = Zeit

k_d = Zerfallskonstante des Initiator

Pro zerfallenem Initiatormolekül entstehen zwei Radikale, was sich in der nachfolgenden Gleichung widerspiegelt.

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] \quad (9)$$

$[R\cdot]$ = Radikalkonzentration

f = Radikalausbeute

Für die Aufstellung eines einfachen Bruttogeschwindigkeitsgesetzes müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein.

- i. Die Reaktion muss irreversibel ist.
- ii. Für alle in der Reaktion vorliegenden Radikale muss das BODENSTEIN'sche Quasistationaritätsprinzip gelten. Hierbei wird die Initiierung über den Initiatorzerfall und die Wachstumsreaktion über das Kettenwachstum und den Kettenabbruch beschrieben:

$$\frac{d[I\cdot]}{dt} = 0 = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] - k_i \cdot [I\cdot] \cdot [M] \quad (10)$$

$[I\cdot]$ = Konzentration Initiatorradikale

$[M]$ = Monomerkonzentration

k_i = Initiierungskonstante

$$\frac{d[P_n\cdot]}{dt} = 0 = k_i \cdot [R\cdot] \cdot [M] - k_t \cdot [P_n\cdot]^2 \quad (11)$$

$[P_n\cdot]$ = Konzentration Polymerradikale

k_t = Terminierungskonstante

- iii. Die Konzentration des Initiators muss über die gesamte Reaktion konstant bleiben.

- iv. Die Geschwindigkeit der Reaktion muss hauptsächlich durch das Kettenwachstum bestimmt sein.

$$v_{Br} = - \frac{d[M]}{dt} \approx k_i \cdot [R \cdot] \cdot [M] + k_w \cdot \sum [P_n \cdot] \cdot [M] \quad (12)$$

$$\begin{aligned} v_{br} &= \text{Bruttogeschwindigkeit} \\ k_w &= \text{Wachstumsgeschwindigkeitskonstante} \end{aligned}$$

- v. Es wird ausschließlich der Kettenabbruch für die Terminierung von Radikalen in Betracht gezogen und jegliche Übertragungsreaktion außer Acht gelassen.
- vi. Die Reaktivitäten aller in der Reaktion vorhandenen Polymerradikale müssen identisch sein.

Da die Punkte ii und iii voraussetzen, dass sich die Reaktion im stationären Zustand befindet, kann die Bestimmung des Bruttogeschwindigkeitsgesetzes nur im Umsatzbereich von 1 – max. 10% erfolgen. Ab diesem Punkt setzen u.a. Viskositätseffekte ein, so dass es zu weniger Abbruchsreaktionen kommt, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt. ^[50]

Die Bruttogeschwindigkeit ergibt sich aus der Steigung der Monomerkonzentration gegen die Zeit. Aus den Gleichungen 10 und 11 ergeben sich die nachfolgenden Zusammenhänge.

$$[P_n \cdot] = \sqrt{\frac{k_w \cdot [R \cdot] \cdot [M]}{k_t}} \quad (13)$$

$$[R \cdot] = \frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_i \cdot [M]} \quad (14)$$

Durch das Einsetzen von Gleichung 14 in 13 und Substitution von P_n aus Gleichung 15 erhält man den Ausdruck für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit (Gleichung 16). Gleichung 15 stellt hierbei die formale Polymerisationsgeschwindigkeit als Abnahme der Monomerkonzentration über die Reaktionszeit dar.

$$- \frac{d[M]}{dt} = \sum_i k_w^i \cdot [P_n \cdot] \cdot [M] \quad (15)$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = v_{Br} = k_w \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot f \cdot k_d}{k_t}} \cdot \sqrt{[I]} \cdot [M] = k_{Br} \cdot \sqrt{[I]} \cdot [M] \quad (16)$$

Gleichung 16 ist auch als das Quadratwurzelgesetz bekannt. Aus ihm ist zu entnehmen, wird die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit von den Konstanten k_w , k_t und k_d bestimmt. Neben der Geschwindigkeit kann nun auch der zahlenmittlere Polymerisationsgrad im stationären Bereich mathematisch bestimmt werden (Gleichung 17), denn dieser ergibt sich aus dem Quotienten aus Polymerisationsgeschwindigkeit und den Abbruchprozessen.^[64]

$$P_n = \frac{2}{1 + \delta_d} \cdot \frac{k_w \cdot [M]}{2 \cdot \sqrt{f \cdot k_t \cdot k_d} \cdot [I]} \quad (17)$$

δ_d = Koeffizient aller Terminierungsreaktionen

Beim Quadratwurzelgesetz handelt es sich um die Beschreibung einer ideal verlaufenden Polymerisation. Freie radikalische Polymerisationen verlaufen aber in der Regel nicht vollständig ideal. In der Abwandlung des Quadratwurzelgesetzes gehen die Variablen I und M mit unterschiedlicher Gewichtung ein, so dass hier Abweichungen von der Idealität berücksichtigt werden (Gleichung 18). Bei dieser „allgemeinen Form des Quadratwurzelgesetzes“ verändern sich die Exponenten, wenn die Reaktion von der Idealität abweicht.

$$v_{Br} = k_{Br} \cdot [I]^a \cdot [M]^b \quad (18)$$

Sind die Werte der Exponenten in Gleichung 18 bekannt, kann durch Umstellung nach k die Polymerisationskonstante bestimmt werden, so dass man eine vollständige kinetische Beschreibung der Bruttogeschwindigkeit erhält.

$$k_{Br} = \frac{v_{Br}}{[I]^a \cdot [M]^b} \quad (19)$$

Besonders in den 50er und 60er Jahren wurde zu dieser Thematik eine Vielzahl an Arbeiten durchgeführt, die zeigen sollten, warum es bei der Mehrzahl von Polymerisationen zu einer Abweichung von der Idealität kommt.^{[65][66][67]} Lange ging man davon aus, dass die Reaktivität des aktiven radikalen Kettenendes und damit die Additionsreaktion, durch die Größe des Polymers bestimmt wird. Ein solcher Zusammenhang konnte allerdings nur in Einzelfällen nachgewiesen

werden. Allerdings wirkt sich die Größe des Polymers auf die Terminierungsreaktion aus, dies geschieht über eine Diffusionskontrolle aufgrund der Beweglichkeit der Kettensegmente.^[68] Dieser Effekt tritt vornehmlich für Polymerketten mit mehr als 100 Repetiereinheiten auf.^[69]

Für heterogene Systeme wird eine Abweichung von der Idealität durch die „Occlusion Theory“^[70] beschrieben. Der Effekt beruht auf der Immobilisierung von radikalischen Kettenenden durch Ausfallen des entstandenen Polymers aus der Lösung. Hierbei verändert sich der Exponent des Initiatorterms von 0,5 auf über 0,5 bis 1. Für homogene Systeme lässt sich ein ähnlicher Effekte vorstellen und interpretieren. Weitere Einflüsse verschiedener Reaktionsbestandteile wurden untersucht und interpretiert (Tabelle 2):^[69]

Tabelle 2: Effekte nicht idealer Kinetik auf die Exponenten des Bruttogeschwindigkeitsgesetzes

Übertragungseffekt auf	Auswirkung auf	
	[M] ^b	[I] ^a
Initiator	~ 1	komplex
Monomer	0 – 1	0,5 – 1
Lösungsmittel	> 1	0,5 – 1
Additive	~ 1	0,5 – 1
Polymer	~ 1	0,5 – 1
Rekombination	> 1	0 – 0,5
Primärradikalterminierung	> 1	0 – 0,5
Primärradikalübertragung	> 1	0 – 0,5
diffusionskontrollierte Terminierung	> 1	< 0,5
Elektronen Donor/Akzeptor Komplexe	> 1	0,5

➤ Degradativer Effekt

Im Fall der idealen Kinetik einer Polymerisation ist die Reaktivität aller vorhandenen Radikale identisch. Im Realfall kann es aber Unterschiede in der Reaktivität der Radikale geben, so dass ein bestimmtes Radikal langsamer oder schneller weiterreagiert und somit die Gesamtgeschwindigkeit der Polymerisation beeinflusst.

➤ Übertragung zum Initiator

Kommt es zu einer Übertragung von Radikalen auf den Initiator, hat dies eine starke Einwirkung auf die Kinetik der vorliegenden Polymerisation.

➤ Übertragung zum Monomer

Wird ein Radikal auf ein Monomer übertragen, so erhält man ein Molekül mit Radikalfunktion und Doppelbindung. Es wurde gezeigt^[69], dass sich solche „mutierten“ Monomere meist sehr unreaktiv verhalten, besonders im Falle einer guten Resonanzstabilisierung des Radikals.

➤ Übertragung zum Lösungsmittel

Bei der Übertragung von Radikalen zum Lösungsmittel wird von ONYON^[71] postuliert, dass sich die Radikalkonzentration durch diese Art der Übertragung verringert, da das neu erzeugte Radikal nicht mehr an der Initiierung neuer Ketten teilnimmt. JENKINS^[72] hingegen geht von einer starken Verringerung, nicht aber von einem Terminieren der radikalischen Spezies aus.

➤ Übertragung auf Additive

Hier kommt es zur Abweichung von der Idealität, da z.B. mit einem Kettenüberträger wie Mercaptanen eine weitere aktive Komponente in das Polymerisationssystem eingefügt wird, das über eine eigene Geschwindigkeit der Initiierung verfügt.

➤ Übertragung zum Polymer

Hier liegt ein ähnlicher Zusammenhang vor wie bei der Übertragung auf ein Additiv, da auch hier aktive radikalische Spezies geschaffen werden, die mit einer eigenen Geschwindigkeit in die Polymerisationsreaktion eingehen.

➤ Monomerkonzentrationsabhängige Initiierung

Die monomerkonzentrationsabhängige Initiierung tritt auf, wenn die Geschwindigkeit der Polymerisation eines Monomers der des Initiatorzerfalls ähnlich ist.

➤ Rekombination der Initiatorradikale

Es kommt zur Bildung eines dem Initiator verschiedenen Moleküls, wie es beispielsweise bei Azoinitiatoren geschieht. Da diese Rekombinationsprodukte nicht mehr

in radikalische Spezies zerfallen, wird durch diesen Effekt die Gesamtkonzentration an Initiator im System reduziert.

➤ Primärradikalterminierung

Hier treten die gleichen Effekte auf wie bei der Rekombination von Initiatormolekülen. In diesem Fall reduziert sich die Radikalkonzentration durch die Terminierung an wachsenden Polymerketten.

➤ Primärradikalübertragung

Dieser Fall tritt nur auf, wenn die Monomerkonzentration gering ist oder wenn das Molekül, auf das das Radikal übertragen wird, sehr reaktiv ist. Hierdurch wird die Konzentration des eigentlichen Kettenstarters stark reduziert und eine konkurrierende Reaktion durch das Übertragungsprodukt, das eine eigene Initiierungskinetik aufweist, erzeugt.

➤ diffusionskontrollierte Terminierung

Zur Diffusionskontrolle von Terminierungen existieren drei unterschiedliche Theorien:

- Eine Theorie besagt, dass der Annäherungsschritt der Radikale aus größerer Entfernung durch Diffusion der kontrollierende Schritt ist.
- Ein anderer Ansatz geht davon aus, dass diese Annäherung der Radikale aus größerer Entfernung unbedeutend ist. Erst die Diffusion der Kettensegmente, die die Radikale auf Reaktionsentfernung bringt, ist geschwindigkeitsbestimmend. Diese Theorie wird beispielsweise von der Polymerisation von Methylmethacrylat gestützt, da bei hohen Viskositäten hier die Polymerisationsgeschwindigkeit stark beeinflusst wird.
- Die dritte Theorie geht davon aus, dass nur die Bewegung des radikalischen Kettenendes für die Polymerisationsgeschwindigkeit von entscheidender Bedeutung ist und der Term der Kettensegmentbewegung vernachlässigbar ist.

➤ Elektronen Donor/ Akzeptor Komplexe

In diesem Fall kommt es zu Bildung von Komplexen aus dem Polymerradikal als Akzeptor und dem Monomer bzw. Lösungsmittel als Donor oder umgekehrt.

3.2.2 Heterophasenpolymerisation

Heterophasenpolymerisationen finden eine breite Anwendung in der Technik, da hiermit eine Vielzahl an Produkten sicher und unkompliziert hergestellt werden können. Der Einsatz von Heterophasenpolymerisationen begann im frühen 20. Jahrhundert mit der Entwicklung von Synthesekautschuk.^[73] Ende der 20er Jahre begannen intensive Untersuchungen auf diesem Gebiet, die 1933 zu einem Patent zur Herstellung von Styrol-Butadien-Kautschuk führten.^[74] Eine wichtige Methode der Heterophasenpolymerisation ist die Emulsionspolymerisation. Für diese wurden in den Folgejahren Untersuchungen zu nahezu allen kommerziell genutzten Monomeren wie Styrol^[75], Acrylnitril^[76] oder Vinylchlorid^[77] durchgeführt. Nach Arbeiten von FITCH^{[78],[79]}, GARDON^[80] und VANDERHOFF^[81] führte FINKENTSCHER^{[82],[83]} eine erste qualitative Beschreibung des Mechanismus der Emulsionspolymerisation ein. Diese wurde aber nur kurzzeitig akzeptiert. Die erste Beschreibung der Emulsionspolymerisation, die lange Zeit allgemein anerkannt wurde, erfolgte durch HARKINS^{[84],[85],[86]} nach dem 2. Weltkrieg. Das heute akzeptierte Modell hat sich gegenüber den Ideen von HARKINS stark weiterentwickelt.^{[87],[88]}

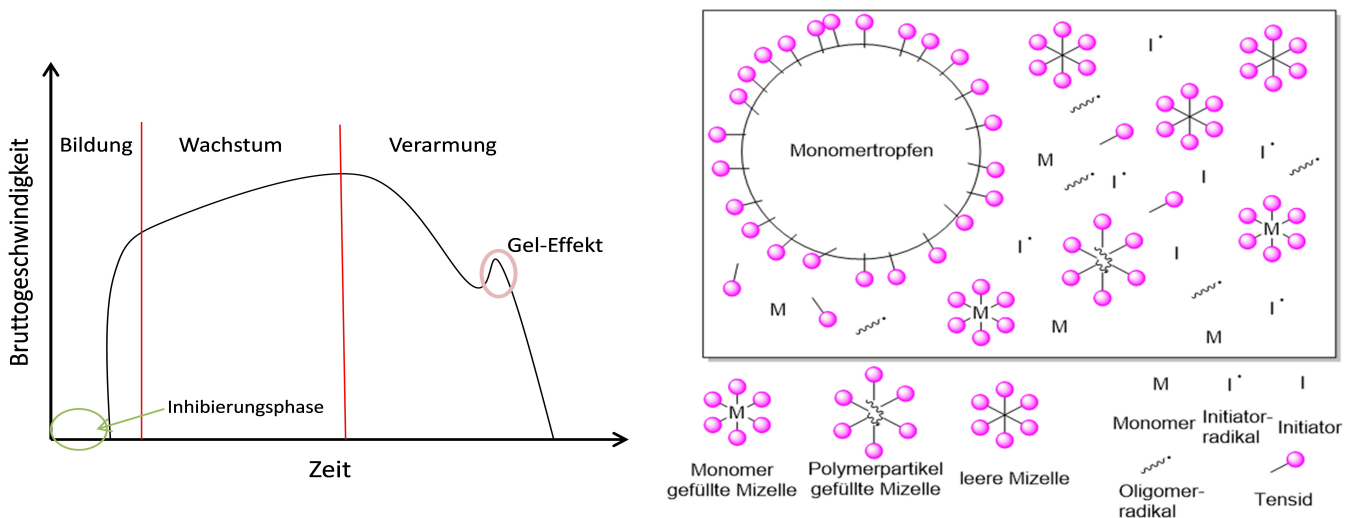


Abbildung 14: links : Darstellung der Bruttogeschwindigkeit v_{Br} über die Zeit;
rechts : Schematische Darstellung Emulsion.

Für die Synthese von Polyacrylnitril können zwei Methoden der Heterophasenpolymerisation verwendet werden: Die Fällungspolymerisation und die Emulsionspolymerisation.^[89]

Bei der Fällungspolymerisation erhält man Polymerpartikel im Größenbereich zwischen 0,1 und 15 μm . Für diese Methode werden wasserlösliche Monomere, ein wasserlöslicher Initiator und z.T. auch ein Emulgator in Wasser (kontinuierliche Phase) gelöst. Startet nun die Polymerisation, bilden

sich Polymerpartikel, die mit Erreichen der kritischen Kettenlänge nicht mehr in der kontinuierlichen Phase löslich sind und ausfallen.

Bei der Emulsionspolymerisation werden Monomere gewählt, die in der kontinuierlichen Phase sehr schlecht löslich sind und eine diskontinuierliche Phase bilden. Um eine stabile Verteilung (Emulsion) des Monomers zu erreichen, wird ein Emulgator hinzugefügt. Der eingesetzte Initiator ist auch hier wasserlöslich, um keine Reaktion in den sich bildenden Monomertröpfchen hervorzurufen.

Acrylnitril ist ein Sonderfall der Emulsionspolymerisation, denn es löst sich zu wenigen Prozent in Wasser. Weiterhin löst sich das Polymer nicht in seinem Monomer.^[90] Sollte eine Polymerisation in den Mizellen erfolgen, so könnte folglich kein zusätzliches Monomer in die Mizellen diffundieren, da es das hier vorliegende Polymer nicht lösen kann. Somit liegt eine Grundvoraussetzung für den Mechanismus der klassischen Emulsionspolymerisation nicht vor. Allerdings kommt es bei der Zugabe von Tensid zu einer Verschiebung des Mechanismus. BOGUSLAVSKY et al.^[91] nehmen an, dass die Partikelbildung im Fall des Polyacrylnitrils nicht hauptsächlich in den Mizellen, sondern auch in der gelösten Monomerphase erfolgt und es erst beim Anwachsen der Polymerketten zu einer Stabilisierung der Partikel kommt, so dass sie nicht mehr ausfallen. Es liegt also eine Kombination aus Fällungspolymerisation und Emulsionspolymerisation vor. BOGUSLAVSKY et al.^[91] postuliert, dass hierbei der Mechanismus der Fällungspolymerisation im Prozess dominant ist.

Die Vorteile der Heterophasenpolymerisation sind vielschichtig. Da die Polymerisation von Monomeren stark exotherm ist, ist eine gute Wärmeabführung in einer Lösungspolymerisation schwer zu erreichen. Im Heterophasenverfahren hingegen ist die Wärmekapazität der kontinuierlichen Phase höher, was zu einer besseren Wärmeabfuhr führt. Auch die Weiterverarbeitung des Latex ist einfacher, da trotz hoher Molmassen niedrige Viskositäten vorliegen.^[92] Weiterhin wird bei diesem Syntheseverfahren im Vergleich zur Lösungspolymerisation Lösungsmittel eingespart, was sowohl ökonomisch als auch ökologisch vorteilhaft ist.

4 Resultate und Diskussion

4.1 Ermittlung einer geeigneten Zweitkomponente mittels Lösungspolymerisation

In Kapitel 3.1.2 wurde erläutert, wie sich ein thermoplastisches Acrylnitril-Copolymer-System erzeugen lässt. Grundlegend ist hierbei die hinreichende Schwächung der Nitril-Nitril-Wechselwirkungen. Es sollte ein thermoplastisches Acrylnitril-Copolymer-System gefunden werden, das auch in der Schmelze langzeitstabil ist. Hierzu wurde der Einfluss folgender Zweitkomponenten untersucht (Abbildung 15):

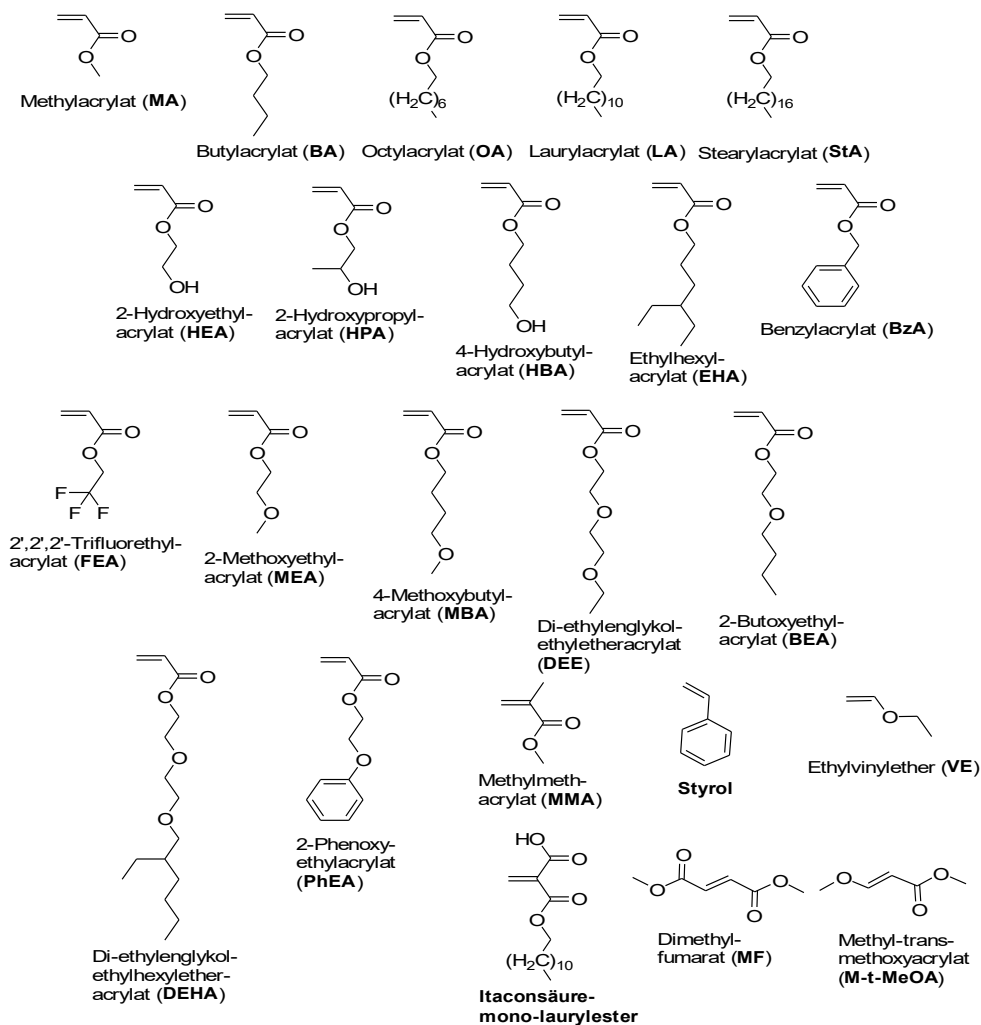


Abbildung 15: Darstellung der eingesetzten Zweitkomponenten; **Fett**: Bezeichnung in dieser Arbeit.

4.1.1 Eingesetzte Zweitkomponenten und Vorgehensweise

Zunächst wurde das literaturbekannte^{[36][93]} System aus Acrylnitril (AN) und 10 mol% Methylacrylat (MA) als Zweitkomponente dargestellt. Dieses Copolymer stellte das „Referenzsystem“ für alle später durchgeführten Experimente dar. Dieses Modellpolymer wurde mehrfach mittels Lösungspolymerisation synthetisiert. Als Lösungsmittel dienten DMSO und NMP, der Massenanteil der Monomere an der Lösung betrug 20 Gew%. Die Polymerisation erfolgte nach AAV1 (s. Kapitel 6.3). Der Anteil der Zweitkomponente im Copolymer sollte ca. 10 mol% betragen, da einerseits der Unterschied des chemischen Aufbaus zu den kommerziellen Präkursoren möglichst gering sein sollte, um die Ausbildung der Leiterstrukturen im Stabilisationsverfahren zu ermöglichen, und andererseits gezeigt wurde^[41], dass bei einem MA-Gehalt unter 10 mol% kein thermoplastisches Verhalten auftritt. Um einen Einbau der Zweitkomponente von 10 mol% über die Reaktionsdauer zu überprüfen, wurden für ausgewählte Copolymere Umsatzbestimmungen über den gesamten Zeitraum der Polymerisation durchgeführt. Mittels ¹H-NMR-Messungen wurde der Zweitkomponentenanteil der entnommenen Proben bestimmt. Die Bestimmung erfolgte nicht über CHN-Analysen, da die Lösungsmittel nicht vollständig entfernt werden konnten und die Ergebnisse somit verfälscht worden wären. Die Molmasse der Copolymere wurden mittels HFIP-GPC mit gekoppeltem MALLS-Detektor bestimmt. Als Wert des jeweiligen Brechungsindexinkrements ($\frac{dn}{dc}$) wurde näherungsweise das Inkrement eines reines PAN angenommen.

Alle weiteren Copolymere wurden gleichermaßen nach AAV1 dargestellt. Der Zweitkomponentenanteil sollte ebenfalls immer 10 mol% betragen. Auch die Molmasse sollte derjenigen des Referenzsystems entsprechen.

Um zu ermitteln, ob ein gravierender Unterschied in den Eigenschaften zwischen Copolomeren mit Methacrylaten und Copolomeren mit Acrylaten als Zweitkomponente besteht, wurde ein Copolymer mit Methylmethacrylat dargestellt. Methacrylate weisen andere Copolymerisationsparameter auf. Es verläuft in den Polymerisationen mit Acrylnitril nicht ideal-statistisch, sondern alternierend. Somit ist Methylmethacrylat nur bedingt mit anderen Zweitkomponenten vergleichbar. Da sich die Glaspunkte der Homopolymere jedoch gravierend unterscheiden (Der Glaspunkt (T_g) von PMMA liegt bei ca. 105 °C^[94], der von Polymethylacrylat PMA bei 6 °C^[50]), sollte dennoch untersucht werden, ob es einen demgemäß stark unterschiedlichen Einfluss auf die Schmelzbarkeit im Copolymer gab. Ein Copolymer mit Methylmethacrylat wurde zudem bereits erfolgreich als

Präkursor material für das Lösungsspinnen eingesetzt.^[95]

Weiterhin wurden Copolymere mit langkettigen aliphatischen Acrylaten unterschiedlicher Länge als Zweitkomponente dargestellt. Hierbei wurden die Zweitkomponenten Butylacrylat (BA), Octylacrylat (OA), Laurylacrylat (LA) und Stearylacrylat (StA) eingesetzt. Es wurde erwartet, dass diese Komponenten die thermoplastischen Eigenschaften nicht nur durch das Absenken des Schmelzpunktes, wie beim Methylacrylat, sondern auch durch eine Mikrophasenseparation verbessern. Diese sollte durch die langen unpolaren Seitenketten der Zweitkomponente hervorgerufen werden und zu einem „Abgleiten“ der Ketten führen. Dadurch würde die Schmelzviskosität weiter absenken. Solch eine Mikrophasenseparation ist von selbstorganisierenden Polyzwitterionen^[96] oder Flüssigkristallen^{[97][98]} bekannt.

Des Weiteren erfolgte die Darstellung von Copolymeren mit Zweitkomponenten, die sich durch hohe sterische Abschirmung der Nitril-Gruppen auszeichnen. Als Zweitkomponenten wurden die Acrylate Benzylacrylat (BzA), Ethylhexylacrylat (EHA) sowie Styrol verwendet. Eine Abschirmung war zu erwarten, da diese Zweitkomponenten durch ihren sterischen Aufbau sehr voluminös bzw. sperrig sind. Wie MMA weist Styrol mit Acrylnitril zwar andere Copolymerisationsparameter als Acrylate auf. Dennoch wurde auch Styrol bereits in Versuchen zu schmelzspinnbaren PAN verwendet, u.a. kam es auch im Patent von Standard Oils zur Anwendung.^[89] Aus diesem Grund wurde es in dieser Arbeit trotz bedingter Vergleichbarkeit untersucht.

Durch eine Zweitkomponente, die einen oder mehrere zusätzliche Dipolmomente im Polymer enthält, sollte es möglich sein, den Schmelzpunkt abzusenken (vgl. Kapitel 3.1.2). Deswegen wurden Zweitkomponenten mit dieser Eigenschaft untersucht. Dargestellt wurden Copolymere mit den Zweitkomponenten Ethylvinylether (EVE), Trifluorethylacrylat (FEA), Carboxyethylacrylat (CEA), Hydroxyethylacrylat (HEA), Hydroxypropylacrylat (HPA) und Hydroxybutylacrylat (HBA). Als weitere Copolymere mit Dipolmomenten wurden Copolymerere mit Alkoxyalkylacrylaten als Zweitkomponenten untersucht. Alkoxyalkylacrylate sind Hydroxyalkylacrylate, bei denen die Hydroxygruppe verethert ist. Die Veretherung bedingt, dass die Estergruppe auch bei thermischer Beanspruchung gegen eine Spaltung stabil bleibt, was einen Vorteil gegenüber den Hydroxyalkylacrylate als Zweitkomponente darstellt. Es wurden Copolymere mit Methoxyethylacrylat (MEA), Methoxybutylacrylat (MBA), Butoxyethylacrylat (BEA), Phenoxyethylacrylat (PhEA), Diethylenglykolethyletheracrylat (DEEA) und Diethylenglykolethylhexyletheracrylat (DEHA) als Zweitkomponente dargestellt. Potentieller

Vorteil aller untersuchten Komponenten mit Dipolmomenten sind die niedrigen Glaspunkte der Homopolymere.

Zuletzt wurden noch Terpolymere dargestellt, um positive Eigenschaftsprofile miteinander zu kombinieren. Es wurden Terpolymere aus Acrylnitril, Methoxyethylacrylat und einer Drittkomponente synthetisiert. Vier Drittkomponenten kamen zum Einsatz: Laurylacrylat, Itaconsäure-Monolaurylester, Methylacrylat und Hydroxypropylacrylat. Mit Laurylacrylat sollte noch einmal versucht werden, die Mikrophasenseparation der langkettigen aliphatischen Acrylate zu nutzen, um die Schmelzviskosität weiter zu senken. Mit Methylacrylat sollte die Kohlenstoffausbeute erhöht werden. Der Einsatz von Itaconsäure-Monolaurylester hatte den Zweck, durch den kleinen Anteil einer Säurekomponente eine Beschleunigung der Konvertierung zu erreichen, wie es bei kommerziellen Materialien der Fall ist. HPA wurde verwendet, da man sich hierdurch eine Verbesserung der Fasereigenschaften versprach (s. Kapitel 4.3).

Auch in den Terpolymeren sollte der Gesamtanteil der beiden Cokomponenten immer 10 mol% betragen. Das Verhältnis der Cokomponenten MEA und LA zueinander wurde systematisch variiert (Tabelle 3). Für die Terpolymere aus AN/MEA/MA und AN/MEA/HPA wurde ein Molverhältnis von 90/5/5 gewählt, während das Terpolymer mit Itaconsäure-Monolaurylester ein Molverhältnis von 90/9,5/0,5 aufweisen sollte.

Tabelle 3: Zusammensetzungen in Reaktionslösung der Terpolymere von Acrylnitril mit Methoxyethylacrylat und Laurylacrylat.

Monomer	Probennummer PAN-co-MEA-co-LA				
	3	4	5	6	7
Methoxyethylacrylat	9 mol%	8 mol%	7 mol%	6 mol%	5 mol%
Laurylarylat	1 mol%	2 mol%	3 mol%	4 mol%	5 mol%

4.1.2 Ergebnisse und Diskussion der Lösungsmittelpolymerisationen

Alle Lösungspolymerisationen konnten erfolgreich durchgeführt werden.

Bei der Polymerisation von Acrylnitril und Methylacrylat ergab sich eine Zusammensetzung des Copolymers entsprechend der Monomervorlage, die ca. 10 mol% Zweitkomponente aufweist

(Abbildung 16). Der Vorlagen-entsprechende mol%-ige Einbau über die gesamte Reaktionszeit zeigt, dass man von einer ideal statistischen Copolymerisation mit entsprechender Zusammensetzung des Copolymers ausgehen kann (Tabelle 4). Es ergab sich eine ungefähre Molmasse von $M_w \sim 35$ kDa ($\bar{D} = 2,1$) (HFIP-GPC, MALLS). Tabelle 4 zeigt einige Copolymerzusammensetzungen für verschiedene Umsätze bei entsprechender Reaktionszeit. Da vornehmlich Acrylate als Zweitkomponente eingesetzt wurden, sollten sich die Copolymerzusammensetzungen nicht signifikant unterscheiden, so dass die Untersuchungen nur bei einigen Copolymeren durchgeführt wurden. Für die Copolymere aus AN mit MMA, Styrol und EVE wurden diese Untersuchungen nicht durchgeführt, da die Copolymerisationsparametern auf eine nicht ideal statistische Copolymerisation deuten.

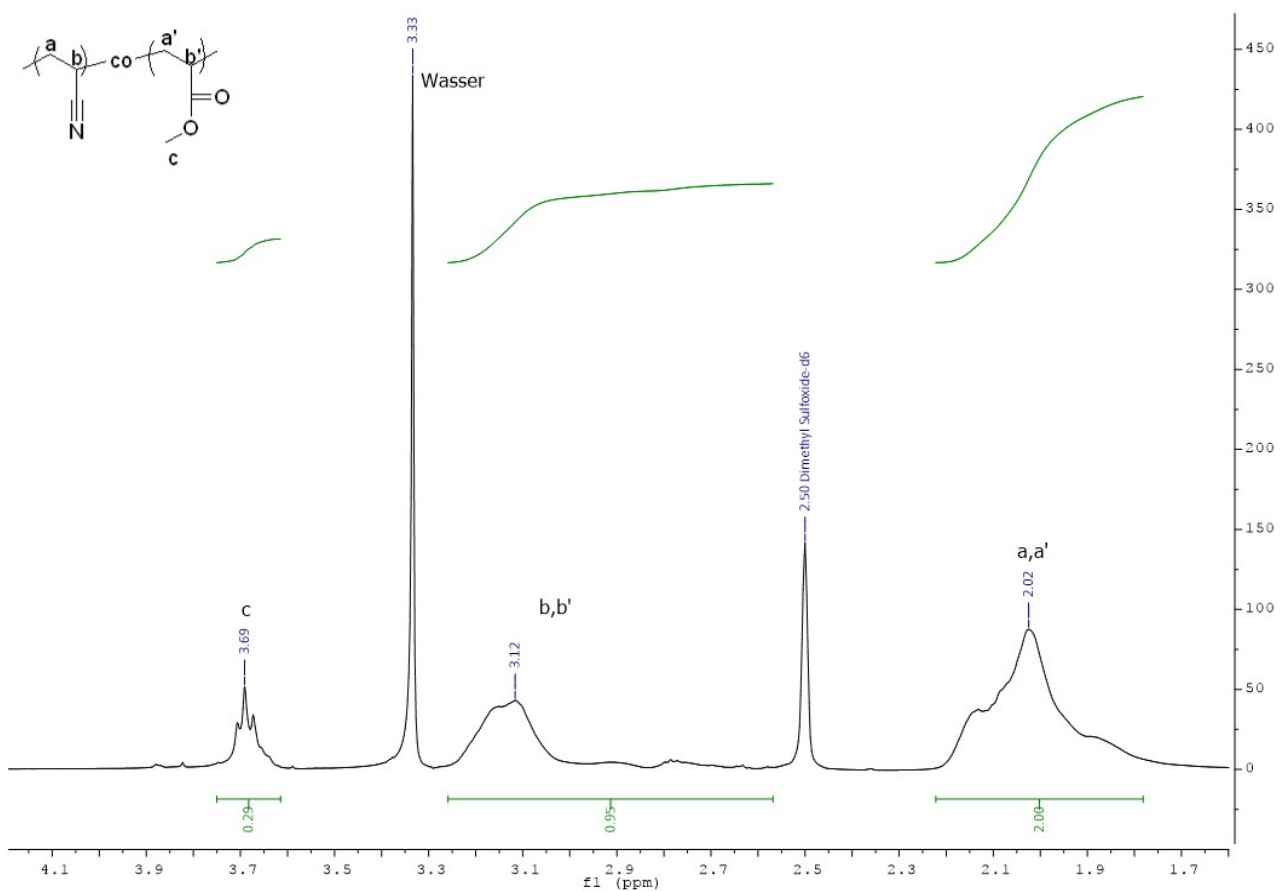


Abbildung 16: $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) des Copolymers PAN-co-MA (LsgMA1) mit 10 mol% MA in der Vorlage aus DMSO.

Die Lösungspolymerisationen mit aliphatischen Acrylaten erfolgten sowohl in DMSO als auch in NMP. Zu Beginn war nur DMSO als Lösungsmittel vorgesehen. Es zeigte sich aber, dass die Löslichkeit der Zweitkomponente mit steigender Kettenlänge der Acrylatseitenketten schlechter

wurde. Des Weiteren ergaben sich für die Polymere unterschiedliche Molmassen, je nachdem, ob die Reaktion in DMSO oder NMP durchgeführt wurde. Die Molmassen bei einer Polymerisation in DMSO waren um ein Vielfaches größer als bei einer Polymerisation in NMP. Alle weiteren Copolymere wurden daher nur noch in NMP polymerisiert, wo die gewünschten Molmassen erzielt wurden. Die NMR-Messungen der Copolymere befinden sich im Anhang (Kapitel 8).

Tabelle 4: Über Proben gemittelter Zweitkomponentenanteil im Polymer über die Reaktionszeit bei einer Zweitkomponenten-Vorlage von 10 mol%; in Klammern: Mittelwert von mindestens drei Proben der gravimetrisch bestimmten Umsätze zum Zeitpunkt x; Bestimmung der Zusammensetzung mittels $^1\text{H-NMR}$ (abs. Fehler = $\pm 1,5\%$).

Zweitkomponente	Lösungsmittel	Anteil im Polymer nach / mol%			Anteil im Polymer nach 5 h / mol%
		1 h (Umsatz)	2 h (Umsatz)	3 h (Umsatz)	
Methylacrylat	NMP	9,7 (11%)	9,8 (24%)	9,8 (58%)	9,8 (89%)
Butylacrylat	DMSO	9,3 (16%)	9,4 (29%)	9,3 (65%)	9,2 (85%)
	NMP	9,3 (10%)	9,4 (23%)	9,3 (55%)	9,2 (80%)
Octylacrylat	DMSO	8,4 (15%)	-	8,5 (62%)	8,5 (80%)
	NMP	8,4 (11%)	-	8,5 (54%)	8,5 (78%)
Stearylacrylat	DMSO	4 (8%)	4,4 (18%)	4,5 (30%)	4,5 (45%)
	NMP	8,2 (11%)	-	8,3 (53%)	8,1 (75%)
Hydroxypropylacrylat	NMP	9,6 (10%)	9,7 (30%)	9,6 (66%)	9,8 (86%)
Methoxyethylacrylat	NMP	9,2 (14%)	9,4 (33%)	9,4 (68%)	9,5 (90%)
Phenoxyethylacrylat	NMP	9 (12%)	9 (30%)	-	8,9 (84%)

Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der Lösungspolymerisationen bezüglich Copolymerzusammensetzung, Molmasse und Dispersität. Für alle Copolymere konnten Proben mit den Zielsetzungen dargestellt werden. Im Rahmen des Fehlers der NMR-Messung liegen alle Zweitkomponentenanteile bei ca. 10 mol%. Auch die Molmassen wurden mit ca. 35 kDa (HFIP-GPC, MALLS) gewichtsmittlerer Molmasse bestimmt. Die Dispersitäten der Copolymere lagen im Bereich von 2,1 – 2,8. Die NMR-Spektren aller Copolymere befinden sich im Anhang (Kapitel 8).

Tabelle 5: Zweitkomponentenanteil in ausgewählten Proben bei einer Zweitkomponenten-Vorlage von 10 mol% sowie die mittels HFIP-GPC (MALLS, mit dn/dc für reines PAN) ermittelten gewichtsmittleren Molmassen und Dispersitäten; Bestimmung der Zusammensetzung mittels 1H -NMR (abs. Fehler = $\pm 1,5\%$).

Probenname	Zweitkomponente	Zweitkomponentenanteil	
		/ mol%	M_w / kDa \bar{D}
LsgMA1	Methylacrylat	9,9	35 2,1
LsgBA17	Butylacrylat	9,2	35 2,3
LsgOA1	Octylacrylat	8,5	35 2,3
LsgLA1	Laurylacrylat	8,3	35 2,4
LsgStA5	Stearylacrylat	8,1	35 2,8
LsgEHA1	Ethylhexylacrylat	9,4	35 2,4
LsgBzA1	Benzylacrylat	9,8	35 2,1
LsgCEA1	Carboxyethylacrylat	9,6	35 2,3
LsgFEA1	2',2',2'-Trifluorethylacrylat	9,3	35 2,5
LsgMMA1	Methylmethacrylat	9,5	35 2,2
LsgStyrol1	Styrol	9,7	35 2,9
LsgEVE1	Ethylvinylether	9,6	35 2,4
LsgMEA8	Methoxyethylacrylat	9,9	35 2,2
LsgMBA1	Methoxybutylacrylat	9,7	35 2,3
LsgDEEA1	Diethylenglykolethyletheracrylat	9,6	35 2,5
LsgBEA2	Butoxyethylacrylat	9,8	35 2,7
LsgDEHA1	Diethylenglykolethylhexylether- acrylat	9,1	35 2,6
LsgPhEA1	Ethylenglykolphenyletheracrylat	9	35 2,2
LsgHEA1	2-Hydroxyethylacrylat	10	35 2,5
LsgHPA4	2-Hydroxypropylacrylat	10	35 2,3
LsgHBA1	4-Hydroxybutylacrylat	9,8	35 2,6

Bei der Synthese von Copolymeren mit aliphatischen Acrylaten erfolgte kein exakt Vorlagene Entsprechender mol%-iger Einbau. Der Einbau der Zweitkomponenten Butylacrylat (BA), Octylacrylat (OA) und Laurylacrylat (LA) in das Polymer lag 10 – 15 % unterhalb der Zielsetzung von 10 mol%. Diese Abweichung könnten im Bereich des Fehlers der NMR-Messung liegen. Dagegen spricht allerdings, dass die Zusammensetzungen über mehrere Versuche gemittelt wurden. Folglich kann von einem Einbau ausgegangen werden, der etwas geringer als 10 mol% ist. Für die Zweitkomponente Stearylacrylat (StA) ließ sich in DMSO, unabhängig der molaren Anteile zu Reaktionsbeginn, immer nur ein Anteil von ca. 4,5 mol% im Polymer finden. Erst durch einen Wechsel auf NMP als Lösungsmittel für die Polymerisation wurde ein Anteil von ca. 8 mol% im Polymer gefunden (s. Tabelle 4).

Der veränderte Einbau der aliphatischen Acrylate in das Polymer lässt sich durch die schlechte Löslichkeit dieser Acrylate in dem eingesetzten Lösungsmittel erklären. Besonders stark wirkt sich dies beim Stearylacrylat aus. Die Verwendung eines unpolaren Lösungsmittels, in dem sich Stearylacrylat gut löst, stellt keine Alternative dar, da in einem solchen das polare Acrylnitril wiederum nicht gut löslich wäre. Der Umstand, dass sich nicht alle Zweitkomponenten in dem gewünschten Anteil einbauen lassen, machte den Vergleich der Ergebnisse schwierig. Da bereits bekannt war, dass das Copolymer ungeeignet ist (s. Kapitel 4.1.3), wurde auf die Vorlage von mehr als 10 mol% dieser Zweitkomponente verzichtet.

Für alle weiteren Copolymere (s. Tabelle 5) zeigte sich ein der Ausgangsmischung entsprechendes Einbauverhältnis der Zweitkomponenten. Schon bei niedrigen Umsätzen, z.B. eine Stunde nach Reaktionsbeginn, wurde ein den Vorlagen entsprechender Einbau der Zweitkomponente nachgewiesen (s. Tabelle 4). Daraus ergibt sich, dass die dargestellten Copolymere eine ideal statistische Verteilung der Zweitkomponente aufweisen. Keine ideal statistische Verteilung wiesen dagegen die Copolymere PAN-co-MMA, PAN-co-Styrol und PAN-co-EVE auf.

4.1.3 Ergebnisse und Diskussionen der thermischen und rheologischen Untersuchungen

Die synthetisierten Copolymere wurden auf ihre thermischen und rheologischen Eigenschaften untersucht. Hierzu wurde mittels Thermomikroskopie der optische Schmelzpunkt bestimmt: Das ist der Punkt, an dem die zuvor opake Probe klärt (Klärpunkt). Die Mikroskopie wurde bei 150 °C begonnen, die Heizrate betrug 10 K·min⁻¹. Die Ermittlung erfolgte auf diese Weise, da mittels DSC

von einem Polyacrylnitril kein Schmelzpunkt detektiert werden kann (s. Kapitel 3.1.2). Nur um dies zu verifizieren, wurden einige Copolymere mittels DSC untersucht. Wie erwartet ergaben sich keine aufschlussreiche Ergebnisse in Hinsicht auf die Schmelzpunktbestimmung: Abbildung 17 zeigt die DSC-Kurve des PAN-co-MEA. Die einzigen detektierbaren Ereignisse sind der Glaspunkt bei ca. 80 °C und die exotherme Cyclisierungsreaktion, die bei ca. 285 °C beginnt. Da keine der DSC-Messungen (s. Anhang) Schmelzereignisse zeigten, wurde auf weitere DSC-Messungen zur Schmelzpunktermittlung verzichtet.

Für die Bestimmung der rheologischen Eigenschaften wurde zum einen das Temperaturprofil über einen Bereich von 120 - 250 °C bei 1 Hz und einer Heizrate von 2 K·min⁻¹ aufgenommen. Zum anderen wurde die thermische Stabilität einer Probe bei 200 °C bzw. 235 °C mit einer Schubspannungsamplitude von 200 Pa und einer Frequenz von 1,6 Hz bestimmt.

Die Schmelzviskosität sollte maximal 1500 Pa·s betragen und die Polymerschmelzen sollte eine thermische Stabilität über mindestens 30 Minuten aufweisen, d.h. innerhalb dieser Zeit sollte sich die komplexe Viskosität bei gleichbleibender Temperatur nicht erhöhen. Eine Erfüllung beider Bedingungen erlaubt ein Schmelzspinnen im Pilotmaßstab.

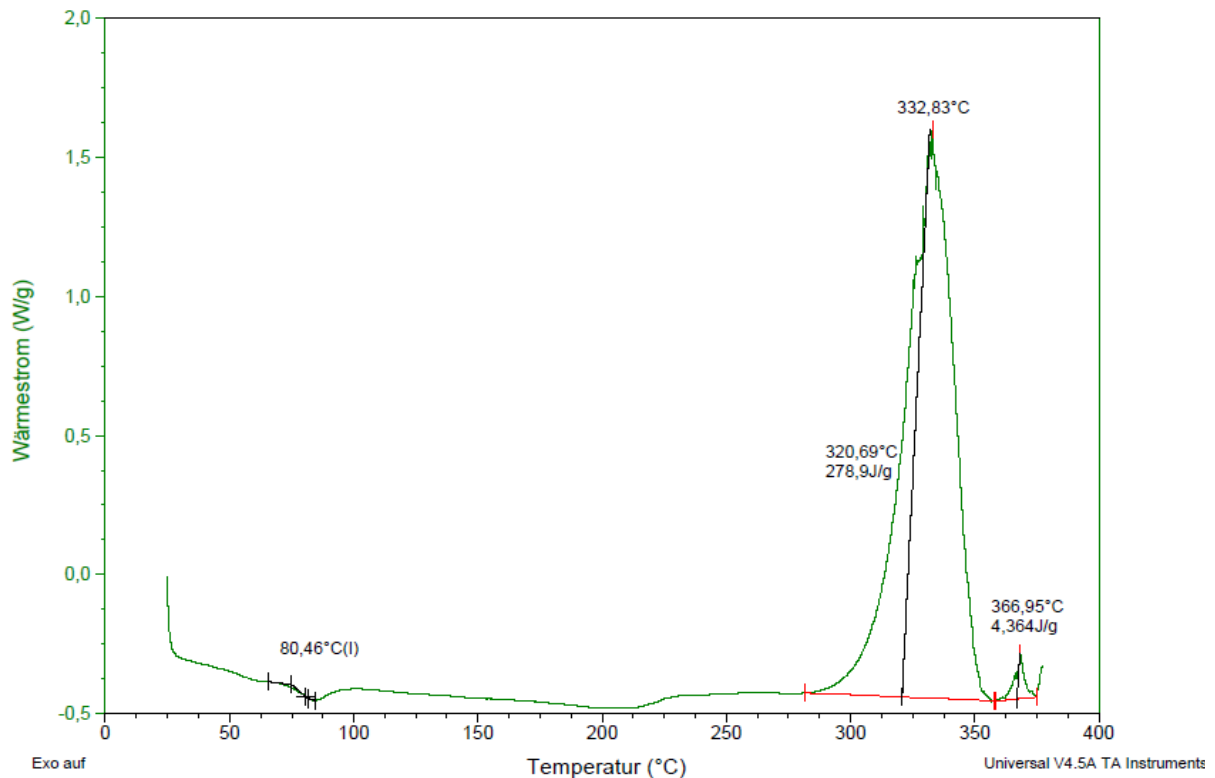


Abbildung 17: DSC-Kurve eines PAN-co-MEA (LsgMEA 8).

4.1.3.1 Referenzsystem

Für das Referenzsystem PAN-co-MA wurde die Probe LsgMA1 betrachtet. Wie erwartet zeigte dieses Acrylnitril-Copolymer einen optischen Schmelzpunkt, und zwar im Bereich von 195 °C (Abbildung 18). Das Ergebnis ist stimmig zu den Ergebnissen von RANGARAJAN et. al.^[41], der einen Schmelzpunkt von 220 °C für ein PAN-co-MA mit gewichtsmittlerer Molmasse von 50 kDa (NMP-GPC mit Viskositätsdetektor) fand. Da LsgMA1 eine geringere Molmasse von 35 kDa aufweist, ist der niedrigere Schmelzpunkt schlüssig.

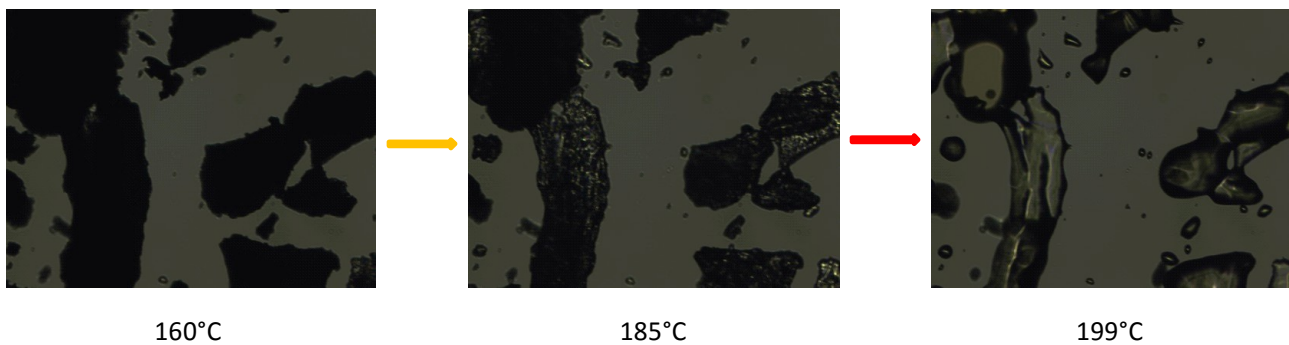


Abbildung 18: Thermomikroskopische Bilder des Copolymers PAN-co-MA (LsgMA1) mit ca. 10 mol% MA, $M_w = 35$ kDa, $D = 2,1$.

Die Abbildung 19 und Abbildung 20 zeigen die Ergebnisse der Messung der Temperaturabhängigkeit der komplexen Viskosität sowie die Messung der thermischen Stabilität für die Probe LsgMA1 des Copolymers PAN-co-MA. Um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen, wurden 3 Messungen der Probe vorgenommen. Da die Kurven nur geringe Abweichungen zueinander aufwiesen, wurde für die weiteren Vergleiche immer der Mittelwert der Messungen verwendet.

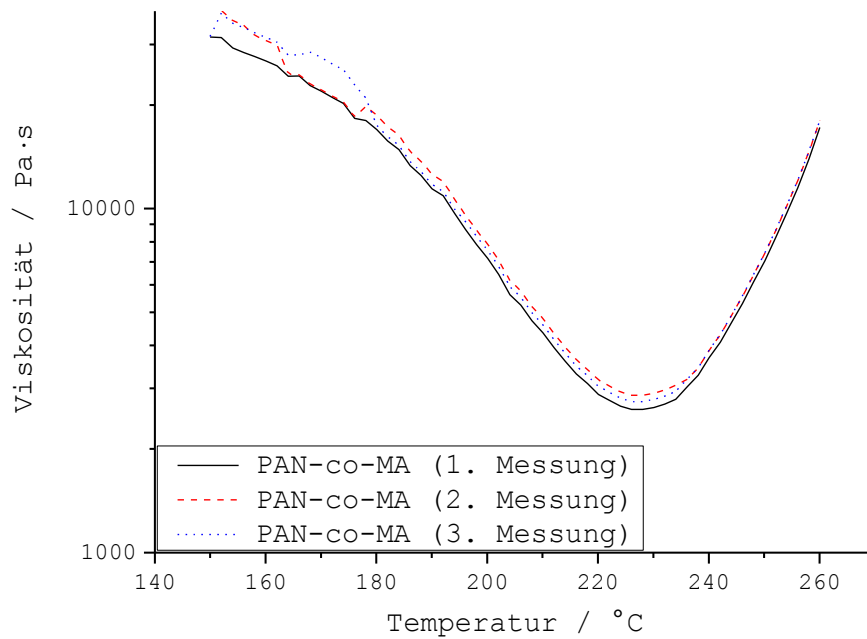


Abbildung 19: Temperaturverlauf der Viskosität des Copolymer PAN-co-MA (LsgMAI, 3 Messungen) bestimmt mittels Platte-Platte Rheometer.

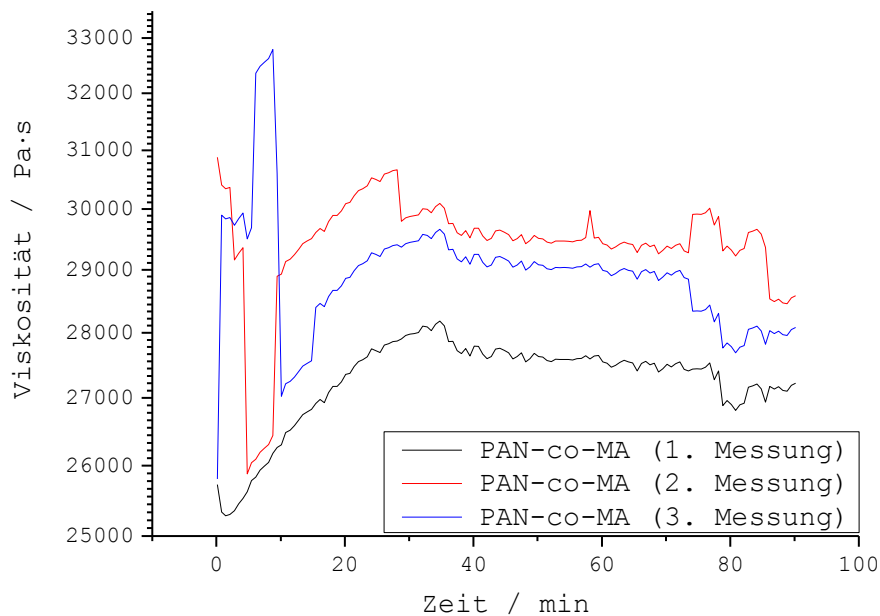
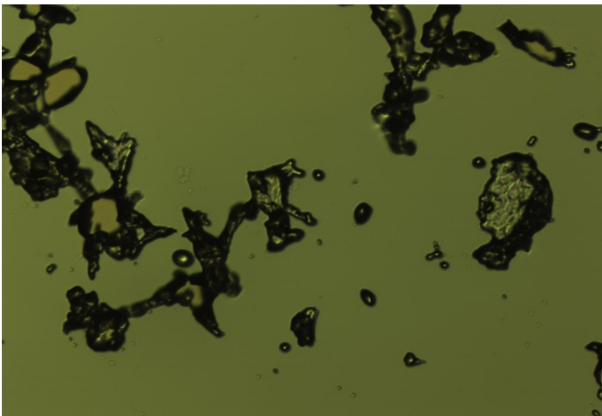


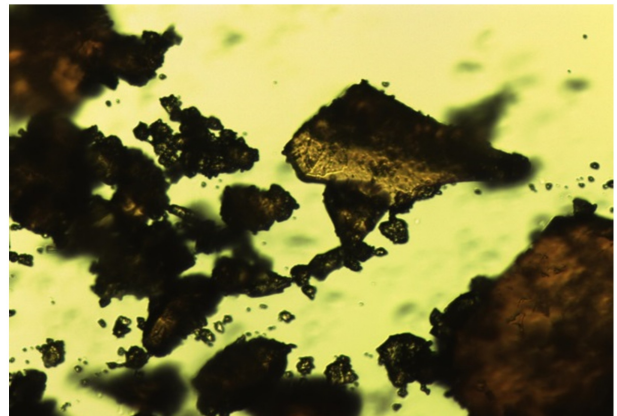
Abbildung 20: Zeitverlauf der thermische Stabilität der Schmelze des Copolymer PAN-co-MA (LsgMAI, 3 Messungen) bei 200 °C.

4.1.3.2 Langkettige aliphatische Acrylate als Zweitkomponente

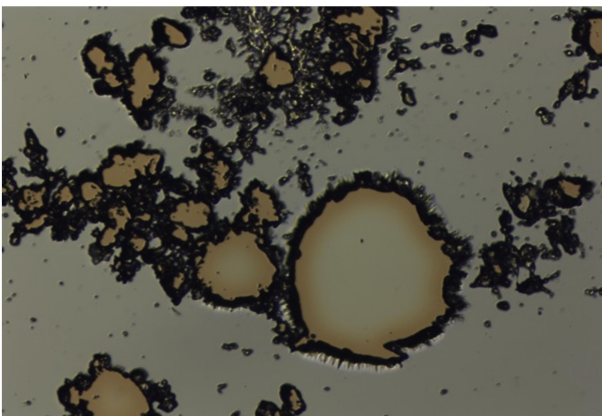
Im Vergleich zum Referenzsystem zeigten die thermomikroskopischen Aufnahmen große Unterschiede im thermischen Verhalten der Copolymere mit langkettigen aliphatischen Acrylaten als Zweitkomponente. Eine Ausnahme bildet hier das PAN-co-BA (Abbildung 21).



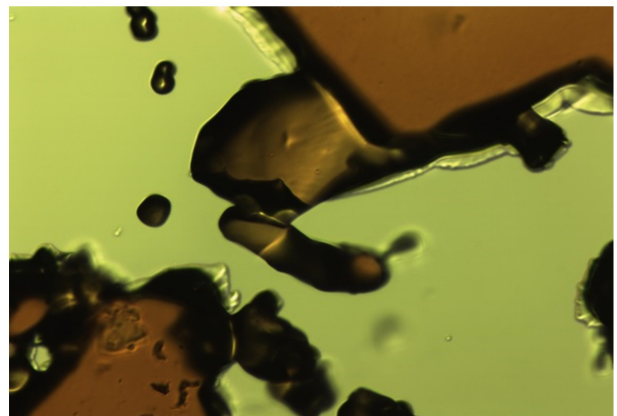
PAN-co-BA



PAN-co-OA



PAN-co-LA



PAN-co-StA

Abbildung 21: Thermomikroskopische Bilder der Copolymere mit länger-kettigen aliphatischen Acrylaten als Zweitkomponente bei 230°C; M_w (HFIP-GPC, MALLS)~35 kDa.

Je länger die Seitenkette in der Zweitkomponente war, umso höher war der optische Schmelzpunkt des Copolymers; nur PAN-co-BA zeigte einen ähnlichen optischen Schmelzpunkt wie PAN-co-MA (Tabelle 6). Die Mikroskopieaufnahmen zeigten zwar ein Aufschmelzen aller Copolymere, dies geschah aber nur für PAN-co-BA ohne Einsetzen einer Verfärbung. Bei PAN-co-OA, PAN-co-LA und PAN-co-StA setzte schon kurz nach Beginn der Temperatureinwirkung eine rötliche Verfärbung ein (Abbildung 21).

Tabelle 6: Optische Schmelzpunkte und Copolymerzusammensetzung der Copolymere mit längerkettigen aliphatischen Acrylaten und des Copolymers mit Methylmethacrylat im Vergleich zum Referenzsystem PAN-co-MA; $M_w(\text{HFIP-GPC}) \sim 35 \text{ kDa}$; Bestimmung der Zusammensetzung über $^1\text{H-NMR}$ in $\text{DMSO-}d_6$.

Copolymer	Zweitkomponente	Anteil Zweitkomponente / mol%	Optischer Schmelzpunkt (Klärpunkt) / °C
PAN-co-StA	Stearylacrylat (StA)	8,1	240
PAN-co-LA	Laurylacrylat (LA)	8,3	220
PAN-co-OA	Octylacrylat (OA)	8,5	245
PAN-co-BA	Butylacrylat (BA)	9,2	200
PAN-co-MMA	Methylmethacrylat (MMA)	9,5	200
PAN-co-MA	Methylacrylat (MA)	9,9	195

Abbildung 22 zeigt den Temperaturverlauf der komplexen Viskosität der Copolymere mit aliphatischen Acrylaten als Zweitkomponente, ausgenommen PAN-co-StA, sowie das Profil von PAN-co-MMA und das des Referenzsystems. Besaßen die eingesetzten Acrylate eine Kettenlänge von mehr als vier Kohlenstoffatomen, so ergaben sich andere rheologische Eigenschaften der Copolymere als bei Acrylaten mit kürzeren Ketten: PAN-co-MA und PAN-co-BA werden als Thermoplasten typischerweise mit steigender Temperatur niedrigviskoser. Bei PAN-co-OA und PAN-co-LA hingegen nimmt die Viskosität mit steigender Temperatur zunächst zu und später dann wieder ab. Für PAN-co-StA war keine Messung des Temperaturverlaufs der komplexen Viskosität möglich, obgleich ein Klärpunkt zu beobachten war. Für das Copolymer PAN-co-MMA fand sich ein thermoplastisches Verhalten, das allerdings nicht so stark ausgeprägt war wie bei PAN-co-MA und PAN-co-BA. Weiterhin wurde bei der Messung von PAN-co-MMA relativ viel Material aus der Messapparatur ausgezogen, das schwarz und krümelig war.

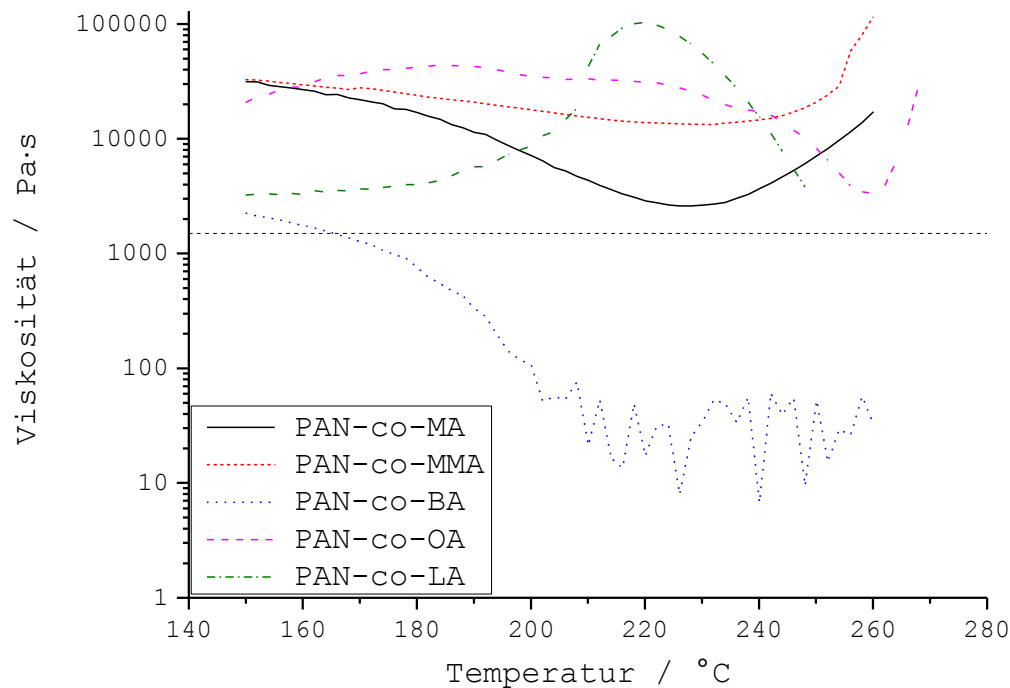


Abbildung 22: Temperaturverlauf der Viskosität der Copolymere mit längerkettigen aliphatischen Acrylaten und des Copolymers mit Methylmethacrylat im Vergleich zum Referenzsystem PAN-co-MA; bestimmt mittels Platte-Platte Rheometer.

Die Messungen der thermischen Stabilität zeigten ein anderes Verhalten der Copolymere mit aliphatischen Acrylaten als Zweitkomponente als dasjenige des Referenzsystems PAN-co-MA (Abbildung 23). Die Copolymere PAN-co-BA und PAN-co-LA zeigten ein Ansteigen der komplexen Viskosität im zeitlichen Verlauf. Für PAN-co-OA war zu Beginn ein Ansteigen der komplexen Viskosität zu beobachten, was sich nach ca. 25 Minuten in ein Abfallen umkehrte. Für die beiden Proben PAN-co-StA und PAN-co-MMA war bei 200 °C die Messung der thermischen Stabilität nicht möglich, da die Klärpunkte dieser Copolymere über 200 °C liegen.

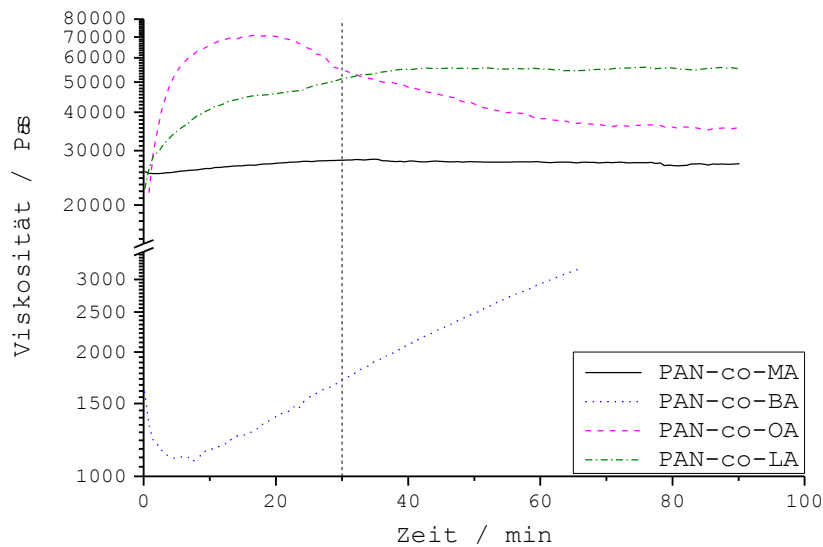


Abbildung 23: Zeitverlauf der thermische Stabilität der Schmelzen der Copolymere mit längerkettigen aliphatischen Acrylaten im Vergleich zum Referenzsystem PAN-co-MA bei 200 °C.

Die DSC-Messungen zeigten für das Copolymer PAN-co-BA nur einen Glaspunkt sowie die Cyclisierung. Bei PAN-co-StA sind zusätzlich zwei endotherme Ereignisse zwischen 50 und 60 °C zu erkennen, die ein Anzeichen für das Aufschmelzen von Mikrokristalle sein könnten (s. Anhang Abbildung 86).

Die schon kurz nach Beginn der Temperatureinwirkung einsetzende rötliche Verfärbung von PAN-co-OA, PAN-co-LA und PAN-co-StA unter dem Thermomikroskop ist ein Zeichen für die einsetzende Cyclisierungsreaktion des Polyacrylnitrils^[99] (Abbildung 21).

Die endothermen Ereignisse zwischen 50 und 60 °C in der DSC-Messung von PAN-co-StA könnten ein Anzeichen für das Aufschmelzen von Mikrokristallen sein. Kristallartige Strukturen, die für eine Mikrophasenseparation Voraussetzung sind, könnten also in diesem Copolymer vorhanden sein. Da allerdings die Schmelzviskosität im Vergleich zu den anderen Acrylnitril-Copolymeren mit aliphatischen Acrylaten nicht herabgesetzt werden konnte, sind diese Mikrokristalle offensichtlich nicht ausgeprägt genug, um ein Abgleiten der „flüssigkristallinen“ Phase zu gewährleisten.

Auch die Temperaturabhängigkeit der komplexen Viskosität stützt diese Annahme. Dass die Viskosität der Copolymere PAN-co-OA und PAN-co-LA mit steigender Temperatur zunächst ansteigt und später wieder abfällt, weist auf eine Entropieelastizität hin^[100]. Die Copolymere verhalten sich also wie ein thermoplastisches Elastomer. Läge tatsächlich die angestrebte

Mikrophasenseparation vor, dürfte dies aber nicht der Fall sein, weil die Copolymere sich bei einer solchen nämlich wie ein Thermoplast verhielten^{[101][102]}. Indes kommt es vermutlich zu einem „Verhaken“ der beweglichen Seitenketten; das bewirkt eine Rückstellkraft im Polymergerüst und führt zu der erwähnten Entropieelastizität. Hierdurch fehlt wahrscheinlich die Möglichkeit des Abtransportes der Energie, sodass ein Beginn der Cyclisierungsreaktion bereits bei niedrigeren Temperaturen hervorgerufen wird: Es ist denkbar, dass sich Bereiche im Polymer ergeben, in denen der bereits vorgeschlagene Mechanismus zur Wirkung kommt^[37], die lokale Temperatur also durch den fehlenden Abtransport von Energie bereits höher ist, während im übrigen Polymer noch eine geringere – den Heizplatten des Rheometers entsprechende - Temperatur herrscht.

Auch die thermische Stabilität über die Zeit der Copolymere mit länger-kettigen aliphatischen Acrylaten war im Vergleich zum Referenzsystem schlechter. Der Anstieg der Schmelzviskosität deutet auf Vernetzungsreaktionen hin, wie sie z.B. im Zuge der Cyclisierungsreaktion stattfinden. Dieser Anstieg zeichnet sich besonders klar im Kurvenverlauf von PAN-co-BA ab (s. Abbildung 23). Die rheologischen Eigenschaften bestätigen somit den Befund aus den thermomikroskopischen Untersuchungen, in denen die Verfärbung des Materials ebenfalls auf die einsetzende Cyclisierungsreaktion hinwies. Während also Methylacrylat als Zweitkomponente in der Lage ist, eine stabile Schmelze von Polyacrylnitril zu ermöglichen, kommt es beim Einsatz länger-kettiger aliphatischer Acrylate als Zweitkomponente zu thermischer Instabilität.

Dass PAN-co-MMA keine besonders guten thermoplastischen Eigenschaften aufweist, könnte sich mit zwei Ursachen erklären lassen: Zum einen zeigen die Copolymerisationsparameter^[103], dass kein ideal-statistisches Copolymer vorliegt, demzufolge könnte auch das Vorliegen von großen zusammenhängenden PAN-Segmenten die rheologischen Eigenschaften beeinflussen. Zum anderen könnte eine geringere Kettensegmentbeweglichkeit für die schlechteren Eigenschaften verantwortlich sein. Diese würde aber nicht durch „Verhaken“ der frei beweglichen Seitenketten erzeugt werden, sondern die geringere Beweglichkeit wäre schon durch die größere Steifigkeit der Kettenglieder bedingt. Auch dieses Szenario könnte zu einem verminderten Energieabtransport führen, was wiederum zum frühzeitigem Starten der Cyclisierungsreaktion führen würde. Dies wird auch durch die Tatsache unterlegt, dass aus der Messapparatur schwarzes, krümeliges Material ausgetragen wurde.

Zusammenfassend eignen sich weder langkettige aliphatische Acrylate noch Methylmethacrylat als Zweitkomponente für schmelzbares Polyacrylnitril. Letztere sind gegenüber Acrylaten offenbar

noch weniger geeignet, da der optische Schmelzpunkt hier - im Gegensatz zu den untersuchten Copolymeren mit Acrylaten als Zweitkomponente - erheblich über dem des Referenzsystems lag.

4.1.3.3 Monomere mit sterischer Abschirmung der Nitril-Gruppen als Zweitkomponente

Die Copolymere PAN-co-EHA, PAN-co-Styrol und PAN-co-BzA besitzen stark unterschiedliche optische Schmelzpunkte (Tabelle 7). Benzylacrylat als Zweitkomponente senkte den Schmelzpunkt um ca. 20 °C stärker ab als Ethylhexylacrylat. Bei PAN-co-Styrol trat bei etwa 215 °C eine starke Verfärbung zu rotbraun und bei etwa 245 °C eine Verfärbung zu schwarz ein.

Tabelle 7: *Optische Schmelzpunkte und Copolymerzusammensetzung der Copolymere mit aromatischen Acrylaten und des Copolymers mit Ethylhexylacrylat im Vergleich zum Referenzsystem PAN-co-MA; M_w (HFIP-GPC) ~ 35 kDa; Bestimmung der Zusammensetzung über $^1\text{H-NMR}$ in $\text{DMSO-}d_6$.*

Copolymer	Zweitkomponente	Anteil	Optischer
		Zweitkomponente / mol%	Schmelzpunkt (Klärpunkt) / °C
PAN-co-Styrol	Styrol	9,7	240
PAN-co-BzA	Benzylacrylat (BzA)	9,8	210
PAN-co-EHA	Ethylhexylacrylat (EHA)	9,4	230
PAN-co-MA	Methylacrylat (MA)	9,9	195

Die Messung des Temperaturverlaufs der komplexen Viskosität (Abbildung 24) zeigte für PAN-co-EHA zu Beginn ein sehr starkes Ansteigen der Viskosität, was sich dann mit weiterem Temperaturanstieg in ein Abfallen umkehrte. Bei PAN-co-Styrol fand zunächst weder ein Absinken noch ein Ansteigen der komplexen Viskosität mit steigender Temperatur statt. Bei ca. 230 °C kam es dann aber zu einem plötzlichen Abfallen der Viskosität. Lediglich PAN-co-BzA zeigte das gewünschte thermoplastische Verhalten: Es kam zu einem Absinken der komplexen Viskosität mit Temperaturanstieg.

Anders als bei Copolymeren mit länger-kettigen aliphatischen Acrylaten sowie Methylmethacrylat als Zweitkomponente, wiesen PAN-co-EHA und PAN-co-BzA alle bei 200 °C eine relativ gute

Stabilität der Schmelze über die Zeit auf (Abbildung 25). Für PAN-co-Styrol war bei 200 °C keine Messung der thermischen Stabilität möglich, da dessen Schmelzpunkt über 200 °C liegt.

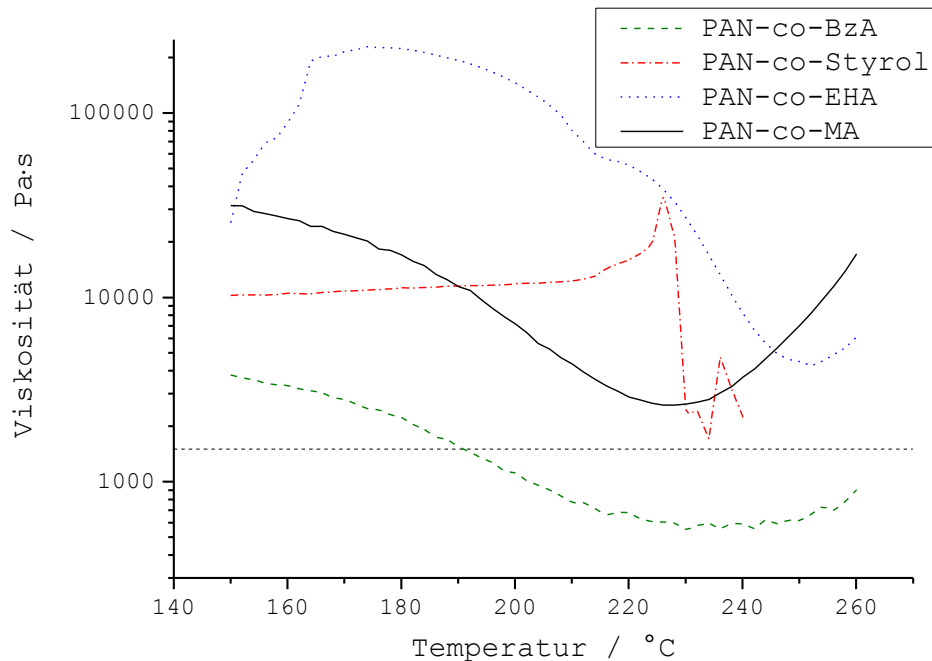


Abbildung 24: Temperaturverlauf der Viskosität der Copolymere mit rein sterischer Abschirmung im Vergleich zum Referenzsystem PAN-co-MA; bestimmt mittels Platte-Platte Rheometer.

Der sehr starke Anstieg der komplexen Viskosität mit Temperaturanstieg und das darauf folgende Abfallen bei PAN-co-EHA weist auf eine ausgeprägte Entropieelastizität dieses Copolymers hin, es stellt demgemäß ein thermoplastisches Elastomer dar. Das thermoplastische Verhalten von PAN-co-BzA könnte darauf hinweisen, dass sich ein kurzes, sterisch anspruchsvolles Monomer gut als Zweitkomponente eignet. Der Vergleich der komplexen Viskositäten mit steigender Temperatur von PAN-co-BzA mit PAN-co-Styrol zeigte einen ähnlicher Tatbestand wie der Vergleich der Viskositäten der Copolymere PAN-co-MA und PAN-co-MMA (Abbildung 24). Das vergleichsweise starre Styrol ist zwar in der Lage, ein schmelzendes Acrylnitril-Copolymer zu erzeugen (Tabelle 7), die komplexe Viskosität des PAN-co-Styrol liegt allerdings weit über derjenigen des PAN-co-BzA. Letzteres weist bei Temperaturen über 190 °C bei guter Stabilität eine weit niedrige Schmelzviskosität als 1500 Pa·s auf. Der Grund könnte im sterischen Aufbau des Monomers liegen: Der Aromat ist im Gegensatz zum Styrol nicht starr gebunden, sondern aufgrund der zusätzlichen CH₂-Gruppe flexibel ausrichtbar. Hierdurch ist die Seitenkette frei beweglich, was zu der

gewünschten thermoplastischen Eigenschaft führen könnte. Weiterhin zeigen die Copolymerisationsparameter^[103], dass PAN-co-Styrol im Gegensatz zu PAN-co-BzA kein ideal-statistisches Copolymer darstellt. Auch bezüglich dieses Parameters verhalten sich PAN-co-Styrol und PAN-co-BzA ähnlich zueinander wie PAN-co-MA und PAN-co-MMA: Auch PAN-co-MA stellte im Gegensatz zu PAN-co-MMA ein statistisches Copolymer dar. Weiterhin setzte auch - wie bei PAN-co-MMA - ebenso bei PAN-co-Styrol die Cyclisierungsreaktion sehr früh ein. Die schnelle Cyclisierung des PAN-co-Styrol ist dabei aus dem starken Abfallen der komplexen Viskosität mit Temperaturanstieg ableitbar: Mit Temperaturzunahme kam es ab 230 °C zu einem Verkohlen und Austragen des Polymers aus der Messvorrichtung, dies führte zu einer Verringerung der Viskosität.

Sowohl für PAN-co-BzA als auch für PAN-co-EHA ergab sich eine hohe thermische Stabilität bei 200 °C. Allerdings ist hierbei die komplexe Viskosität im Vergleich zu PAN-co-MA immer noch um das ca. 5-fache höher (Abbildung 25).

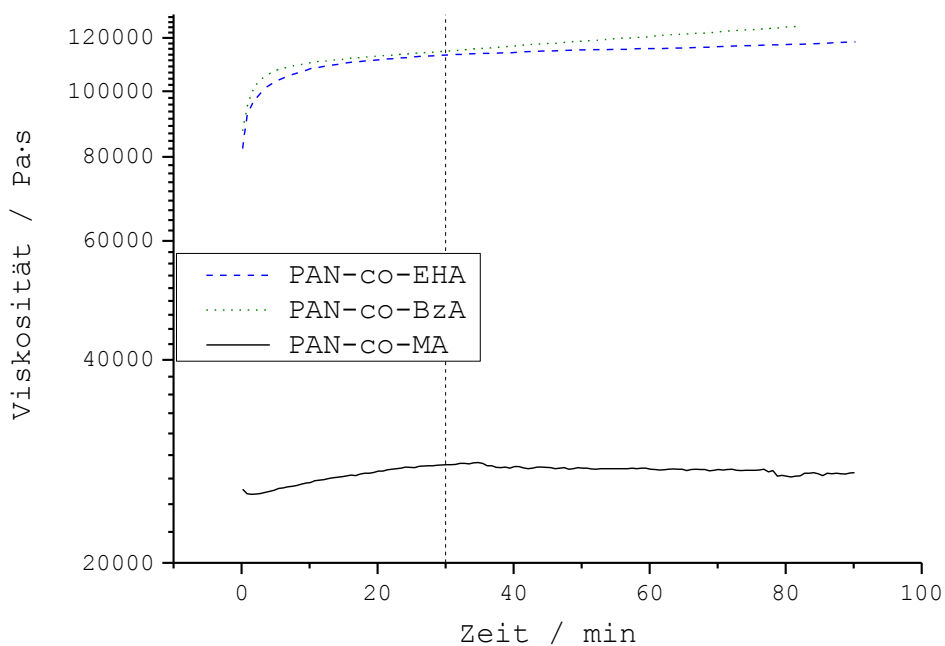


Abbildung 25: Zeitverlauf der thermische Stabilität der Schmelzen der Copolymere mit rein sterischer Abschirmung im Vergleich zum Referenzsystem PAN-co-MA bei 200 °C.

4.1.3.4 Trifluorethylacrylat, Carboxyethylacrylat und Ethylvinylether als Zweitkomponente

Die thermomikroskopischen Untersuchungen der Copolymere PAN-co-EVE, PAN-co-FEA und PAN-co-CEA zeigten ein sehr unterschiedliches Verhalten. Für PAN-co-CEA konnte kein Schmelzpunkt ermittelt werden, da bereits ab 60 °C eine Rotfärbung einsetzte, die schon bei etwa 140 °C in eine Verkohlung der Probe überging. PAN-co-FEA wies einen optischen Schmelzpunkt von 220 °C auf und PAN-co-EVE sogar einen optischen Schmelzpunkt von nur 180 °C (Tabelle 8).

Tabelle 8: *Optische Schmelzpunkte und Copolymerzusammensetzung der Copolymere mit elektrostatischer Abschirmung im Vergleich zum Referenzsystem PAN-co-MA; M_w (HFIP-GPC) ~ 35 kDa; Bestimmung der Zusammensetzung über $^1\text{H-NMR}$ in $\text{DMSO-}d_6$.*

Copolymer	Zweitkomponente	Anteil Zweitkomponente / mol%	Optischer Schmelzpunkt (Klärpunkt) / °C
PAN-co-EVE	Ethylvinylether (EVE)	9,6	180
PAN-co-FEA	Trifluorethylacrylat (FEA)	9,3	220
PAN-co-MA	Methylacrylat (MA)	9,9	195

Aus Abbildung 26 wird deutlich, dass die Copolymere PAN-co-EVE und PAN-co-FEA ein thermoplastisches Verhalten aufwiesen. PAN-co-FEA verhielt sich dabei rheologisch fast identisch zum Referenzsystem, PAN-co-EVE besaß sogar eine geringere komplexe Viskosität als dieses: Die Viskosität liegt um 2000 Pa·s niedriger als die des PAN-co-MA und auch das Viskositätsminimum war bereits bei 215 °C erreicht, bei PAN-co-MA lag es im Gegensatz dazu erst bei 225°C (Abbildung 26). Zudem unterschritt die Viskosität des PAN-co-EVE die gesetzte Grenze von maximal 1500 Pa·s. Bei PAN-co-CEA ist im Gegensatz zu den anderen beiden Copolymeren mit Temperaturzunahme kein Abfall sondern sogar ein sehr starker Anstieg der komplexen Viskosität bereits ab 140 °C zu verzeichnen.

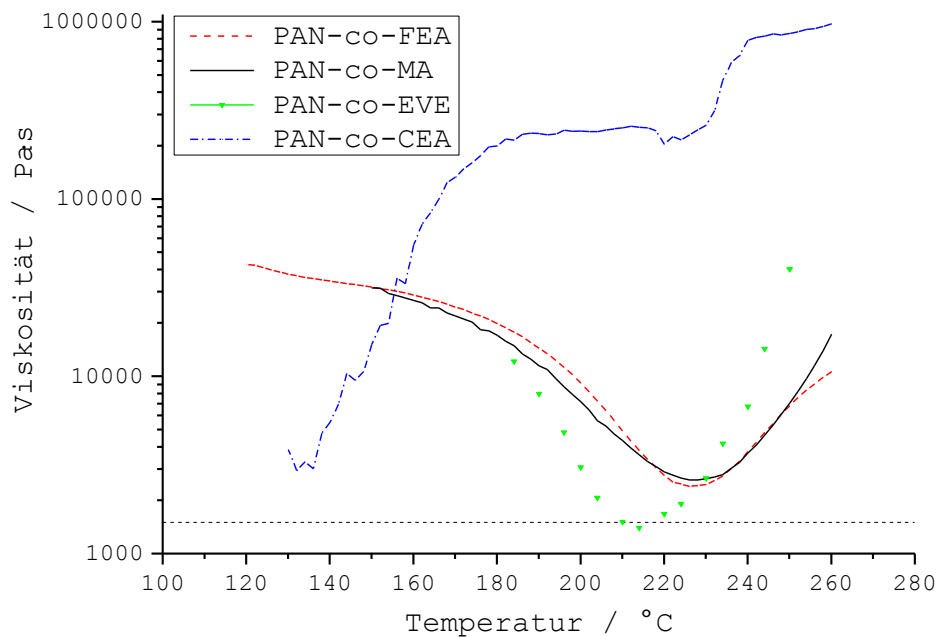


Abbildung 26: Temperaturverlauf der Viskosität der Copolymere mit elektrostatischer Abschirmung im Vergleich zum Referenzsystem PAN-co-MA; bestimmt mittels Platte-Platte Rheometer.

Betrachtet man die Stabilität der Schmelzen im Zeitverlauf, ergibt sich ein differenzierteres Bild. Die komplexe Viskosität von PAN-co-CEA konnte nicht ermittelt werden, da das Copolymer nicht schmelzbar war, sondern direkt verkohlte. Auch für PAN-co-FEA konnte die thermischen Stabilität bei 200 °C nicht gemessen werden, weil der Schmelzpunkt dieses Copolymers bei 220 °C liegt. Nur das Copolymer PAN-co-EVE konnte bei 200 °C rheologisch auf thermische Stabilität untersucht werden. Im Gegensatz zum Temperaturprofil fand sich hier ein gegenüber dem Referenzsystem schlechteres Ergebnis. Wie bei allen bisher untersuchten Zweitkomponenten war die thermische Stabilität der Schmelze über 30 Minuten nicht gegeben. Die Abbildung 27 zeigt neben dem zeitlichen Viskositätsverlauf auch den Messverlauf des Verlust- (G'') und Speichermoduls (G') des Copolymers. Dieser Vergleich lässt eine exakte Bestimmung des Zeitpunkts des Verlusts der Thermoplastizität zu.^[104] Der sogenannte Sol-Gel-Punkt beschreibt den Zeitpunkt, ab dem das Verlustmodul, das die Entropieelastizität beschreibt, größer wird als das Speichermodul, so dass sich die Kurven an diesem Punkt schneiden. Hier vollzieht sich ein Wechsels von einer verformbaren „Flüssigkeit“ zu einem gummiartigen Festkörper. Die Erfassung dieses Punkts kann deswegen auch makroskopisch über das Verfestigten der Substanz, d.h. über den Vernetzungspunkt,

erfolgen. Dies ist im Fall eines PANs derjenige Zeitpunkt, an dem die Cyclisierungsreaktion größtenteils abgelaufen und somit die Vernetzung nahezu abgeschlossen ist. Bei PAN-co-EVE war der Sol-Gel-Punkt nach 26 Minuten erreicht. Ab diesem Zeitpunkt nahm auch die komplexe Viskosität stärker zu als zuvor.

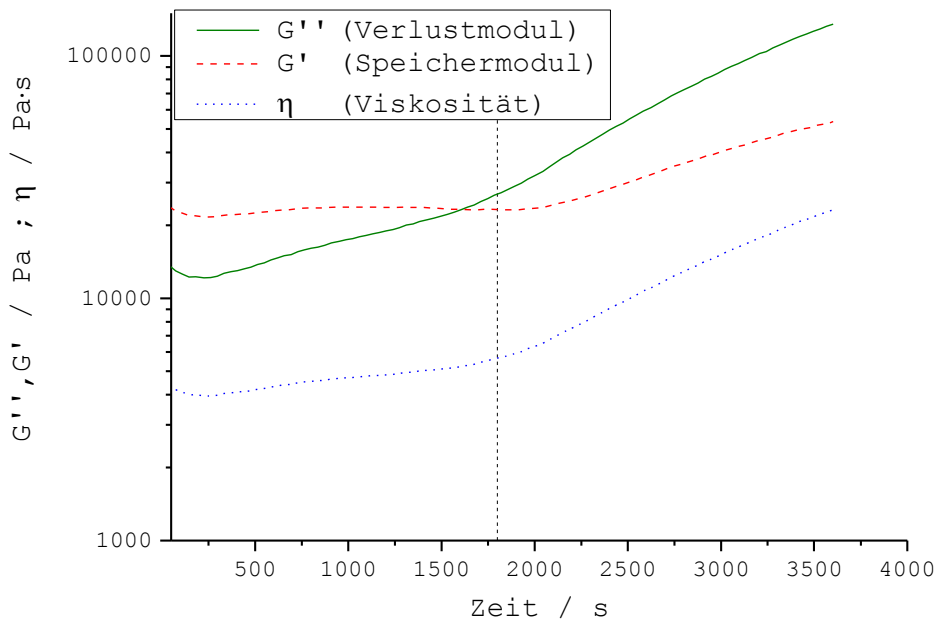


Abbildung 27: Zeitverlauf der thermischen Stabilität der Schmelzen des Copolymers PAN-co-EVE mit Bestimmung des Sol-Gel-Punktes bei 200 °C.

Die bereits bei relativ niedrigen Temperaturen einsetzende Verkohlung von PAN-co-CEA kann auf den hohen Säureanteils im Copolymer zurückgeführt werden. Es ist bekannt, dass Säuregruppen eine frühzeitige Cyclisierung des Polyacrylnitrils einleiten.^[105] Damit schieden alle Arten von aciden Monomeren als Zweitkomponente für weitere Versuche aus. Der niedrige optische Schmelzpunkt von 180 °C des PAN-co-EVE war unerwartet. Die Copolymerisationsparameter^[103] deuten darauf hin, dass - wie auch schon bei PAN-co-MMA und PAN-co-Styrol - kein ideal statistisches Copolymer vorliegt. Somit wäre zu erwarten gewesen, dass es die erforderlichen Eigenschaften (z.B. ein niedriger Schmelzpunkt) nicht erfüllt sind. Die Behinderung der Nitril-Nitril-Wechselwirkungen schien also so groß zu sein, dass es zu der starken Absenkung des Schmelzpunktes auf 180 °C kam. Die Abschirmung der Nitril-Gruppen scheint folglich durch Seitenketten, die Dipolmomente aufweisen, weit effektiver zu sein als durch eine rein räumliche Trennung der Nitril-Gruppen. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass sich die positivierten C-

Atome in Dipolmomenten zu den Nitril-Gruppen orientieren können. Dabei könnte die Abschirmung der Nitril-Gruppe durch die Seitenkette des PAN-co-EVE deshalb so effektiv gewesen sein, da sich das positivierte C-Atom fast am Ende der Kette befindet. So könnte es sich wahrscheinlich völlig ungehindert zur Nitril-Gruppe hin ausrichten. Dass der Schmelzpunkt von PAN-co-FEA mit 220 °C viel höher liegt, könnte darauf hinweisen, dass neben der Beweglichkeit auch die Exponiertheit der positivierten C-Atome im Dipolmoment wichtig ist (s. Strukturen in Abbildung 28). Bei PAN-co-FEA ist das stark positivierte C-Atom durch die großen, elektronenreichen Fluoratome räumlich abgeschirmt, so dass eine Annäherung dieses C-Atoms an die Nitrilgruppe vermutlich gar nicht möglich ist. Eine Annäherung findet hier wahrscheinlich durch das weniger stark positivierte Nachbar-C-Atom statt. Dieses C-Atom kann sich vermutlich aber ebenfalls der Nitril-Gruppe nicht ohne Weiteres nähern, da die Abschirmung durch die Fluoratome vermutlich noch bis zu diesem reicht. Es liegt also eine räumliche Situation vor, die im gewissen Sinne das genaue Gegenteil der PAN-co-EVE-Seitenkette darstellt, in der das positivierte C-Atom sehr gut exponiert ist.

Der sehr starke Anstieg der komplexen Viskosität mit Temperaturzunahme von PAN-co-CEA zeigte, dass dieses Polymer bereits bei geringen Temperaturen spontan vernetzte. Dies deckt sich mit der beobachteten Verkohlung ab etwa 140 °C unter dem Schmelzmikroskop. Das Ergebnis für PAN-co-EVE legt den Schluss nahe, dass dieses Copolymer besser schmelzbar ist als das Referenzsystem. Immerhin wurde bei diesem Polymer eine komplexe Viskosität erreicht, die unter 1500 Pa·s lag; dies stellt eine Verbesserung zum Referenzsystem dar. Die komplexe Viskosität des PAN-co-FEA lässt vermuten, dass hier ein Copolymer vorliegt, das sich ähnlich gut wie das Referenzsystem in der Schmelze verarbeiten lässt, sofern die thermische Stabilität gegeben ist. Da der optische Schmelzpunkt von PAN-co-FEA allerdings mit 220 °C um 25 °C höher als der des Referenzsystems liegt, ist es unwahrscheinlich, dass es sich tatsächlich besser eignet. Aufgrund des hohen Schmelzpunkts war die Messung der thermische Stabilität bei 200 °C von PAN-co-FEA nicht möglich und es konnte keine weitere Charakterisierung erfolgen.

PAN-co-EVE erreichte erst nach 26 Minuten den Sol-Gel-Punkt. Dies lässt zunächst auf eine sehr gute thermische Stabilität schließen. Allerdings kam es in den ersten 26 Minuten auch schon zu einem leichten Anstieg der komplexen Viskosität, bei einem wirklich thermisch stabilen Polymer dürfte dieser aber nicht stattfinden.

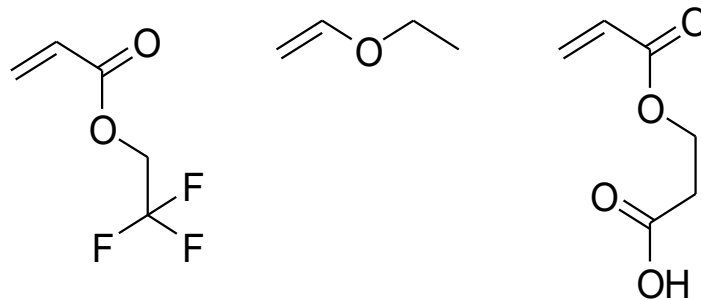


Abbildung 28: Struktur der Zweitkomponenten Trifluorethylacrylat, Ethylvinylether und Carboxyethylacrylat (von links).

4.1.3.5 Hydroxyalkylacrylate als Zweitkomponente

Abbildung 29 zeigt die Copolymere PAN-co-HEA, PAN-co-HPA und PAN-co-HBA, die unterschiedliche Lagen der Dipolmomente in der Seitenkette der Zweitkomponente aufweisen.

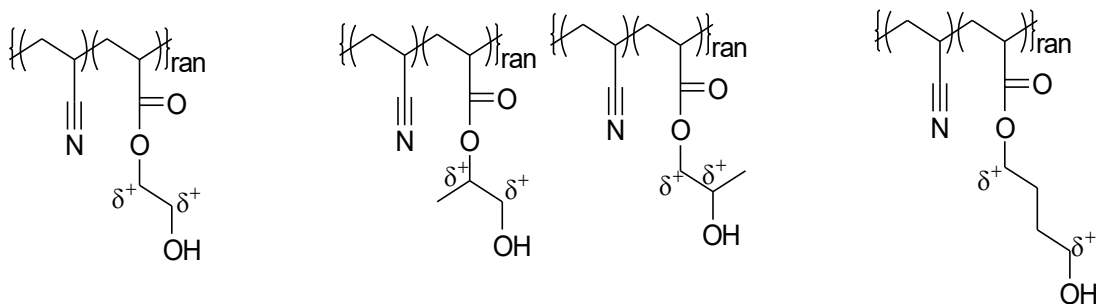


Abbildung 29: Eingesetzte Hydroxyalkylacrylate (von links nach rechts): HEA, HPA (als racemisches Gemisch) und HBA mit den entsprechenden Partialladungen im Molekül.

Die Schmelzpunkte der Copolymere mit Hydroxyalkylacrylaten als Zweitkomponente zeigten in zwei Fällen einen niedrigeren Schmelzpunkt als derjenige des Referenzsystems (Tabelle 9), bei PAN-co-HBA lag er um 5 °C niedriger und bei PAN-co-HPA sogar um 10 °C. Nur PAN-co-HEA hatte einen höheren Schmelzpunkt als PAN-co-MA.

Tabelle 9: Optische Schmelzpunkte und Copolymerzusammensetzung der Copolymere mit Hydroxyalkylacrylaten im Vergleich zum Referenzsystem PAN-co-MA; $M_w(\text{HFIP-GPC}) \sim 35 \text{ kDa}$; Bestimmung der Zusammensetzung über $^1\text{H-NMR}$ in $\text{DMSO-}d_6$.

Copolymer	Zweitkomponente	Anteil Zweitkomponente / mol%	Optischer Schmelzpunkt (Klärpunkt) / °C
PAN-co-HEA	Hydroxyethylacrylat (HEA)	10	220
PAN-co-HPA	Hydroxypropylacrylat (HPA)	10	185
PAN-co-HBA	Hydroxybutylacrylat (HBA)	9,8	190
PAN-co-MA	Methylacrylat (MA)	9,9	195

Sowohl PAN-co-HPA als auch PAN-co-HBA besaßen eine entschieden niedrigere komplexe Viskosität mit Temperaturanstieg als das Referenzsystem (Abbildung 30). Die Viskosität unterschritt bei beiden Copolymeren den gesetzten maximalen Grenzwert von 1500 Pa·s., im Fall des PAN-co-HPA betrug die Unterschreitung im Viskositätsminimum sogar 1300 Pa·s. Dieser Wert ist um eine Größenordnung niedriger als der des PAN-co-MA. Weiterhin lag das Minimum bei beiden Polymeren schon bei 210 °C und nicht erst bei 230 °C, wie es beim Referenzsystem der Fall war. Beim Copolymer PAN-co-HEA hingegen zeigte sich ein gegenteiliger Effekt. Die Viskosität nahm zu Beginn mit steigender Temperatur zu. Ab einer Temperatur von 165 °C blieb die Viskosität dann nahezu konstant bei 15 000 Pa·s, ab 240 °C zeigte sich ein erneuter steiler Anstieg, der an dieser Stelle aber zu erwarten war. Allerdings setzte er etwas später als bei den anderen Copolymeren ein.

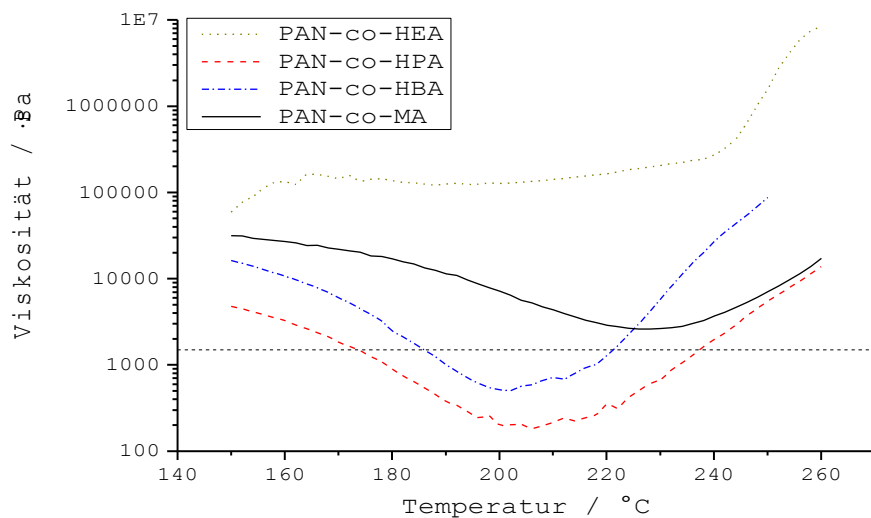


Abbildung 30: Temperaturverlauf der Viskosität der Copolymere mit Hydroxyalkylacrylaten im Vergleich zum Referenzsystem PAN-co-MA; bestimmt mittels Platte-Platte Rheometer.

Die Messung der thermischen Stabilität bei 200 °C ergab für alle drei Copolymere mit Hydroxyalkylacrylaten als Zweitkomponente einen sehr starken Anstieg der komplexen Viskosität im Zeitverlauf (Abbildung 31). Während der Messung von PAN-co-HEA verfärbte sich das Material schwarz.

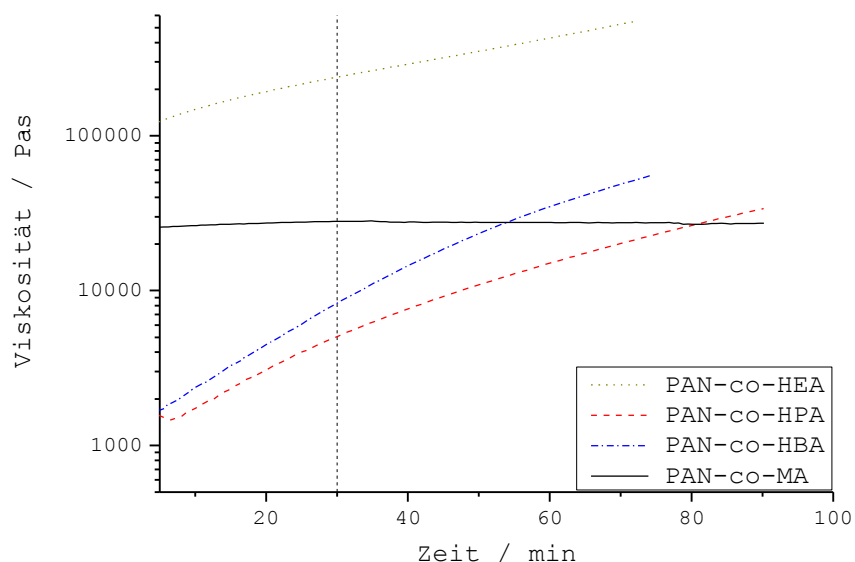


Abbildung 31: Temperaturverlauf der thermische Stabilität der Schmelzen der Copolymere mit Hydroxyalkylacrylaten im Vergleich zum Referenzsystem PAN-co-MA bei 200 °C.

Da der Schmelzpunkt der Copolymere PAN-co-HPA und PAN-co-HBA sehr effektiv gesenkt werden konnte, erhärtete sich der Verdacht, dass Dipolmomente in einer beweglichen Seitenkette die effektivste Variante zur Abschirmung der Nitril-Gruppe darstellen, hierdurch also die Nitril-Nitril Wechselwirkung sehr gut unterbunden werden. Hierbei wies PAN-co-HPA ein noch besseres Verhalten auf als PAN-co-HBA. Bei ersterem liegen die beiden Dipolmomente ca. 5,5 bzw. 7 Å vom Polymerrückgrat entfernt. Möglicherweise könnte dies also den optimalen Abstand darstellen. Dass der Schmelzpunkt des PAN-co-HBA höher liegt als der des PAN-co-HPA, lässt sich eventuell mit der Entfernung der Dipolmomente voneinander begründen. Im PAN-co-HBA befinden sich zwischen den entscheidenden zwei positivierten C-Atomen zwei weitere C-Atome. Somit ist die positive Ladung nicht so konzentriert, da die benachbarten C-Atomen die verminderte Elektronendichte der positivierten C-Atome etwas ausgleichen können. Bei PAN-co-HPA ist dies dagegen nicht möglich, da hier zwei positivierten C-Atome direkt nebeneinander liegen. Hier kann ein Ausgleich nur an dem methyliertem C-Atom erfolgen. Ohne diese Methylgruppe wäre die Ladung also noch konzentrierter, allerdings ist sie offensichtlich für die Stabilisierung des Esters zwingend notwendig; der hohe Schmelzpunkt sowie auch die schlechten thermoplastische Eigenschaften des PAN-co-HEA scheinen vom Fehlen einer solchen Gruppe abzuhängen, PAN-co-HEA unterscheidet sich vom PAN-co-HPA nur in diesem Punkt.

Das Ergebnis des Temperaturverlaufs der komplexen Viskosität für PAN-co-HEA weist auf ein Copolymer hin, das in der Schmelze nicht verarbeitbar ist. Die Copolymere PAN-co-HPA und PAN-co-HBA hingegen legen den Schluss nahe, dass sie in der Schmelze besser als das Referenzsystem verarbeitbar sind. Die Ergebnisse unterstützen die Vermutung, dass die Exponiertheit der positivierten C-Atome im Dipolmoment neben der Stärke desselben einen großen Einfluss auf die Abschirmung der Nitril-Gruppen hat: PAN-co-HPA und PAN-co-HBA besitzen beide schwächere Dipolmomente als PAN-co-FEA (s. Kapitel 4.1.3.4). Im Vergleich besaßen sie aber eine erheblich niedrigere komplexe Viskosität. Bei reiner Abhängigkeit von der Stärke des Dipolmoments dürfte dies nicht der Fall sein. Folglich ist die gute Abschirmung der Nitril-Gruppe vermutlich in der besseren Exponiertheit der positivierten C-Atome im Gegensatz zum PAN-co-FEA begründet.

Die Messung der thermischen Stabilität ergab jedoch, dass alle drei Copolymere mit Hydroxyalkylacrylaten als Zweitkomponente thermisch nicht stabil und somit für eine Verarbeitbarkeit in der Schmelze untauglich waren. Offensichtlich setzte die Cyclisierungsreaktion sehr früh ein. Dass die Messwerte beim PAN-co-HEA bei über 100 000 Pa·s liegen, lässt darauf schließen, dass die Cyclisierung bereits vor Messbeginn begann. Dies konnte auch visuell – das

Material verkohlte - festgestellt werden. Hierbei könnte der Grund liegen, dass die Werte für die komplexe Viskosität zwar von Beginn an sehr hoch, die Steigung jedoch (schon wieder) geringer ist, da diese mit Fortschreiten der Cyclisierung abnimmt. Bei PAN-co-HBA findet sich ein stärkerer Anstieg der Viskosität als bei PAN-co-HPA. Dies deutet darauf hin, dass bei ersterem die Cyclisierungsreaktion eher einsetzt als bei letzterem. Die unterschiedlichen Startzeitpunkte der Cyclisierungsreaktion der Copolymere können dabei vermutlich mit einer unterschiedlichen Stabilität der Estergruppe begründet werden. Im HPA würde sie dann die höchste Stabilität aufweisen, im HEA die geringste. Durch die Spaltung des Esters kommt es zur Entstehung einer ionischen Gruppe, die zum Start der Cyclisierungsreaktion führt (s. Kapitel 3.1.1).

4.1.3.6 Alkoxyalkylacrylate als Zweitkomponente

Alle optischen Schmelzpunkte von Acrylnitril-Copolymeren mit Alkoxyethylenglykolacrylaten als Zweitkomponente lagen im Bereich von 200 °C (Tabelle 10). Nur PAN-co-MBA, das als Zweitkomponente ein Alkoxybutandiolacrylat enthält, wies einen höheren Schmelzpunkt von 215 °C auf. Das Schmelzverhalten der Probe LsgMEA11, eine Probe des Copolymers PAN-co-MEA, war sehr gleichmäßig und bis zu Temperaturen um 240 °C fand keine Verfärbung statt (Abbildung 32). Bei etwa 240 °C setzt die Cyclisierungsreaktion in kommerziellen Präkursoren ein. Unter dem Mikroskop ist bei LsgMEA1 dagegen keine Cyclisierungsreaktion zu beobachten gewesen.

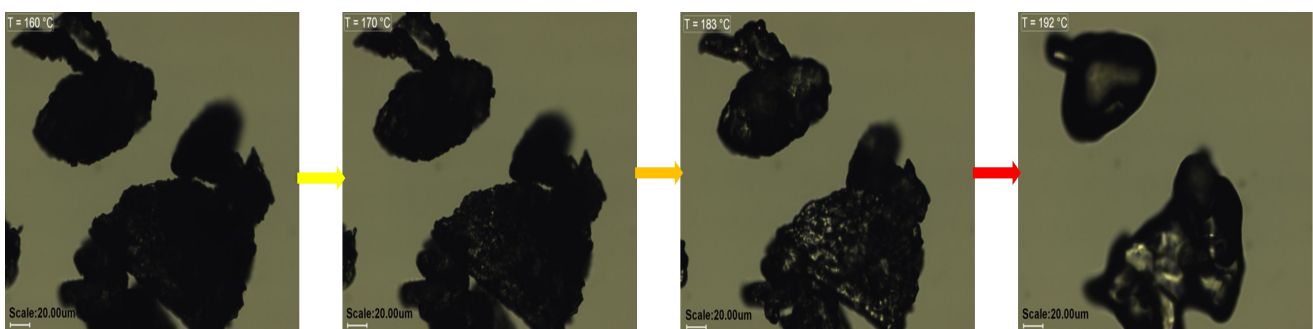


Abbildung 32: Mikroskopische Abbildung der Schmelzverhaltens des Methoxyethylacrylat Copolymers MEA11 (40 kDa, nach relative Viskosität (vgl. Kap. 4.2.2)).

Tabelle 10: *Optische Schmelzpunkte und Copolymerzusammensetzung der Copolymere mit Alkoxyalkylacrylaten im Vergleich zum Referenzsystem PAN-co-MA; M_w (HFIP-GPC) ~ 35 kDa; Bestimmung der Zusammensetzung über $^1\text{H-NMR}$ in $\text{DMSO-}d_6$.*

Copolymer	Zweitkomponente	Comonomeran teil / mol%	Optischer Schmelzpu nkt (Klärpunkt) / °C
PAN-co-MEA	Methoxyethylacrylat (MEA)	10	190
PAN-co-MBA	Methoxybutylacrylat (MBA)	9,7	215
PAN-co-BEA	Butoxyethylacrylat (BEA)	9,8	205
PAN-co-PhEA	Phenoxyethylacrylat (PhEA)	9	200
PAN-co-DEEA	Diethylenglykolethyletheracrylat (DEEA)	9,6	190
PAN-co-DEHA	Diethylglykolethylhexyletheracrylat (DEHA)	9,1	200
PAN-co-MA	Methylacrylat (MA)	9,8	195

Der Temperaturverlauf der komplexen Viskositäten zeigte ein hervorragendes Schmelzverhalten für alle dargestellten Copolymere mit Alkoxyalkylacrylaten als Zweitkomponente (Abbildung 33). Die komplexen Viskositäten liegen teilweise um drei Größenordnungen niedriger als diejenige des Referenzsystems. Insbesondere PAN-co-MEA und PAN-co-DEEA ragen mit ihren Viskositäten von $< 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ bei bereits 200 °C bzw. 205 °C aus der Gesamtheit der Copolymere heraus.

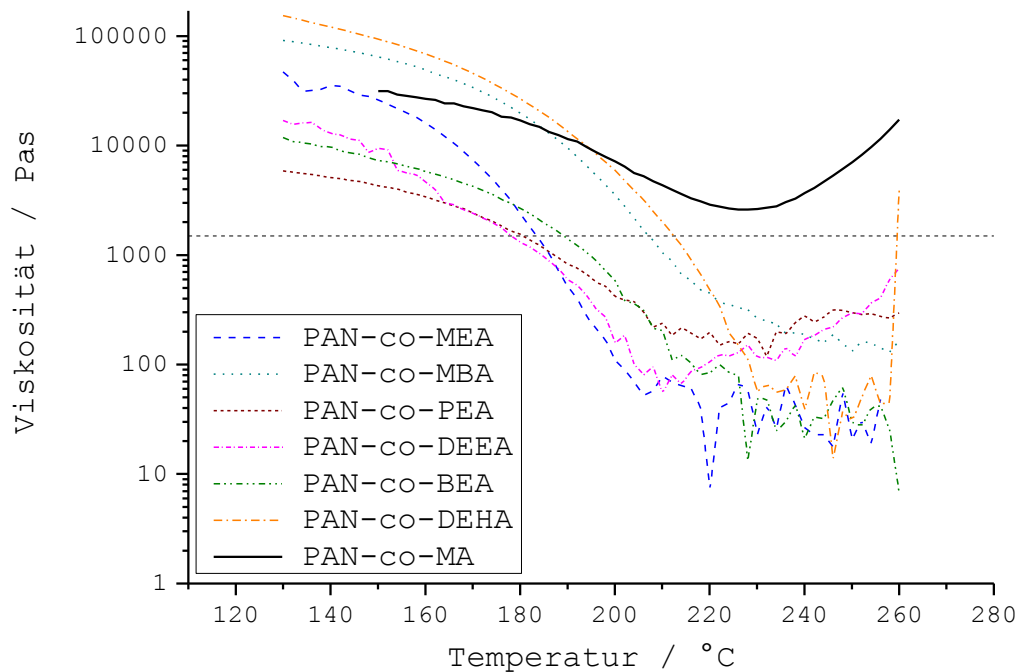


Abbildung 33: Temperaturverlauf der Viskosität der Copolymere mit Alkoxyalkylacrylaten im Vergleich zum Referenzsystem PAN-co-MA; bestimmt mittels Platte-Platte Rheometer.

Die Messung der thermischen Stabilität bei 200 °C zeigte ebenfalls ein herausragendes Ergebnis für PAN-co-MEA und weiterhin für PAN-co-BEA (Abbildung 34). Die komplexe Viskosität dieser beiden Copolymere blieb über die gesamte Messdauer nahezu konstant und lag überdies weit unter derjenigen des Referenzsystems. Hierbei gab es bei PAN-co-MEA überhaupt keinen Anstieg der Viskosität, bei PAN-co-BEA war lediglich eine sehr geringe Zunahme zu erkennen. PAN-co-DEEA, das in der Messung des Temperaturverlaufs der Viskosität gute thermoplastische Eigenschaften aufwies, zeigte dagegen keine thermische Stabilität bei 200 °C. Es wies zwar über die gesamte Messdauer eine geringere komplexe Viskosität als das Referenzsystem auf, allerdings kam es im Zeitverlauf zu einem Viskositätsanstieg. Dies gilt auch für die Copolymere PAN-co-DEHA und PAN-co-PhEA. PAN-co-MBA konnte aufgrund seines zu hohen Schmelzpunktes von 215°C nicht gemessen werden.

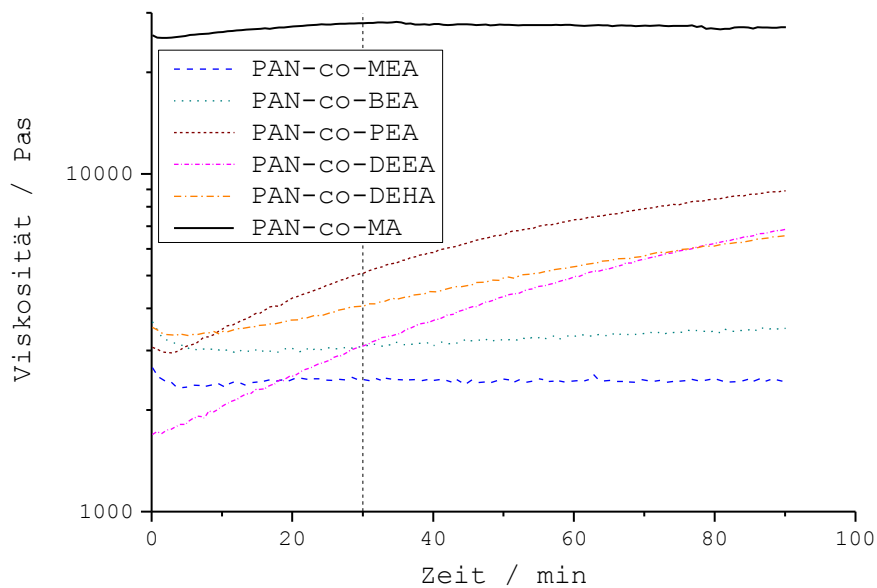


Abbildung 34: Zeitverlauf der thermische Stabilität der Schmelzen der Copolymere mit Alkoxyalkylacrylaten im Vergleich zum Referenzsystem PAN-co-MA bei 200 °C.

Dass der optische Schmelzpunkt des PAN-co-MBA höher liegt als diejenigen der übrigen Copolymere mit Alkoxyalkylacrylaten als Zweitkomponente, lässt sich möglicherweise - wie schon beim PAN-co-HBA - mit der größeren Entfernung der Dipolmomente voneinander begründen (s. Kapitel 4.1.3.5).

Die Messung des Temperaturverlaufs der komplexen Viskosität zeigt, dass alle Copolymere gute thermoplastische Eigenschaften aufweisen. Dies unterstützt erneut die in Kapitel 4.1.3.5 aufgestellte These, dass Dipolmomente von großer Bedeutung für eine erfolgreiche Abschirmung der Nitril-Gruppen sein könnten. Auch die Vermutung, dass die Entfernung der Dipolmomente voneinander von Bedeutung für das Abschirmvermögen von Nitril-Gruppen ist, wird mit dieser Messung bestärkt: Das Minimum der komplexen Viskosität bei PAN-co-MBA wies von allen Copolymeren mit Alkoxyalkylacrylaten als Zweitkomponente den höchsten Wert auf.

Die Ergebnisse der thermischen Stabilität dieser Copolymere weist weiterhin darauf hin, dass die Ethergruppen in den Seitenketten dieser Zweitkomponenten möglichst kurz bzw. kleinräumig sein sollten: Nur bei PAN-co-MEA, bei dem die Zweitkomponente die kleinste Ethergruppe besitzt, gab es überhaupt keinen Anstieg der komplexen Viskosität über die gesamte Zeitdauer. Auch die Ergebnisse für die anderen Copolymere sind stimmig: PAN-co-BEA weist eine fast so gute

thermische Stabilität auf wie PAN-co-MEA. PAN-co-DEEA und PAN-co-DEHA, die eine schlechte thermische Stabilität aufweisen, besitzen beide jeweils drei Dipolmomente. Das zusätzliche Dipolmoment scheint also keine Verbesserung für die Abschirmung der Nitril-Gruppen zu bringen. Dies könnte zwei Gründe haben: Durch das zusätzliche Dipolmoment entsteht eine weitere positivierete Region in der Seitenkette, die mit einer weiteren Nitrilgruppe wechselwirken könnte. Dies könnte dabei sowohl inter- als auch intramolekular geschehen (Abbildung 35) und würde im Falle einer intermolekularen Wechselwirkung zu einer physikalischen Vernetzung führen, das kann wiederum in einer verringerten thermischen Stabilität resultieren. Außerdem könnte es schlicht durch die Verlängerung der Seitenkette zu einer Einschränkung deren Beweglichkeit kommen. Diese These wird durch die Tatsache untermauert, dass PAN-co-DEHA einen erheblich längeren Etherrest bei gleichzeitig schlechterer thermischer Stabilität als PAN-co-DEEA besitzt. Auch PAN-co-PhEA war thermisch instabil. Dies besitzt zwar keinen langen Etherrest, dafür nimmt die Phenylgruppe aber einen relativ großen Raum ein, dies könnte ebenfalls zu einer Behinderung in der Beweglichkeit der Seitenkette führen.

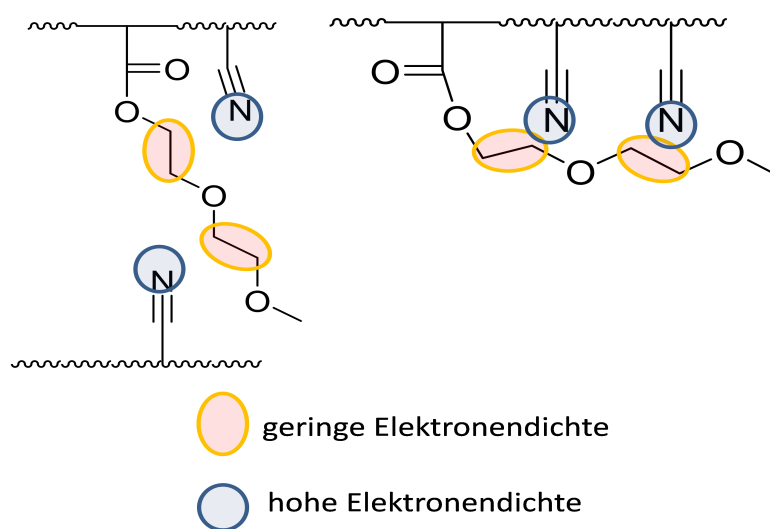


Abbildung 35: Schema der möglichen Wechselwirkungen zwischen den Regionen mit hoher und niedriger Elektronendichte auf intermolekularer (links) bzw. intramolekularer (rechts) Ebene.

4.1.3.7 Terpolymere mit Acrylnitril und Methoxyethylacrylaten

Die Temperaturabhängigkeit der komplexen Viskosität zeigt, dass die dargestellten Terpolymere PAN-co-MEA-LA (3 – 7), PAN-co-MEA-co-ILA, PAN-co-MEA-co-HPA und PAN-co-MEA-co-MA (Abbildung 36) alle ein gutes Schmelzverhalten aufwiesen. Die komplexen Viskositäten aller Terpolymere sanken mit Temperaturzunahme auf einen Wert unterhalb des gesetzten Zielwertes von

1500 Pa·s sowie unterhalb der Werte, die das Referenzsystem PAN-co-MA aufwies.

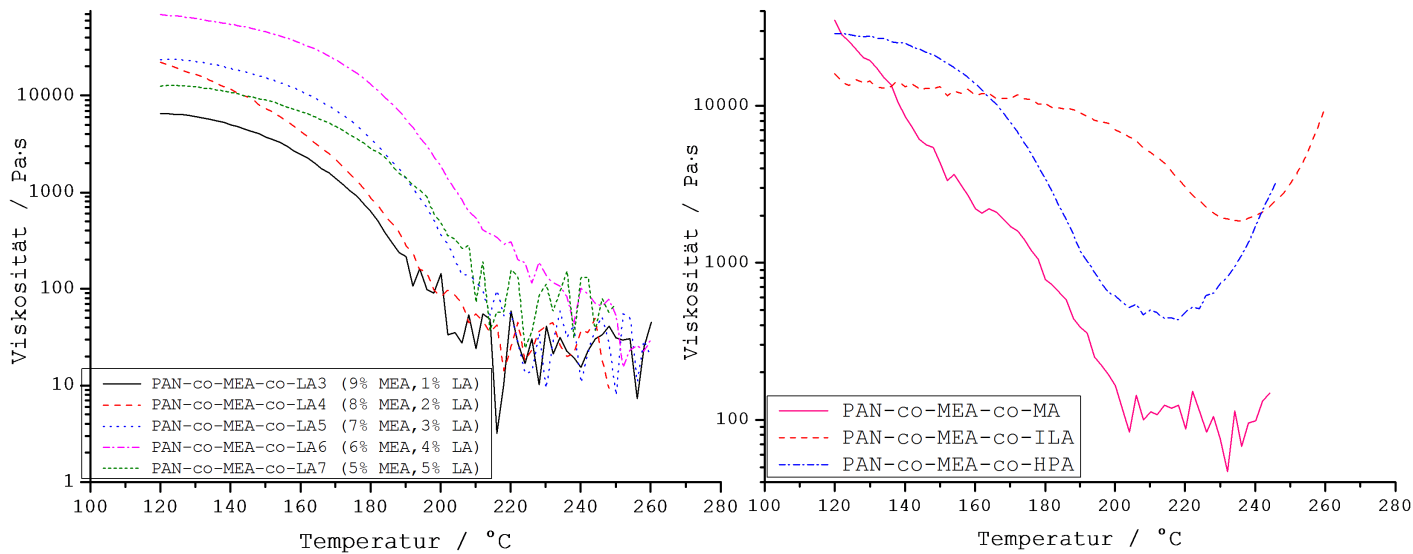


Abbildung 36: Temperaturverlauf der Viskosität der Proben des Terpolymers PAN-co-MEA-LA (3 – 7) (*links*) und der Terpolymere PAN-co-MEA-co-MA, PAN-co-MEA-co-HPA und PAN-co-MEA-co-ILA (*rechts*); bestimmt mittels Platte-Platte Rheometer.

Allerdings zeigte die Messung der komplexen Viskosität bei 200 °C, dass keines der dargestellten Terpolymere eine thermische Stabilität aufwies. PAN-co-MEA-co-HPA zeigte den steilsten Anstieg der komplexen Viskosität über die Zeit aller vermessenen Co- und Terpolymere. Auch der Anstieg der Viskosität von PAN-co-MEA-co-MA war relativ steil. Die Terpolymere mit PAN-co-MEA-co-LA sowie PAN-co-MEA-co-ILA wiesen alle eine leichte Steigerung der Viskosität auf (Abb. 37).

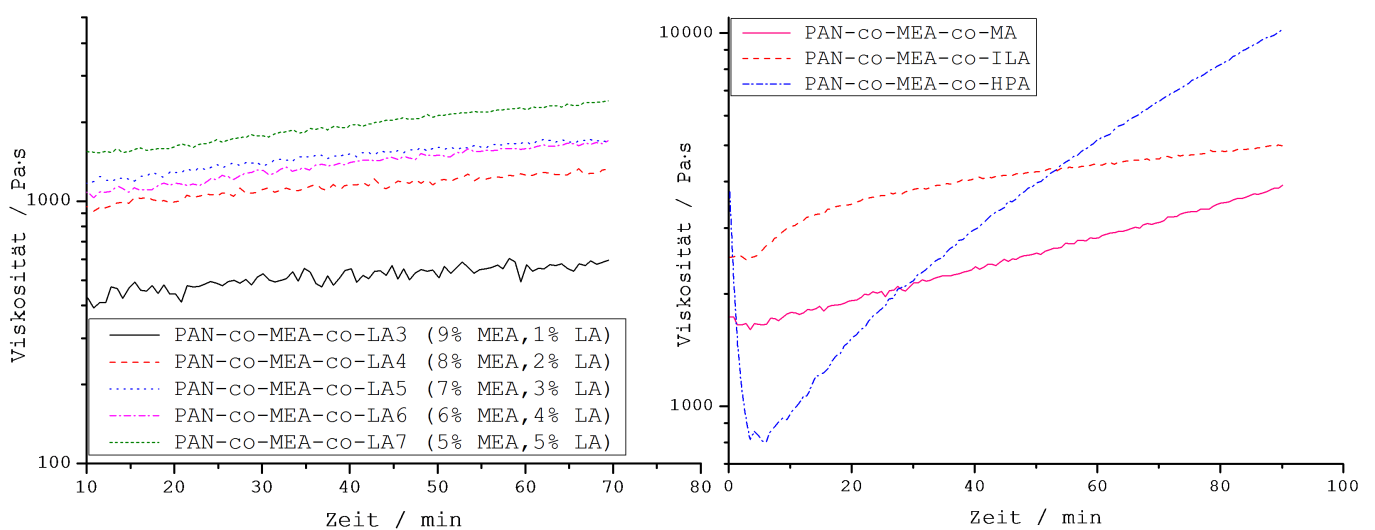


Abbildung 37: Zeitverlauf der thermische Stabilität der Schmelzen der Terpolymere PAN-co-MEA-LA (3 - 7) (*links*) und der Terpolymere PAN-co-MEA-co-MA, PAN-co-MEA-co-HPA und PAN-co-MEA-co-ILA (*rechts*) bei 200 °C.

Aus dem Verhalten der komplexen Viskosität mit steigender Temperatur der PAN-co-MEA-co-LA Terpolymere könnte eine leichte Abhängigkeit des Schmelzverhaltens von der Zusammensetzung abgeleitet werden. Diese ist für die Terpolymere PAN-co-MEA-co-LA 3 – PAN-co-MEA-co-LA 6 auszumachen. Mit zunehmendem Anteil an Laurylacrylat stieg der Wert der komplexen Viskosität an; die Differenz der Viskosität zwischen PAN-co-MEA-co-LA 3 und PAN-co-MEA-co-LA 6 betrug ca. eine Größenordnung. Möglicherweise ist also hierfür wieder ein Verhaken der langen Seitenketten des Laurylacrylats verantwortlich (s. Kapitel 4.1.3.2). Für PAN-co-MEA-co-LA 7 ist allerdings keine Fortsetzung dieses Trends zu erkennen, die komplexe Viskosität sank bei diesem Terpolymer fast so stark ab wie diejenige des PAN-co-MEA-co-LA 3. Hier könnte sich die in Kapitel 4.1.3.2 erwähnte Mikrophasenseparation positiv auf das Schmelzverhalten ausgewirkt haben: Möglicherweise war mit den 5 % Laurylacrylat im PAN-co-MEA-co-LA 7 die kritische Konzentration erreicht, die für eine Mikrophasenseparation notwendig ist.^[96]

Vergleicht man den Temperaturverlauf der komplexen Viskosität des Terpolymers PAN-co-MEA-co-HPA mit der vom Copolymer PAN-co-HPA, so zeigt sich, dass letzteres die besseren thermoplastischen Eigenschaften besitzt. In diesem Terpolymer hat also die zusätzliche Komponente MEA keine Verbesserung, sondern sogar eine Verschlechterung des Schmelzverhaltens bewirkt. Beim Terpolymer mit PAN-co-MEA-co-MA verhält es sich umgekehrt. Bei diesem gab es im Vergleich zum Copolymer PAN-co-MA eine Verbesserung der thermoplastischen Eigenschaften durch die zusätzliche Komponente MEA. Allerdings sind die Eigenschaften des Copolymer PAN-co-MEA noch besser als diejenigen des Terpolymers.

Die Messung der thermischen Stabilität zeigte, dass alle Terpolymere thermisch instabil waren. Die Gründe liegen vermutlich in den gleichen negativen Effekten, wie sie schon für die jeweiligen Copolymere PAN-co-HPA und PAN-co-LA genannt wurden. Beim PAN-co-MEA-co-ILA, das ca. 0,5 mol% Itaconsäure-mono-Laurylesters und 9,5 mol% MEA aufweist, ist vermutlich der kleine Anteil an Säurekomponente für die geringere thermische Stabilität gegenüber PAN-co-MEA verantwortlich. Warum es allerdings zu einer derart starken Verschlechterung der thermischen Stabilität für PAN-co-MEA-co-MA und PAN-co-MEA-co-HPA kam, ist nicht erklärbar.

4.2 Untersuchungen des PAN-co-MEA Systems

Von allen untersuchten Zweitkomponenten hatte sich Methoxyethylacrylat (MEA) als am besten geeignet herausgestellt. Wie erwähnt ist dies vermutlich auf die sehr gute Abschirmung der Wechselwirkungen zwischen den Nitril-Gruppen durch Dipolmomente zurückzuführen. Vermutlich ist MEA als Zweitkomponente deswegen optimal, da es genau 2 Dipolmomente besitzt, die zudem nah aneinander liegen, so dass sich ein Raum ergibt, in dem die positivierten C-Atome konzentriert vorliegen. Die positivierten C-Atome sind weiterhin sehr gut exponiert. Auch die hinreichende Beweglichkeit der Seitenkette ist aufgrund des „Fehlens von langen Resten“ gegeben. Auch könnte der Abstand vom Polymerrückgrat der beiden Dipole von 5,5 bzw. 7 Å den optimalen Abstand darstellen.

Einzig mit der Zweitkomponente MEA ergab sich ein zufriedenstellendes Ergebnis für ein schmelzbares Acrylnitril-Copolymer. Deswegen wurden die Einflüsse dieser Komponente auf das Copolymer genauer untersucht.

Tabelle 11: MEA-Anteil der weiter dargestellten PAN-co-MEA Proben aus Lösungspolymerisation sowie die mittels HFIP-GPC (MALLS, mit dn/dc für reines PAN) ermittelten gewichtsmittleren Molmassen und Dispersitäten; Bestimmung der Zusammensetzung mittels $^1\text{H-NMR}$ (rel. Fehler = $\pm 1,5\%$).

Probe	MEA-Anteil / mol%	M_w / kDa	Dispersität
LsgMEA1	10	15	2,5
LsgMEA11	10	25	2,6
LsgMEA3	5	35	2,4
LsgMEA12	7,5	35	2,7
LsgMEA8	10	35	2,2
LsgMEA24	12	35	2,5
LsgMEA25	14	35	2,9
LsgMEA16	10	40	2,1
LsgMEA21	10	45	2,3
LsgMEA22	10	45	2,3

4.2.1 Vergleich der thermischen Stabilität von PAN-co-MEA mit PAN-co-MA bei 235 °C

Für PAN-co-MEA wurde eine Bestimmung des Sol-Gel-Punktes bei 235 °C durchgeführt (s. Kapitel 6.2). Diese Temperatur liegt zwar weit oberhalb der Schmelztemperatur für die bisher untersuchten Molmassen dieses Copolymers, sie kommt jedoch den vorliegenden Verhältnissen während des Spinnverfahrens näher.

Der Vergleich zwischen dem Sol-Gel-Punkt des PAN-co-MA und dem des PAN-co-MEA zeigt, dass PAN-co-MEA wesentlich länger thermoplastisch verarbeitbar war als das Referenzsystem (Abbildung 38).

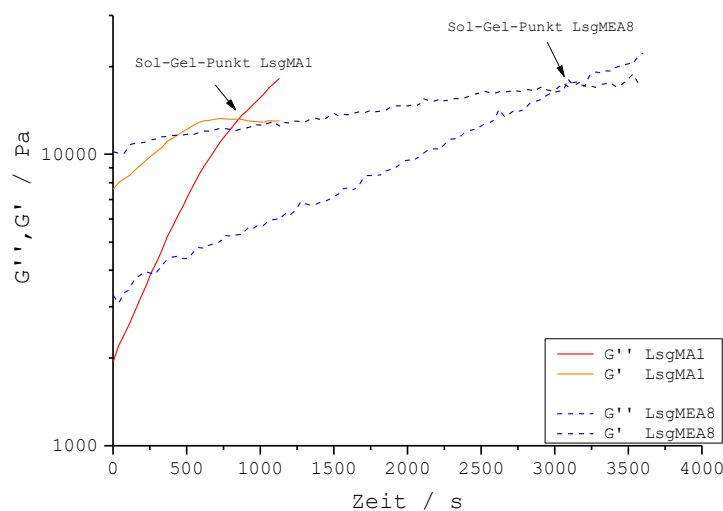


Abbildung 38: Zeitabhängigkeit von G' und G'' und Bestimmung der Sol-Gel-Punkte der Copolymere PAN-co-MEA (Probe LsgMEA8, ($M_w = 35$ kDa)) und PAN-co-MA (Probe LsgMA1, ($M_w = 35$ kDa)) bei 235°C.

Nach ca. 10 Minuten bei 235 °C hatte das Referenzsystem bereits seine thermoplastischen Eigenschaften verloren. Die Cyclisierungsreaktion im Polymer begann direkt mit dem Auftragen der Probe auf das Rheometer. Dieses Problem ist für das System mit Methylacrylat bekannt^[106], konnte bisher allerdings nicht gelöst werden. Auch die Cyclisierungsreaktion des PAN-co-MEA begann bei 235 °C relativ früh, jedoch war dieses Copolymer gleichzeitig noch länger als 1 Stunde thermoplastisch verarbeitbar. PAN-co-MEA erfüllte die vorher gesetzten Mindestanforderungen für

den nachfolgenden Schmelzspinnprozess: Es bestand eine Viskosität von maximal 1500 Pa·s bei der gewählten Verarbeitungstemperatur von 235 °C, wobei die Stabilität der Schmelze über mindestens 30 Minuten erhalten blieb. Die bessere Abschirmung der Nitril-Gruppen durch die Dipolmomente schien also auch bei dieser Temperatur gegeben zu sein.

4.2.2 Molmasseneinflüsse MEA-Copolymere

Alle bisher durchgeführten Experimente erfolgten mit Copolymeren einer gewichtsmittleren Molmasse von ca. 35 kDa. Eine derart geringe Molmasse ist jedoch für den technischen Einsatz als Präkursormaterial ungeeignet, da sich hierdurch schlechtere mechanischen Eigenschaften der Faser ergeben. Zum besseren Verständnis des Molmasseneinflusses auf die Schmelztemperatur und die Schmelzviskosität wurden Copolymere bis zu einer Molmasse von bis zu 70 kDa dargestellt, das wird in der Literatur als untere Grenze der Molmasse für Präkursorpolymeren benannt.^[28] Höhere Molmasse als 45 kDa konnten allerdings nur durch Heterophasenpolymerisation erzielt werden. Die folgenden Ergebnisse beziehen sich daher alle auf Copolymere, die mittels Emulsionspolymerisation dargestellt wurden. Die ausführliche Diskussion zu diesen Polymerisationen findet sich in Kapitel 4.4.

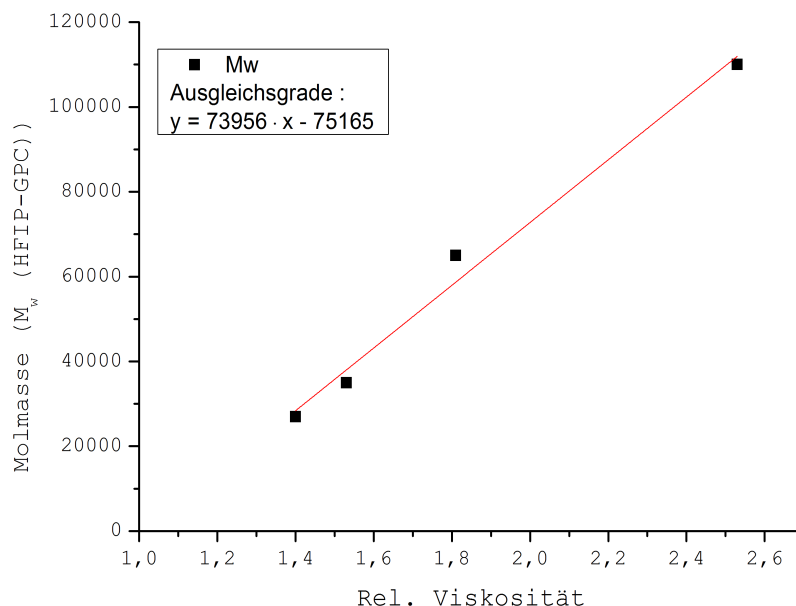


Abbildung 39: Relation der gewichtsmittleren Molmasse zur relative Viskosität in Lösung bei 30 °C, Viskosität gemessen in wasserfreiem DMSO; GPC in HFIP mit MALLS-Detektor.

Die Molmassen der Copolymere wurden mittels Lösungmittelviskosimetrie in DMSO ermittelt. Auf diese Weise konnte die Bestimmung schneller und mit geringerem Aufwand erfolgen als mittels GPC, da das Lösen in HFIP bis zu 72 Stunden in Anspruch nahm. Zur Kalibration wurden relative Viskositäten von vier Polymerlösungen unterschiedlicher Molmasse mittels Ubbelohde-Viskosimeter bestimmt (s. Kapitel 6.2). Von denselben Copolymeren wurde die Molmasse mittels HFIP-GPC ermittelt. So wurde jeder relativen Viskosität eine Molmasse zugeordnet, woraus sich die Kalibrationsgrade ergab (s. Abbildung 39). Es konnten somit für alle weiteren PAN-co-MEA aus den gemessenen relativen Viskositäten über diese Kalibrationsgrade die Molmassen bestimmt werden. Diese Methode erlaubt eine Bestimmung der Molmassen mit einem Fehler aus der Kalibration von ± 2500 Da. Der Fehlerbereich ist für die geplanten Anwendungen hinreichend akzeptabel. Dargestellt wurden Copolymere mit den relativen Viskositäten von 1,7 (~50 kDa), 1,8 (~55 kDa) und 2,0 (~70 kDa). Hiermit wurde ein Spektrum der Molmassen von ca. 35 kDa bis 70 kDa abgedeckt (Tabelle 12).

Tabelle 12: MEA-Anteil der durch Emulsionspolymerisation dargestellten PAN-co-MEA Proben (s. ab Kapitel 4.4) sowie die mittels HFIP-GPC (MALLS, mit dn/dc für reines PAN) ermittelten gewichtsmittleren Molmassen und Dispersitäten; Bestimmung der Zusammensetzung mittels 1H -NMR (rel. Fehler = $\pm 1,5$ %).

Probe	Zweitkomponente- anteil / mol%	M_w / kDa	Dispersität
SOilMEA68	10	50	2,4
SOilMEA72	10	55	2,7
SOilMEA60	10	70	2,3

Alle Copolymere wurden rheologisch bei 235 °C untersucht. Wie schon für Proben mit niedriger Molmasse wurde dabei auch der Sol-Gel-Punkt bestimmt (Abbildung 40).

Es fand sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Molmasse und der thermoplastischen Eigenschaft der Copolymere. Je höher die Molmasse war, umso früher trat der Sol-Gel-Punkt ein. Mit größerer Molmasse nahm also die Zeitdauer ab, in der das Material thermoplastisch verformbar war. Der Sol-Gel-Punkt wurde bei allen Copolymeren erst nach über 30 Minuten erreicht. Die Copolymere erfüllten folglich alle bei 235 °C die gesetzte Mindestanforderung. Die Ergebnisse der komplexen Viskositäten bei 235 °C zeigten einen Einfluss der Molmasse nur im Anfangswert, der

bei höherer Molmasse ebenfalls höher war. Der Anfangswert lag nur bei einer gewichtsmittleren Molmasse von ca. 50 kDa unterhalb des selbst gesetzten Grenzwertes von 1500 Pa·s und stieg auch erst 60 Minuten nach Messbeginn darüber. Beim Copolymer mit $M_w = 55$ kDa lag die Startviskosität schon knapp oberhalb des Grenzwertes und für die höchste Molmasse von ca. 70 kDa wurde diese Grenze mit einem Startwert von 2700 Pa·s bei weitem überschritten. Es war dagegen kein signifikanter Unterschied der Copolymere verschiedener Molmassen in der Steigung der Viskosität über die Zeit zu erkennen.

Dass die Copolymere bei 235 °C thermisch instabil waren, war bei Temperaturen nahe der Konvertierungstemperatur zu erwarten^[28]. Wichtig für die Eignung als schmelzspinnbares PAN ist jedoch die Kombination aus einer ausreichend langen thermoplastischen Verarbeitbarkeit von mindestens 30 Minuten und einer komplexen Viskosität, die 1500 Pa·s nicht überschreitet. Beide Bedingungen waren im Falle des PAN-co-MEA mit einer Molmasse von 50 kDa erfüllt. Die Tatsache, dass bei 235 °C keine thermische Stabilität vorlag, ist dagegen vernachlässigbar. Eine Verarbeitung im Schmelzspinnverfahren scheint also nur bis zu einer Molmasse von ca. 50 kDa möglich zu sein. Bei höheren Molmassen sind Schwierigkeiten bei der Verarbeitung und Faserbildung zu erwarten. Für viele formgebende Verarbeitungsmethoden, wie Spritzgießen, ist es sicherlich schon ausreichend, wenn eine thermoplastische Verformbarkeit über 30 Minuten gegeben ist. Für ein Spinnverfahren dagegen muss auch die komplexe Viskosität hinreichend niedrig sein. Dies könnte aber gegebenenfalls durch den Zusatz von Additiven wie Wasser/Acetonitril erreicht werden.^[44]

Dass mit steigender Molmasse auch die Dauer der thermoplastischen Verformbarkeit abnahm, kann darauf zurückgeführt werden, dass durch die längeren Polymerketten die Einzelsegmentbewegung deutlich erschwert wird. Zudem treten bei längeren Ketten wahrscheinlich auch häufiger „Verhakungen“ auf, wodurch die Beweglichkeit weiter herabgesenkt werden könnte. Es ist denkbar, dass an diesen Verhakungspunkten durch die erhöhte Trägheit die Möglichkeit zum Abtransport der Energie vermindert ist. Somit könnte die Temperatur an den Verschlaufungspunkten bereits höher sein als im übrigen Polymer und eine Cyclisierungsreaktion induzieren. Dieser Effekt wurde bereits für Copolymere mit langen, sich verhakenden Seitenketten beschrieben (s. Kapitel 4.1.3.2).

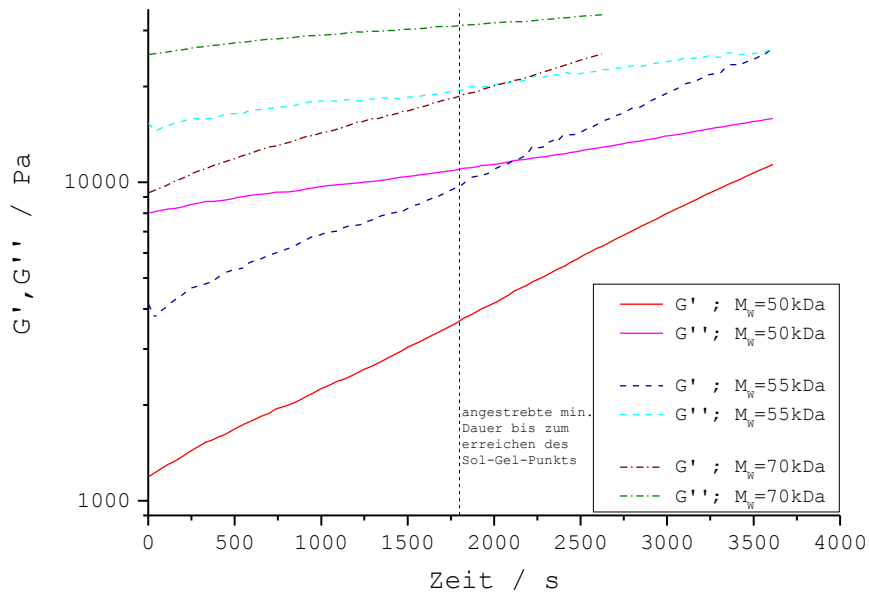


Abbildung 40: Zeitabhängigkeit von G' und G'' und Bestimmung der Sol-Gel-Punkte der Copolymere von PAN-co-MEA mit unterschiedlichen Molmassen bei 235°C.

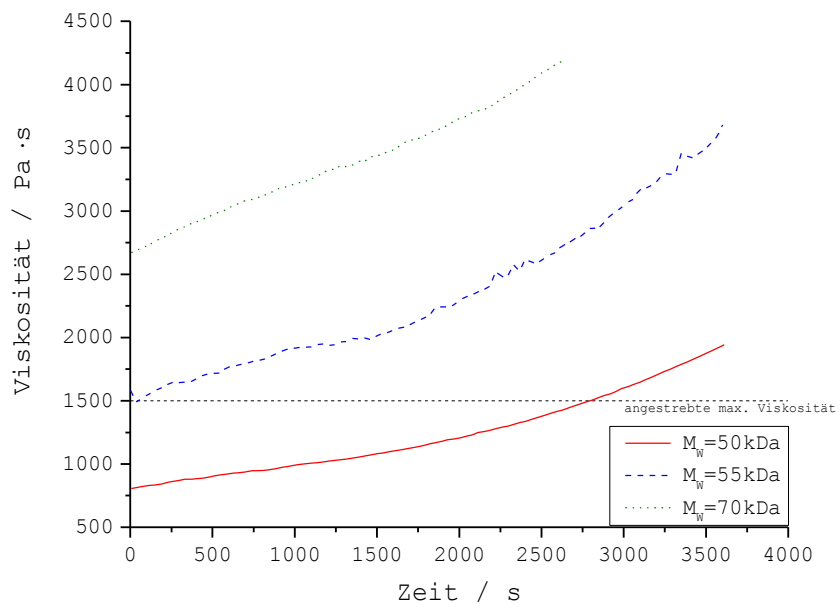


Abbildung 41: Zeitverlauf der thermische Stabilität der Copolymere von PAN-co-MEA mit unterschiedlichen Molmassen bei 235°C.

4.2.3 Einfluss des Zweitkomponentenanteils

Der ursprünglich gesetzte Grenzwert für den Anteil der Zweitkomponente lag bei 10 mol%. Eine Erhöhung der Zweitkomponentenanteils könnte allerdings zu einer Absenkung der komplexen Viskosität führen. Ist diese niedriger, so kann die Verarbeitungstemperatur aufgrund der besseren thermoplastischen Eigenschaften gesenkt werden, daraus sollte eine bessere thermische Stabilität resultieren. Hierdurch könnten sich dann Vorteile für das Schmelzspinnverfahren ergeben. Unerwünschte Cyclisierungsreaktionen würden dann unwahrscheinlicher und die Faserbildungseigenschaften besser. Interessant ist auch die gegenteilige Variante mit weniger als 10 mol% Zweitkomponente, um die Kohlenstoffausbeute zu erhöhen. Um diese Fragestellungen zu untersuchen, wurden Copolymere mit einem Zweitkomponentenanteil von 5 mol%, 7,5 mol%, 12 mol% und 14 mol% mit einer Molmasse von $M_w = 35-40$ kDa synthetisiert.

Abbildung 42 zeigt, dass ein höherer Anteil von MEA im Copolymer die Viskosität stark absenkte. Je höher der Anteil der Zweitkomponente war, umso niedriger war die Temperatur bei der sie den Grenzwert von $1500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ unterschritt. Lediglich die „Unterschreitungstemperatur“ des Copolymers mit 10 mol% MEA lag minimal unter derjenigen des Copolymers mit 12 mol%. Bei einem Anteil von nur 5 mol% wurde sie schließlich gar nicht mehr unterschritten, das Minimum lag hier mit etwas $6000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ weit oberhalb von $1500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

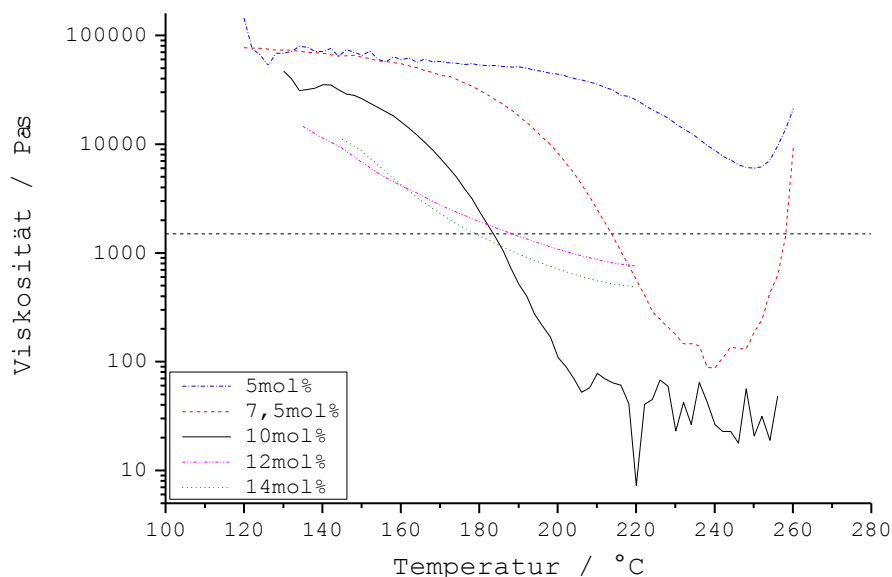


Abbildung 42: Temperaturverlauf der Viskosität der Copolymere von PAN-co-MEA mit unterschiedlichem MEA-Anteil; $M_w \sim 35$ kDa.

Der Einfluss des Zweitkomponentenanteils auf die Dauer der thermoplastischen Verarbeitbarkeit bei 235 °C ist ebenfalls markant (Abbildung 43). Das Copolymer mit 5 mol% MEA zeigte bei 235 °C keinerlei fließfähigen Eigenschaften, da G'' schon zu Beginn der Messung oberhalb von G' lag. Bei einem Zweitkomponentenanteil von 7,5 mol% wurde der Sol-Gel-Punkt bereits nach 15 Minuten erreicht, bei einem Anteil von 10 mol% nach ca. 50 Minuten. Bei letzterem war also die gesetzte Mindestanforderung einer thermoplastischen Verformbarkeit über 30 Minuten erfüllt. Die Copolymere mit 12 und 14 mol% MEA wiesen sogar einen Sol-Gel-Punkt außerhalb des Messzeitraumes auf. Je höher also der Zweitkomponentenanteil war, umso später trat der Sol-Gel-Punkt ein.

Für die komplexe Viskosität über die Zeit bei 235 °C war ebenfalls ein solcher Trend zu sehen (Abbildung 44). Sie war umso niedriger, je größer der Anteil an der Zweitkomponente MEA war. Allerdings zeigte sich im Messverlauf nur ein Unterschied zwischen dem Copolymer mit 5 mol% MEA und den übrigen Copolymeren: Letztere wiesen alle nur eine leichte Steigung über die Zeit auf, die fast identisch war. Beim Copolymer mit 5 mol% MEA kam es dagegen kurz nach Messbeginn zu einem etwas stärkeren Anstieg, der erst nach 32 Minuten wieder abnahm. Auch lagen die Anfangswerte der Copolymere mit 10 mol%, 12 mol% und 14 mol% MEA alle unterhalb des selbst gesetzten Grenzwertes von 1500 Pa·s, bei einem Zweitkomponentenanteil von 5 mol% wurde diese Grenze mit einem Startwert von 17 000 Pa·s dagegen massiv überschritten. Die komplexe Viskosität stieg bei einem Zweitkomponentenanteil von 10 mol% nach etwa 25 Minuten über 1500 Pa·s, bei 12 mol% MEA erst nach 50 Minuten. Bei 14 mol% MEA lag die Überschreitung außerhalb des Messbereichs.

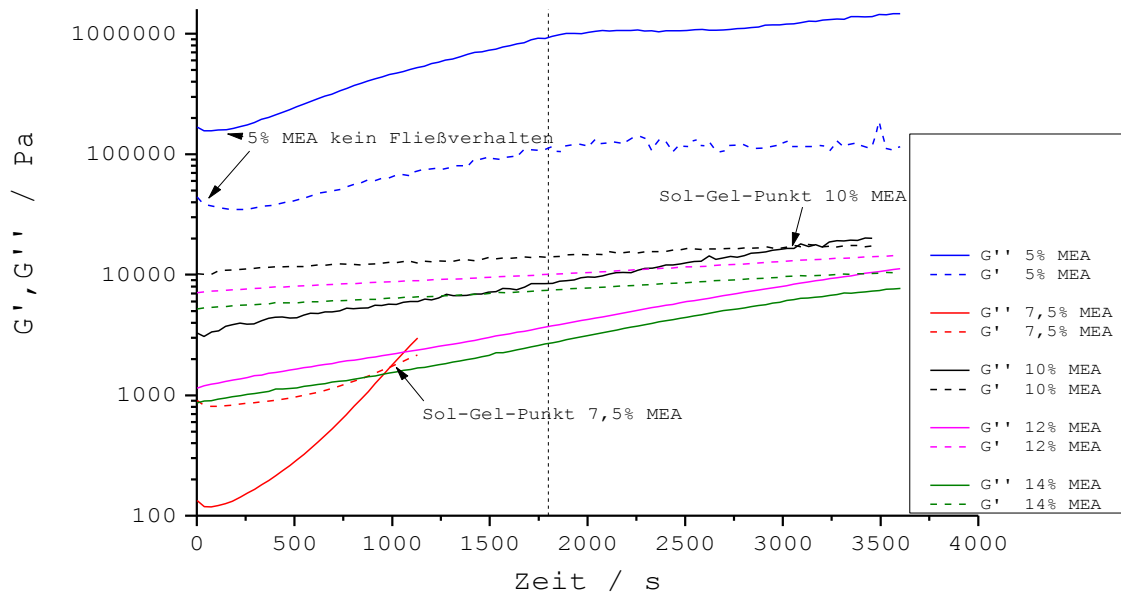


Abbildung 43: Zeitabhängigkeit von G' und G'' und Bestimmung der Sol-Gel-Punkte der Copolymere von PAN-co-MEA mit unterschiedlichem Zweitkomponentenanteil bei 235°C; $M_w \sim 35\text{kDa}$.

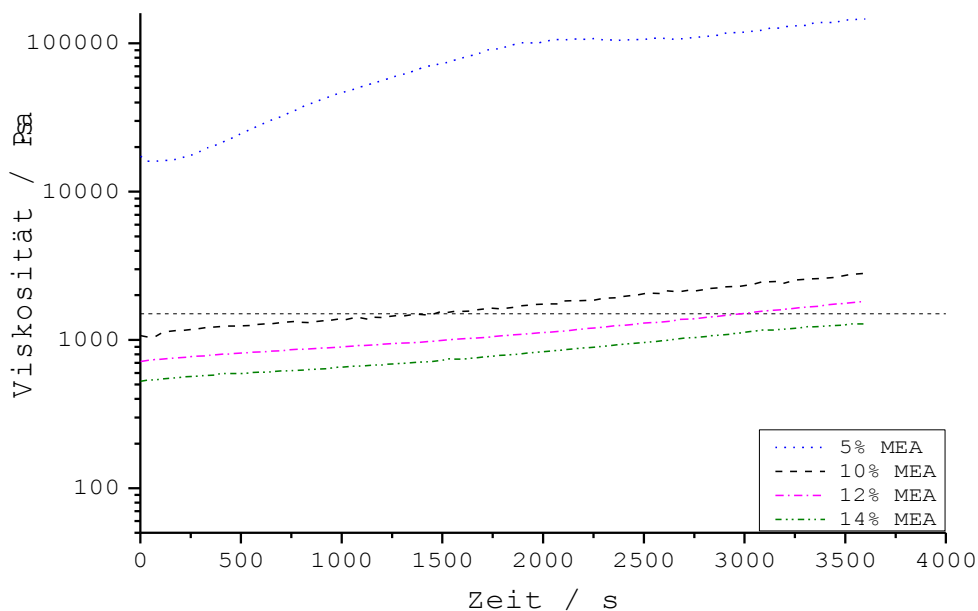


Abbildung 44: Zeitverlauf der thermische Stabilität der Copolymere von PAN-co-MEA mit unterschiedlichem Zweitkomponentenanteil bei 235°C, $M_w \sim 35\text{ kDa}$.

Die Ergebnisse des Temperaturverlaufs der komplexen Viskosität lassen vermuten, dass sich die Mindestmenge an der Zweitkomponente MEA noch auf unter 10 mol% reduzieren lässt. Die Viskosität eines Copolymers mit 7,5 mol% unterschritt den Grenzwert von 1500 Pa·s bei 215 °C. Dies ist eine ausreichend niedrige Temperatur, um im Schmelzspinnverfahren einsetzbar zu sein. Auf diese Weise ließe sich also die Kohlenstoffausbeute steigern. Da aber auf der anderen Seite die Temperatur, bei der der Grenzwert unterschritten wird, umso niedriger war, je größer der Zweitkomponentenanteil betrug, ist grundsätzlich bei höherem Anteil an MEA eine bessere thermoplastische Verarbeitbarkeit zu erwarten. Dies legt die Vermutung nahe, dass es durch eine größere Menge an Seitenketten mit Dipolmomenten zu einer noch besseren Abschirmung der Nitril-Gruppen kommt.

Es war zu erwarten (s. Kapitel 4.2.2), dass die Copolymere bei der hohen Temperatur von 235 °C thermisch instabil sind; dies ist für die Beurteilung einer Eignung als schmelzspinnbares PAN kein Ausschlusskriterium. Die wichtige Kenngröße der thermoplastischen Verarbeitbarkeit von mindestens 30 Minuten war bei Copolymeren mit einem Zweitkomponentenanteil höher als 10 mol % gegeben. Auch überschritt die komplexen Viskosität bei den Copolymeren mit 12 und 14 mol% in den ersten 30 Minuten nicht den Wert von 1500 Pa·s. Diese Ergebnisse legen nahe, dass eine Verarbeitung im Schmelzspinnverfahren umso besser funktioniert, je höher der Zweitkomponentenanteil ist. Copolymere mit bis zu 7,5 mol% MEA scheinen für den Einsatz im Schmelzspinnverfahren untauglich, bei einem Zweitkomponentenanteil von 5 mol% waren sogar überhaupt keine Fließeigenschaften mehr vorhanden. Hier schien die Menge an Seitenketten mit Dipolmomenten nicht mehr hoch genug zu sein, um eine genügend hohe Abschirmung der Nitril-Gruppen zu erzeugen. Dies schien dann zu frühzeitigerer Cyclisierung zu führen, womit sich der etwas stärkeren Anstieg der relativen Viskosität des Copolymer mit 5 mol% MEA bei 235 °C erklären lässt. Möglicherweise könnte der Zusatz von Additiven wie Wasser/Acetonitril die komplexe Viskosität des Copolymers mit 7,5 mol% MEA so weit senken, dass es für das Schmelzspinnverfahren geeignet ist.^[44]

4.2.4 Copolymerisationsparameter

Wie erwähnt, ist die statistische Zusammensetzung des Präkursormaterials von entscheidender Bedeutung für die Eigenschaften der Kohlenstofffaser. Es wurden während der Polymerisation über den Umsatz Proben entnommen, um das Einbauverhältnis der Monomere zu untersuchen (s. Kapitel 4.1.2). Für eine exakte Überprüfung der Zusammensetzung im Polymerisationsverlauf mussten die Copolymerisationsparameter bestimmt werden. Zur Ermittlung der Parameter wurden Polymerisationen mit geringem Umsatz (< 5 %) in NMP bei zwei Temperaturen (65 und 90 °C) durchgeführt. Die Versuchsreihe bei 90 °C erfolgte, da bei 65 °C die Lösungsviskositäten bei hohen Umsätzen so hoch wurden, dass die eingesetzten Rührwerkzeuge nicht mehr in der Lage waren, die Reaktionslösung homogen zu durchmischen. Gewählt wurden die Initiatoren V65 und V40, deren 10 h-Halbwertszeit jeweils der Polymerisationstemperatur entsprach, um eine möglichst identische Radikalkonzentration über den gesamten Polymerisationszeitraum zu gewährleisten. Der Anteil des Methoxyethylacrylats in der Ausgangsmischung variierte zwischen 5 und 75 mol%. Für alle Zusammensetzungen wurden drei Versuche durchgeführt, um ein Ergebnis mit möglichst geringem Fehler zu erhalten (s. Kapitel 6.3.3).

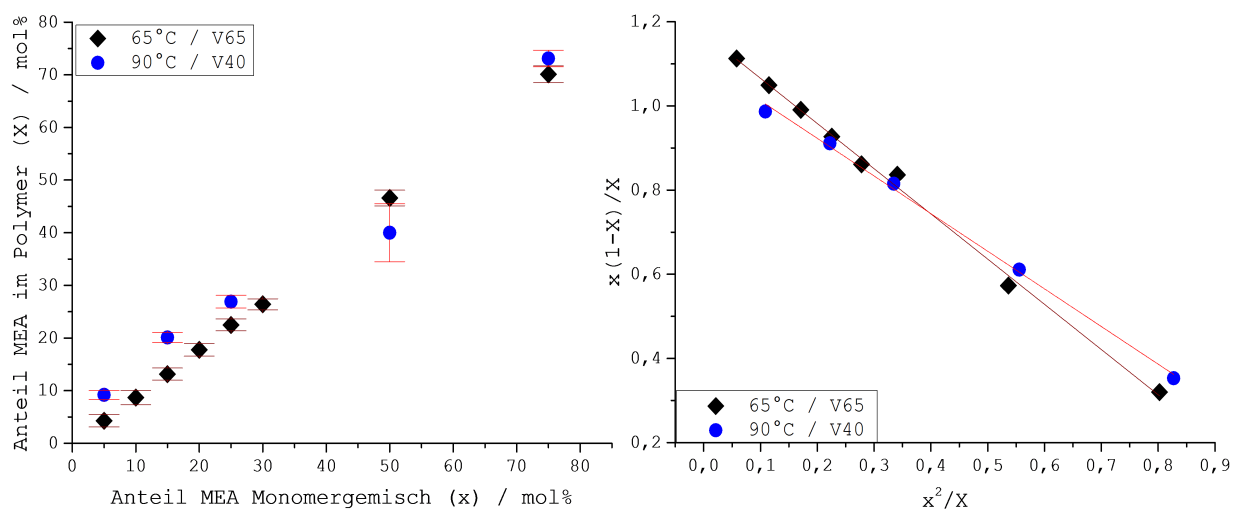


Abbildung 45: Graphische Auftragung der mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmten Zusammensetzung der dargestellten Copolymere (links, mit MEA-Anteil in Ausgangsgemisch (x) und im Copolymer (X)) und die Bestimmung der r -Parameter nach FINEMAN-ROSS (rechts, s. Kapitel 3.2.1.1).

Aus Abbildung 45 wird ersichtlich, dass der Anteil der Zweitkomponente im Polymer über den gesamten Polymerisationsverlauf dem Anteil im Ausgangsgemisch entspricht. Folglich verlief die

Copolymerisation von Acrylnitril mit Methoxyethylacrylat fast ideal statistisch azeotrop. Für die r -Parameter ergab sich nach FINEMAN-ROSS in beiden Fällen ein Wert von nahezu 1 (Tabelle 13). Die Abweichung bei 65 °C zeigt eine leichte Bevorzugung der Reaktion der Monomere mit sich selbst gegenüber der jeweiligen anderen Komponente. Für Polymerisationen bei 90 °C zeigt sich eine leichte Bevorzugung der Reaktion mit einem Acrylnitril-Monomer sowohl für Acrylnitril- als auch Methoxyethylacrylatradikale.

Tabelle 13: *Ermittelte Copolymerisationsparameter bei 65°C (V65) und 90°C (V40) für Acrylnitril und Methoxyethylacrylat in N-Methyl-2-pyrrolidon.*

Monomer	r-Parameter 65°C in NMP	r-Parameter 90°C in NMP
Acrylnitril	1,17 ± 0,01	1,10 ± 0,01
Methoxyethylacrylat	1,07 ± 0,02	0,89 ± 0,02

Die gefundenen Copolymerisationsparameter belegen einen nur marginalen Unterschied im Einbauverhältnis bei verschiedenen Temperaturen, sodass ein gravierender Einfluss auf die gewünschten Eigenschaften der Copolymere durch geänderte Reaktionstemperaturen nicht zu erwarten ist. Es kann daher für das System AN/MEA grundlegend von einer ideal statistischen Verteilung der Komponenten im Polymer ausgegangen werden.

4.2.5 Kinetische Untersuchung der Copolymerisation

Für den vollständiger Einblick in den Ablauf der Polymerisation muss die Kinetik der Reaktion betrachtet werden. Die Experimente zur Kinetik wurden in einem Biegeschwinger ausgeführt. Über die Zunahme der Dichte im Verlauf der Polymerisation ist es möglich, die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit exakter zu ermitteln, als es beispielsweise mit einer gravimetrischen Bestimmung möglich wäre. Im Gegensatz zur gravimetrischen Methode fallen keine ausfühbedingten Fehlerquellen wie Verluste bei der Filtration an. Daneben ist die Messmethode im Biegeschwinger exakter, da die Polymerisationen immer zum gleichen Zeitpunkt starten und Dichtewerte über den gesamten Verlauf der Reaktion vom Gerät abgelesen werden können. Die Arbeitsweise ist in Kapitel 6.3.2 beschrieben. Die Kalibration der Messung zur Ermittlung des Umsatzes wurde mit Lösungen von definiertem Monomer-/Polymergehalt durchgeführt (s. Abbildung 46).

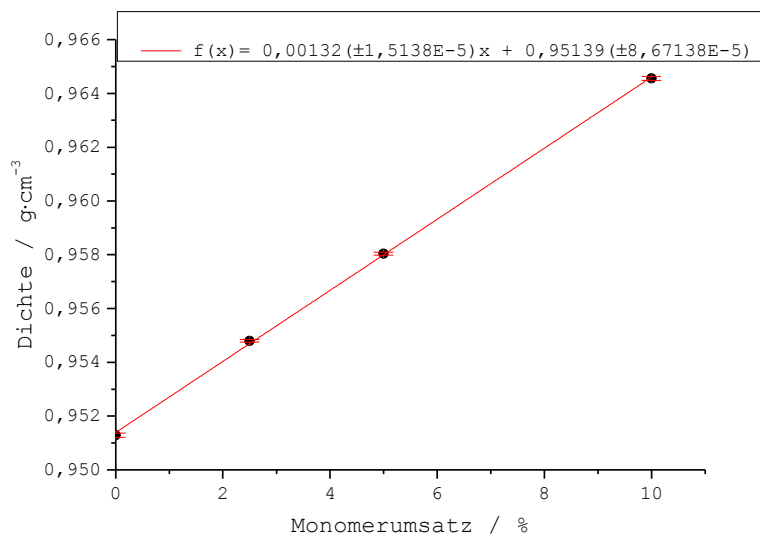


Abbildung 46: Beispiel einer Kalibration für eine Copolymerisation von Acrylnitril mit Methoxyethylacrylat (10 mol %) als 6M Lösung in DMSO bei 60°C.

Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit wurde mit

$$v_{Br} = \frac{U \cdot [M]}{\Delta t \cdot 100} \quad (20)$$

U = Umsatz
 Δt = Reaktionsdauer

ermittelt. Die Experimente erfolgten zwischen 50 und 80 °C mit den Lösungsmitteln NMP und DMSO unter Einsatz der Initiatoren V-65 bzw. BPO. Die Untersuchung der Auswirkung von BPO als zweitem Initiator wurde zum einen durchgeführt, da die maximale Arbeitstemperatur des Biegeschwingers keine Untersuchung der Reaktion bei 90 °C mit V-40 erlaubte. Zum anderen sollte der Unterschied zwischen einem Azoinitiator und einem Peroxid als Initiator eingehender beleuchtet werden. Für die Polymerisation mit V-65 lag die Temperatur, bei der die Monomer- und Initiatorexponenten aus Gleichung 18 bestimmt wurden, bei 60 °C. Die Temperatur zur Exponentenbestimmung für die Polymerisation mit BPO lag bei 75 °C, da BPO bei dieser Temperatur eine Halbwertszeit von 10 h besitzt. Es wurden die Homopolymerisation von Acrylnitril sowie die Copolymerisation von Acrylnitril mit 10 mol% Methoxyethylacrylat untersucht. Bei letzterer wurde bei einer konstanten Konzentration an Monomer die Initiatorkonzentration variiert und umgekehrt.

Es fand sich ein signifikanter Unterschied zwischen der Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten der

Acrylnitrilhomopolymerisation und der Copolymerisation mit MEA (Tabelle 14 - 17). Allgemein war eine höhere Bruttoreaktionsgeschwindigkeit in DMSO als in NMP zu beobachten.

Tabelle 14: *Arithmetisches Mittel der Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten bei 60 °C mit dem Initiator V-65 für die Homopolymerisation von Acrylnitril; aus mindestens 3 Wiederholungen innerhalb einer Versuchsreihe für veränderte Stoffmengen von Monomer und Initiator in den Lösungsmitteln NMP und DMSO; errechnet aus der mittels Biegeschwinger ermittelten Dichtezunahme über 180 Sekunden Reaktionszeit.*

n_{Monomer}	$n_{\text{Initiator}}$	Versuchsreihe	$\bar{v}_{\text{Br,NMP}}$	Versuchsreihe	$\bar{v}_{\text{Br,DMSO}}$
/ mol·L ⁻¹	/ mmol·L ⁻¹	NMP	/ mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹	DMSO	/ mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹
1	1	1	$2,46 \cdot 10^{-5}$	2	$2,54 \cdot 10^{-5}$
1	2	3	$4,73 \cdot 10^{-5}$	4	$5,90 \cdot 10^{-5}$
1	5	5	$7,17 \cdot 10^{-5}$	6	$9,26 \cdot 10^{-5}$
1	10	7	$1,68 \cdot 10^{-4}$	8	$1,37 \cdot 10^{-4}$
6	2	9	$2,63 \cdot 10^{-4}$	10	$7,12 \cdot 10^{-4}$
6	10	11	$6,24 \cdot 10^{-4}$	12	$3,81 \cdot 10^{-4}$
6	50	13	$1,19 \cdot 10^{-3}$	14	$1,56 \cdot 10^{-3}$
6	100	15	$1,72 \cdot 10^{-3}$	16	$2,31 \cdot 10^{-3}$
1	2	17	$4,73 \cdot 10^{-5}$	18	$5,90 \cdot 10^{-5}$
2	2	19	$9,23 \cdot 10^{-5}$	20	$1,45 \cdot 10^{-4}$
4	2	21	$2,00 \cdot 10^{-4}$	22	$2,23 \cdot 10^{-4}$
6	2	23	$2,63 \cdot 10^{-4}$	24	$3,81 \cdot 10^{-4}$
1	10	25	$9,97 \cdot 10^{-5}$	26	$2,54 \cdot 10^{-5}$
2	10	27	$2,16 \cdot 10^{-4}$	28	$2,90 \cdot 10^{-4}$
4	10	29	$4,77 \cdot 10^{-4}$	30	$6,29 \cdot 10^{-4}$
6	10	31	$6,24 \cdot 10^{-4}$	32	$8,91 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 15: *Arithmetisches Mittel der Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten bei 75 °C mit dem Initiator BPO für die Homopolymerisation von Acrylnitril; aus mindestens 3 Wiederholungen innerhalb einer Versuchsreihe für veränderte Stoffmengen von Monomer und Initiator in den Lösungsmitteln NMP und DMSO; errechnet aus der mittels Biegeschwinger ermittelten Dichtezunahme über 180 Sekunden Reaktionszeit.*

n_{Monomer}	$n_{\text{Initiator}}$	Versuchsreihe	$\bar{v}_{\text{Br,NMP}}$	Versuchsreihe	$\bar{v}_{\text{Br,DMSO}}$
/ mol·L ⁻¹	/ mmol·L ⁻¹	NMP	/ mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹	DMSO	/ mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹
1	1	1	$2,14 \cdot 10^{-5}$	2	$9,85 \cdot 10^{-6}$
1	2	3	$3,28 \cdot 10^{-5}$	4	$2,09 \cdot 10^{-5}$
1	5	5	$5,29 \cdot 10^{-5}$	6	$3,39 \cdot 10^{-5}$
1	10	7	$7,59 \cdot 10^{-5}$	8	$6,03 \cdot 10^{-5}$
6	2	9	$2,13 \cdot 10^{-4}$	10	$2,65 \cdot 10^{-4}$
6	10	11	$4,75 \cdot 10^{-4}$	12	$6,24 \cdot 10^{-4}$
6	30	13	$8,64 \cdot 10^{-4}$	14	$9,98 \cdot 10^{-4}$
6	60	15	$1,29 \cdot 10^{-3}$	16	$1,48 \cdot 10^{-3}$
1	2	17	$3,28 \cdot 10^{-5}$	18	$9,84 \cdot 10^{-6}$
2	2	19	$7,64 \cdot 10^{-5}$	20	$5,40 \cdot 10^{-5}$
4	2	21	$2,14 \cdot 10^{-4}$	22	$1,66 \cdot 10^{-4}$
6	2	23	$2,13 \cdot 10^{-4}$	24	$2,69 \cdot 10^{-4}$
1	10	25	$7,59 \cdot 10^{-5}$	26	$6,03 \cdot 10^{-5}$
2	10	27	$1,77 \cdot 10^{-4}$	28	$1,45 \cdot 10^{-4}$
4	10	29	$3,74 \cdot 10^{-4}$	30	$3,95 \cdot 10^{-4}$
6	10	31	$4,75 \cdot 10^{-4}$	32	$6,24 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 16: *Arithmetisches Mittel der Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten bei 60 °C mit dem Initiator V-65 für die Copolymerisation von 90 mol% Acrylnitril mit 10 mol% Methoxyethylacrylat; aus mindestens 3 Wiederholungen innerhalb einer Versuchsreihe für veränderte Stoffmengen von Monomer und Initiator in den Lösungsmitteln NMP und DMSO; mit teilweise unterschiedlichen Initiatormengen für NMP und DMSO (getrennt durch Querstrich NMP|DMSO); errechnet aus der mittels Biegeschwinger ermittelten Dichtezunahme über 180 Sekunden Reaktionszeit.*

n_{Monomer}	$n_{\text{Initiator}}$	Versuchsreihe	$\bar{v}_{\text{Br,NMP}}$	Versuchsreihe	$\bar{v}_{\text{Br,DMSO}}$
/ mol·L ⁻¹	/ mmol·L ⁻¹	NMP	/ mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹	DMSO	/ mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹
1	2 1	1	$3,93 \cdot 10^{-5}$	2	$4,39 \cdot 10^{-5}$
1	6 2	3	$6,47 \cdot 10^{-5}$	4	$5,90 \cdot 10^{-5}$
1	10	5	$8,11 \cdot 10^{-5}$	6	$1,27 \cdot 10^{-4}$
1	30 60	7	$1,38 \cdot 10^{-4}$	8	$2,79 \cdot 10^{-4}$
6	2 1	9	$3,12 \cdot 10^{-4}$	10	$3,18 \cdot 10^{-4}$
6	6 2	11	$5,68 \cdot 10^{-4}$	12	$4,46 \cdot 10^{-4}$
6	10	13	$7,59 \cdot 10^{-4}$	14	$1,02 \cdot 10^{-3}$
6	30 60	15	$1,36 \cdot 10^{-3}$	16	$2,43 \cdot 10^{-3}$
1	2	17	$3,93 \cdot 10^{-5}$	18	$5,90 \cdot 10^{-5}$
2	2	19	$9,21 \cdot 10^{-5}$	20	$1,44 \cdot 10^{-4}$
4	2	21	$2,18 \cdot 10^{-4}$	22	$3,16 \cdot 10^{-4}$
6	2	23	$3,12 \cdot 10^{-4}$	24	$4,46 \cdot 10^{-4}$
1	10	25	$8,11 \cdot 10^{-5}$	26	$1,27 \cdot 10^{-4}$
2	10	27	$2,20 \cdot 10^{-4}$	28	$3,26 \cdot 10^{-4}$
4	10	29	$5,13 \cdot 10^{-4}$	30	$7,30 \cdot 10^{-4}$
6	10	31	$7,59 \cdot 10^{-4}$	32	$1,02 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 17: *Arithmetisches Mittel der Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten bei 75 °C mit dem Initiator BPO für die Copolymerisation von 90 mol% Acrylnitril mit 10 mol% Methoxyethylacrylat; aus mindestens 3 Wiederholungen innerhalb einer Versuchsreihe für veränderte Stoffmengen von Monomer und Initiator in den Lösungsmitteln NMP und DMSO; errechnet aus der mittels Biegeschwinger ermittelten Dichtezunahme über 180 Sekunden Reaktionszeit.*

n_{Monomer}	$n_{\text{Initiator}}$	Versuchsreihe	$\bar{v}_{\text{Br,NMP}}$	Versuchsreihe	$\bar{v}_{\text{Br,DMSO}}$
/ mol·L ⁻¹	/ mmol·L ⁻¹	NMP	/ mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹	DMSO	/ mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹
1	2	1	$3,29 \cdot 10^{-5}$	2	$2,79 \cdot 10^{-5}$
1	6	3	$5,12 \cdot 10^{-5}$	4	$4,11 \cdot 10^{-5}$
1	10	5	$7,17 \cdot 10^{-5}$	6	$6,27 \cdot 10^{-5}$
1	20	7	$9,90 \cdot 10^{-5}$	8	$1,02 \cdot 10^{-4}$
6	2	9	$2,43 \cdot 10^{-4}$	10	$2,77 \cdot 10^{-4}$
6	6	11	$4,39 \cdot 10^{-4}$	12	$4,91 \cdot 10^{-4}$
6	10	13	$5,74 \cdot 10^{-4}$	14	$6,47 \cdot 10^{-4}$
6	20	15	$8,24 \cdot 10^{-4}$	16	$9,54 \cdot 10^{-4}$
1	2	17	$3,29 \cdot 10^{-5}$	18	$2,79 \cdot 10^{-5}$
2	2	19	$7,30 \cdot 10^{-5}$	20	$6,94 \cdot 10^{-5}$
4	2	21	$1,69 \cdot 10^{-4}$	22	$1,93 \cdot 10^{-4}$
6	2	23	$2,43 \cdot 10^{-4}$	24	$2,77 \cdot 10^{-4}$
1	10	25	$7,17 \cdot 10^{-5}$	26	$6,27 \cdot 10^{-5}$
2	10	27	$1,65 \cdot 10^{-4}$	28	$1,66 \cdot 10^{-4}$
4	10	29	$3,92 \cdot 10^{-4}$	30	$4,27 \cdot 10^{-4}$
6	10	31	$5,74 \cdot 10^{-4}$	32	$6,47 \cdot 10^{-4}$

Mit den nun bekannten Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten ließen sich die Exponenten aus Gleichung 18 (s. Seite 22) über die doppeltlogarithmische Auftragung von v_{Br} gegen die Konzentrationen des jeweiligen gesuchten Reaktionspartners bestimmen. Eine Bestimmung der Monomereponenten erfolgte dementsprechend mit der Auftragung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit gegen die Monomerkonzentration bei identischer Initiatorkonzentration.

Tabelle 18: Initiatorexponenten mit zugehöriger Monomerkonzentration für die Homopolymerisation von Acrylnitril und die Copolymerisation mit 10 mol% Methoxyethylacrylat bei 60°C mit V-65 in DMSO und NMP.

	Homopolymerisation Acrylnitril		Copolymerisation AN mit 10 mol% MEA	
	Monomerkonzentration / mol·L ⁻¹	Initiator- exponent	Monomerkonzentration / mol·L ⁻¹	Initiator- exponent
Lösungsmittel DMSO	1	0,69	1	0,46
	6	0,5	6	0,54
Lösungsmittel NMP	1	0,78	1	0,45
	6	0,47	6	0,5

Tabelle 19: Monomere exponenten mit zugehöriger Initiatorkonzentration für die Homopolymerisation von Acrylnitril und die Copolymerisation mit 10 mol% Methoxyethylacrylat bei 60°C mit V-65 in DMSO und NMP.

	Homopolymerisation Acrylnitril		Copolymerisation AN mit 10 mol% MEA	
	Initiatorkonzentration / mol·L ⁻¹	Monomer- exponent	Initiatorkonzentration / mol·L ⁻¹	Monomer- exponent
Lösungsmittel DMSO	0,002	0,98	0,002	1,13
	0,01	1,93	0,01	1,17
Lösungsmittel NMP	0,002	0,98	0,002	1,17
	0,01	1,04	0,01	1,25

Für Acrylnitril ergab sich in der Polymerisation mit V-65 folgendes Bild: Bei einer geringen Monomerkonzentration (1 mol·L⁻¹) wich der Initiatorexponent in beiden Lösungsmitteln nach oben von 0,5 ab (Tabelle 18 und 20); bei einem Wert von 0,5 läge eine ideale radikalische Polymerisation vor. Abgesehen davon folgte die Acrylnitril-Polymerisation in NMP einer Idealkinetik (Monomere exponent ~1, Initiator exponent ~0,5). In DMSO dagegen trat neben der Abweichung des Initiator exponent von 0,5 bei hoher Initiatorkonzentration (10 mmol·L⁻¹) auch eine starke Abweichung des Monomere exponent vom Wert 1 auf: er betrug hier ca. 2.

Die Abweichung der beiden Initiatorexponenten von 0,5 sind laut PATRON^[107] mit einer Anomalie im Polymerisationsmechanismus bei niedrigen Konzentrationen von Acrylnitril zu erklären. Es kommt dann zu einem Kettenwachstum über die Nitril-Gruppen der Repeating-Einheit. Dieser Mechanismus hat einen starken Einfluss auf die kinetischen Exponenten^[108].

Die große Abweichung des Monomere exponenten bei der Polymerisation in DMSO ist schwer erklärbar. Daher wurde die Versuchsreihe mehrmals wiederholt, aber stets verifiziert. Möglicherweise könnte die Abweichung des Exponenten auf einen Viskositätseffekt zurückgeführt werden. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten der Polymerisation bei einer festen Initiator-Konzentration von $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ war um ca. $4\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ höher als bei einer Initiator-Konzentration von $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Tabelle 14). Dies führte zu einem starken Viskositätsanstieg. Möglicherweise verringerte sich hierdurch Zahl von Übertragungs- und Abbruchreaktionen, was sich laut Definition (s. Kapitel 3.2.1.2) auf den Monomere exponenten auswirken würde. In NMP kam es durch die geringere Molmasse des Copolymers nicht zu einem solchen Viskositätseffekt. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit wäre die Bildung eines Donor-Akzeptor-Komplexes. SMITH^[69] sieht in diesem Komplex den Grund für die Erhöhung des Monomere exponenten, wenn der Initiator exponent bei 0,5 verbleibt.

Die Copolymerisation von Acrylnitril mit Methoxyethylacrylat dagegen folgte in beiden Lösungsmitteln nahezu einer Idealkinetik. Die Initiator exponenten betragen etwa 0,5, die Monomere exponenten lagen unabhängig der Initiator-Konzentration mit ca. 1,15 bzw. 1,2 nur leicht über 1. Aus diesen Daten kann für eine Polymerisation mit V-65 bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ auf eine beinahe ideale Kinetik der Polymerisation geschlossen werden.

Tabelle 20: Initiator exponenten mit zugehöriger Monomerkonzentration für die Homopolymerisation von Acrylnitril und die Copolymerisation mit 10 mol% Methoxyethylacrylat bei 75°C mit BPO in DMSO und NMP.

	Homopolymerisation Acrylnitril		Copolymerisation AN mit 10 mol% MEA	
	Monomerkonzentration / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Initiator- exponent	Monomerkonzentration / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Initiator- exponent
Lösungsmittel	1	0,75	1	0,56
DMSO	6	0,5	6	0,53
Lösungsmittel	1	0,54	1	0,49

NMP	6	0,52	6	0,53
-----	---	------	---	------

Tabelle 21: Monomere exponenten mit zugehöriger Initiatorkonzentration für die Homopolymerisation von Acrylnitril und die Copolymerisation mit 10 mol% Methoxyethylacrylat bei 75°C mit BPO in DMSO und NMP.

	Homopolymerisation Acrylnitril		Copolymerisation AN mit 10 mol% MEA	
	Initiatorkonzentration / mol·L ⁻¹	Monomer- exponent	Initiatorkonzentration / mol·L ⁻¹	Monomer- exponent
Lösungsmittel DMSO	0,002	1,84	0,002	1,31
	0,01	1,32	0,01	1,31
Lösungsmittel NMP	0,002	1,35	0,002	1,13
	0,01	1,15	0,01	1,17

Beim Einsatz von Benzoylperoxid als Initiator ergab sich ein ähnliches Bild wie für V-65. Die Monomere exponenten waren etwas höher, was sich vermutlich durch den hohen Einfluss von Lösungsmittel und Temperatur auf den Peroxidzerfall erklären lässt^{[109][110]}. Für den allgemeinen Trend gelten auch hier die gleiche Erklärungen, wie sie sich für das Auftreten der Abweichungen bei der Versuchsreihe für V-65 ergaben. Auch hier wurde die starke Abweichung des Monomere exponenten für die Homopolymerisation von Acrylnitril in DMSO wiederholt untersucht. Wie beim V-65 wurde dieser Wert auch für die Polymerisation mit BPO verifiziert.

Für die vollständige Auflösung von Gleichung 18 erfolgte die Berechnung von k nach Gleichung 19. Hierbei wurden ausschließlich die Polymerisationen mit Stoffmengen von 6 mol·L⁻¹ Monomer sowie die Monomere exponenten ohne Viskositätseinflüsse einbezogen. Dies spiegelte die Bedingung in den durchgeführten Reaktionen wieder. Für Gleichung 18 ergibt sich somit:

- DMSO (V-65) :

$$\begin{aligned}
 v_{Br, Acrylnitril} &= 2,85 \cdot 10^{-6} (\pm 0,28) \cdot [M]^{0,98} \cdot [I]^{0,5} \\
 v_{Br, Copolymer} &= 2,73 \cdot 10^{-6} (\pm 0,15) \cdot [M]^{1,15} \cdot [I]^{0,50}
 \end{aligned} \tag{21}$$

- NMP (V-65) :

$$\begin{aligned}
 v_{Br, Acrylnitril} &= 2,50 \cdot 10^{-6} (\pm 0,12) \cdot [M]^{1,01} \cdot [I]^{0,47} \\
 v_{Br, Copolymer} &= 1,99 \cdot 10^{-6} (\pm 0,09) \cdot [M]^{1,20} \cdot [I]^{0,48}
 \end{aligned} \tag{22}$$

- DMSO (BPO) :

$$\begin{aligned}
 v_{Br, Acrylnitril} &= 1,10 \cdot 10^{-6} (\pm 0,09) \cdot [M]^{1,32} \cdot [I]^{0,5} \\
 v_{Br, Copolymer} &= 0,96 \cdot 10^{-6} (\pm 0,23) \cdot [M]^{1,31} \cdot [I]^{0,54}
 \end{aligned} \tag{23}$$

- NMP (BPO) :

$$\begin{aligned}
 v_{Br, Acrylnitril} &= 1,36 \cdot 10^{-6} (\pm 0,23) \cdot [M]^{1,15} \cdot [I]^{0,52} \\
 v_{Br, Copolymer} &= 1,46 \cdot 10^{-6} (\pm 0,05) \cdot [M]^{1,15} \cdot [I]^{0,50}
 \end{aligned} \tag{24}$$

Nach Auswertung aller Experimente zum Polymerisationsverhalten des Copolymers ergab sich ein aussagekräftiges Bild. Die eingesetzten 10 mol% Methoxyethylacrylat verteilten sich im Copolymer nahezu idealstatistisch und es kann von einer Polymerisation mit nur geringfügigen Übertragungs- bzw. Nebenreaktionen ausgegangen werden.

4.3 Spinnversuche von Copolymeren aus Lösungspolymerisation

Für die ersten Versuche zum Schmelzspinnen wurden alle schmelzenden Copolymere herangezogen und dafür in ausreichender Menge dargestellt. Als schmelzend wurden dabei auch Copolymere angesehen, die nicht die nötige thermische Stabilität für ein kontinuierlich laufendes Schmelzspinnverfahren aufwiesen, aber eine Verarbeitung ermöglichten. Auf diese Weise sollte die Vergleichbarkeit der Präkursormaterialien bezüglich der mechanischen Eigenschaften der Faser verbessert werden: Sollte eine thermisch instabilere Komponente bessere mechanische Eigenschaften der Fasern liefern, so könnte dieses Monomer zum Beispiel als Drittkomponente in das Polymer eingebaut werden (s. Kapitel 4.1.3.7). Erste Spinnversuche wurde an einem Haake Minilab der Fa. Thermo Electron Corporation durchgeführt (schematischer Aufbau in Abbildung 47), für den nur Mengen um 20 g nötig waren. Bei dem Gerät handelt es sich um einen gegenläufigen Zwei-Schneckenextruder mit einer eingesetzten Lochdüse von 500 µm Durchmesser, der keine automatische Probenzufuhr erlaubt. Daher ist eine gleichmäßige Masse der Schmelze an

der Lochdüse nicht gewährleistet. Es konnten Monofilamente der Copolymere hergestellt werden.

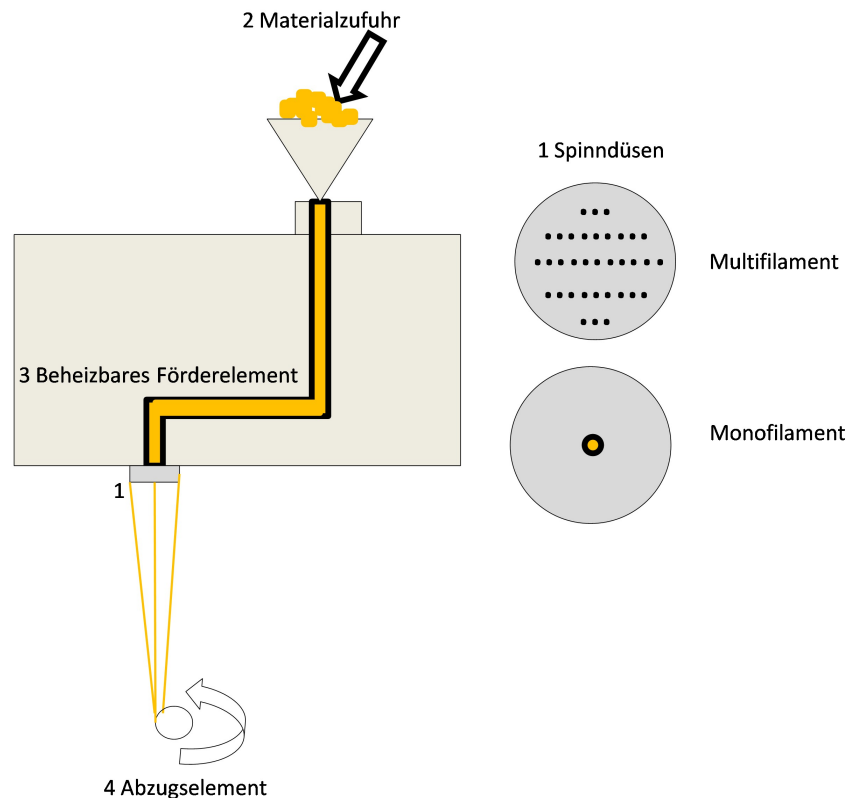


Abbildung 47: Schematischer Aufbau einer Schmelzspinnanlage mit Spinndüsen für Mono- und Multifilamentgarne.

Die ersten Spinnversuche erfolgten mit zwei Copolymeren, eines mit Methoxyethylacrylat (LsgMEA1) und ein weiteres mit Buthoxyethylacrylat als Zweitkomponente (LsgBEA1). Die Copolymere besaßen eine Molmasse von ca. 15 kDa. Die kleine Molmasse wurde gewählt, um ein sicheres Spinnverhalten für diese ersten Versuche zu gewährleisten. Beide Copolymere konnten in ein Monofilament versponnen und auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht werden (Abbildung 48). MEA1 konnte in den apparativ höchstmöglichen Geschwindigkeiten abgezogen werden ($400 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$), während bei BEA1 nur eine Abzugsgeschwindigkeit von $100 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ realisiert werden konnte. Die besseren mechanischen Eigenschaften der Faser, die aus BEA1 gesponnen wurde, weisen auf eine höhere Orientierung der Polymerketten hin als in der Faser aus MEA1. Dies lässt zunächst vermuten, dass PAN-co-BEA ein geeigneteres Präkusormaterial als PAN-co-MEA darstellt. Allerdings erlaubt die geringere thermische Stabilität der Schmelze keine Verarbeitung von PAN-co-BEA mit den notwendigen hohen Molmassen.

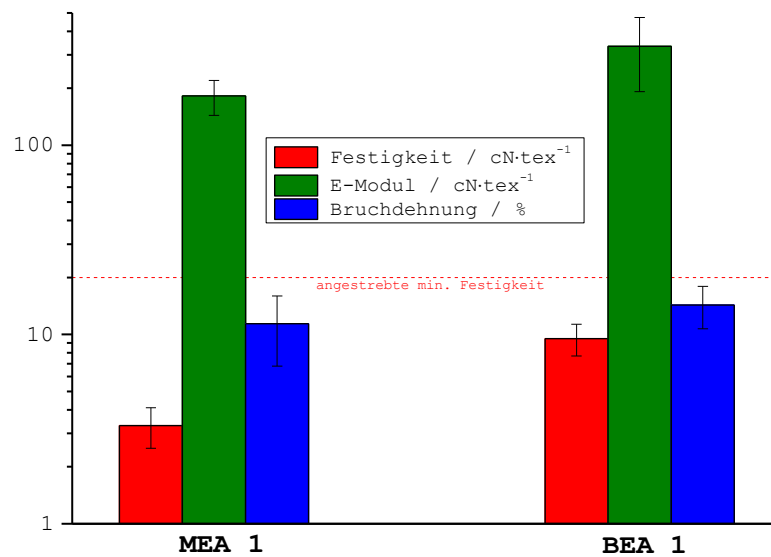


Abbildung 48: Mechanische Eigenschaften für Monofilamente der Copolymere LsgMEA1 und LsgBEA1 bei einem Titer von 8,6 bzw. 8,0 dtex.

Für beide Copolymere mit der Molmasse von ca. 15 kDa lagen die mechanischen Eigenschaften noch von den Zielen entfernt. Erst ab einer Festigkeit von 20 cN·tex⁻¹ und einem E-Modul von 750 cN·tex⁻¹ ist zu erwarten, dass sich die Chemiefasern im weiteren Verfahren stabilisieren und carbonisieren lassen. Da die mechanischen Eigenschaften der Fasern korrelieren mit der Molmasse der Polymere^[28] wurden Spinnversuche für weitere Copolymere mit Molmassen von $M_w = 25$ kDa durchgeführt (Tabelle 22).

Tabelle 22: Für die Spinnversuche verwendeten Copolymere mit einer Molmassen von 25kDa.

Copolymer	Zweitkomponenten- anteil / %	Fasertiter / dtex
LsgMEA 11	10	2,6
LsgMEA 12	7,5	6
LsgDEEA 1	10	2,2
LsgHPA4	10	2
LsgHBA 1	10	2

Alle Fasern dieser Copolymere wiesen bei gleichem Titer ähnliche mechanische Eigenschaften auf (Abbildung 49). Mit einem Monofilamenten ergaben sich für Copolymere mit 10 mol% Zweitkomponentenanteil bei ähnlichem Titer geringe Unterschiede zwischen Fasern aus PAN-co-MEA, PAN-co-HPA und PAN-co-HBA. Die Festigkeit der Faser aus PAN-co-DEEA lag unterhalb der genannten Systeme, dafür lag die Bruchdehnung wesentlich höher. Das bedeutet, dass der Festigkeitsunterschied der Faser möglicherweise über Nachrecken noch ausgeglichen werden kann. Für das MEA 12 mit 7,5 mol% Zweitkomponente wurden eine merklich geringere Festigkeit der Faser gefunden. Dies kann auf die schlechtere Verarbeitbarkeit durch hohe Schmelzviskosität zurückgeführt werden, die zu einem größeren Titer mit entsprechend geringerer Orientierung führte. Die Faser aus dem Copolymer PAN-co-HPA zeigte zwar die höchste Festigkeit und E-Modul, die gesetzten Mindestanforderungen für eine Präkursorfaser erfüllte jedoch noch keines der getesteten Copolymere.

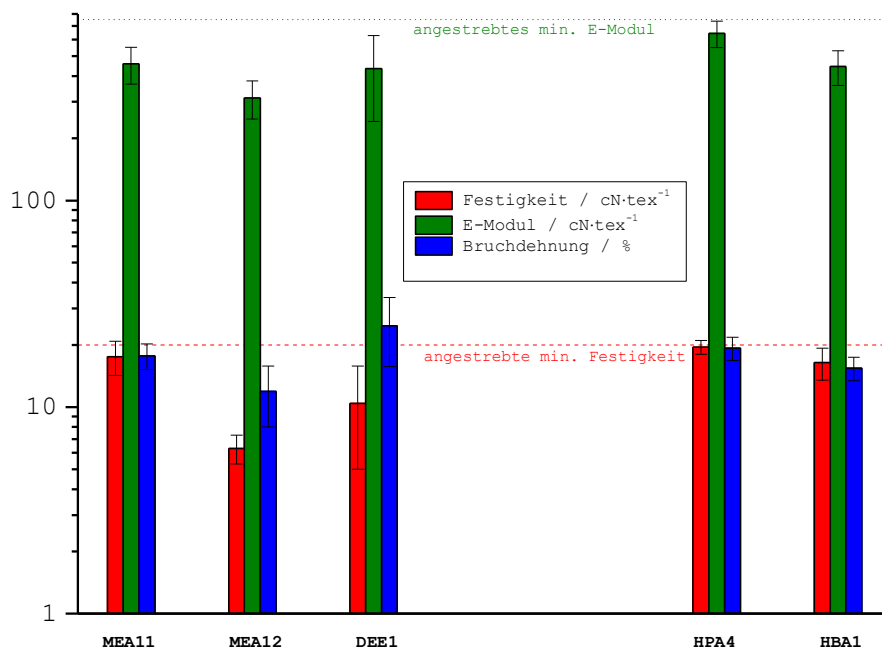


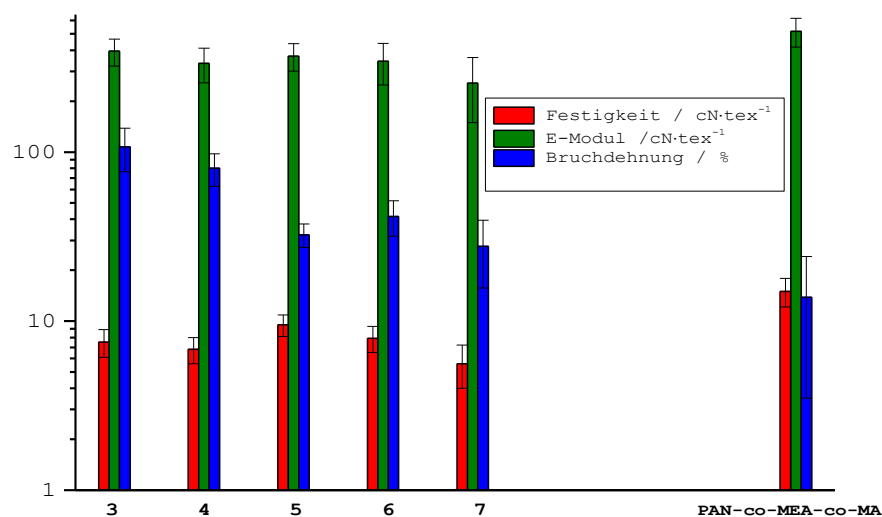
Abbildung 49: Mechanische Eigenschaften für Monofilamente der Copolymere LsgMEA 11, LsgMEA 12, LsgDEEA 1, LsgHPA 4 und LsgHBA 1.

Auch einige der dargestellten Terpolymere wurden versponnen (Tabelle 23).

Tabelle 23: Für die Spinnversuche verwendeten Terpolymere mit Molmassen von 25kDa.

Probe	Anteil MEA / mol%	Anteil Drittkomponente / mol%	Titer / dtex
PAN-co-MEA-co-LA 3	9	1	3,8
PAN-co-MEA-co-LA 4	8	2	3,4
PAN-co-MEA-co-LA 5	7	3	2,6
PAN-co-MEA-co-LA 6	6	4	3
PAN-co-MEA-co-LA 7	5	5	3,4
PAN-co-MEA-co-MA	5	5	2,4

Alle Fasern aus diesen Polymeren zeigten im Vergleich zu Fasern aus PAN-co-MEA ein schlechteres Eigenschaftsprofil (Abbildung 50). Die Festigkeiten lagen größtenteils sogar unter 10 cN/tex und somit weit unter den benötigten Werten. Die Fasern aus dem Terpolymer PAN-co-MEA-co-MA10 lag zwar bezüglich der mechanischen Kenngrößen auf einem Niveau mit Fasern aus PAN-co-MEA, war aber auf Grund der hohen Schmelzviskosität weitaus schlechter zu verarbeiten und wurde somit in den nachfolgenden Experimente nicht weiter berücksichtigt.

**Abbildung 50:** Mechanische Eigenschaften für Monofilamente der Terpolymere PAN-co-MEA-co-LA 3, 4, 5, 6, 7 und PAN-co-MEA-co-MA.

Da das Potential für den Schmelzspinnprozess im Großen in Ganzen durch die Eigenschaften der Schmelze bestimmt wird und nur PAN-co-MEA eine thermische Langzeitstabilität aufwies, ließen sich alle weiteren Komponenten ausschließen. Daher wurde im weiteren Verlauf der Arbeit nur noch auf das System PAN-co-MEA eingegangen.

Um den Einfluss der Molmassen von PAN-co-MEA auf das Spinnverhalten und die mechanischen Eigenschaften der Fasern herauszuarbeiten, wurden weitere Spinnversuche mit PAN-co-MEA höherer Molmasse gemacht (Tabelle 24).

Tabelle 24: *Molmassen der im Spinnversuchen eingesetzten PAN-co-MEA-Copolymere mit 10mol% MEA.*

Probe	Gewichtsmittlere Molmasse / kDa	Titer / dtex
LsgMEA 1	15	3,3
LsgMEA 11	25	2,6
LsgMEA 8	35	2,8
LsgMEA 16	40	3,1
LsgMEA 21	45	3,1
LsgMEA 22	45	5,3

Mit steigender Molmasse erhöhte sich die Festigkeit der Fasern stetig, während sich das E-Modul kaum veränderte. Ab einer Molmasse von ca. $M_w = 25$ kDa (LsgMEA11) stellten sich akzeptable mechanische Eigenschaften ein (Abbildung 51). Mit einer Molmasse von 45 kDa wurden die gesetzten Mindestanforderungen in Bezug auf die Faserfestigkeit erfüllt.

Der erste Spinnversuch mit einer Spinndüse für Multifilamente wurde mit LsgMEA22 durchgeführt. Die Herstellung erfolgte mittels eines Einschneckenextruders der Fa. Collin, ausgerüstet mit einer 42-Loch-Düse und einem Lochdurchmesser von 400 μm . Der Abzug erfolgte über das System der Schmelzspinnanlage der Fa. Fourné. Die hiermit hergestellten Fasern wiesen trotz höheren Titers signifikant bessere mechanischen Eigenschaften auf. Mit einem Multifilamentgarn konnte also neben einer nochmaligen Steigerung der Festigkeit auch das nötige E-Modul für die Fasern erreicht werden. Das Ergebnis für das Multifilament zeigt also, dass sich über eine geregelte Zufuhr des Materials zur Spinndüse und einem kleineren Lochdurchmesser bessere Fasern herstellen ließen, als bei der Verwendung des Haake Systems, das eine händische

Zugabe des Materials verlangt.

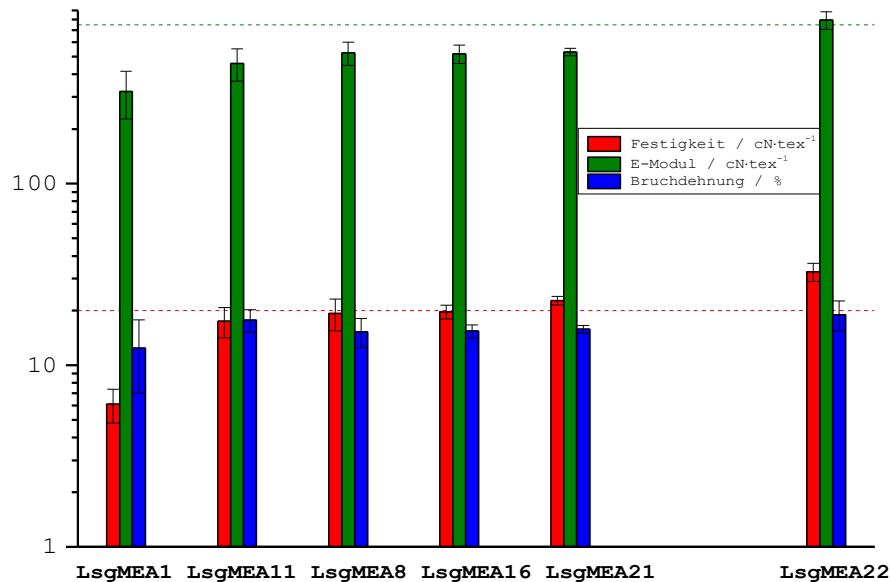


Abbildung 51: Mechanische Eigenschaften für Monofilamente der Copolymere LsgMEA1, 11, 8, 16, 21 und das Multifilament von LsgMEA22 (5,3dtex Einzeltiter).

4.4 Heterophasenpolymerisation

Nach der Identifizierung einer geeigneten Zweitkomponente für ein schmelzbares Polyacrylnitril und den erfolgreichen ersten Spinnversuchen dieser Copolymere, wurde der Fokus auf ein ökonomischeres sowie ökologischeres Syntheseverfahren als eine Lösungspolymerisation gelegt. Es wurden hierfür Versuche zu Fällungs- und Emulsionspolymerisation durchgeführt.

4.4.1 Fällungspolymerisation

Den einfachsten Weg einer Heterophasenpolymerisation stellt eine Fällungspolymerisation in Wasser dar. Bei dieser Methode findet die Polymerisation in einer wässrigen Monomerlösung statt. Die Polymerisation läuft dabei so lange ab, bis eine kritische Molmasse erreicht wird, das Polymerpartikel ausfällt und aus der Reaktionslösung ausscheidet (s. Kapitel 3.2.2).

Die Fällungspolymerisation wurde entsprechend der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (AAV2) aus

Kapitel 6.3 durchgeführt. Mit einer den Lösungspolymerisationen entsprechenden Zusammensetzung in der Vorlage wurde auch hier die gewünschte Polymerzusammensetzung mit ca. 10 mol% MEA erreicht (Abbildung 52).

Tabelle 25: Für die Fällungspolymerisation gemittelter MEA-Anteil im Polymer über die Reaktionszeit bei einer Vorlage von 10 mol% MEA; in Klammern: Mittelwert der gravimetrisch bestimmten Umsätze zum Zeitpunkt x ; Bestimmung der Zusammensetzung mittels $^1\text{H-NMR}$ (abs. Fehler = 1,5 %).

Anteil im Polymer nach / mol%			Anteil im Polymer nach 4 h (Umsatz) / mol%
0,5 h (Umsatz)	1 h (Umsatz)	2 h (Umsatz)	
9,7 (15 %)	9,9 (31 %)	10,1 (54 %)	10 (85 %)

Im Gegensatz zur Lösungspolymerisation erfolgte die Fällungspolymerisation allerdings nicht im Batchverfahren, sondern Monomer und Initiator wurden mittels zweier Dosierstränge zur wässrigen Vorlage dosiert. Als Initiator diente ein Redoxsystem aus Ammoniumperoxodisulfat, Ascorbinsäure und Eisen(II)-sulfat, wobei ersteres als wässrige Lösung zudosiert wurde und letztere vorgelegt wurden. Eine solche semi-batch-Fahrweise ist vor allem in großtechnischen Verfahren üblich, um die stark exotherme Polymerisation kontrollieren zu können. Über die Initiator dosierung wird die Konzentration an Radikalen kontrolliert und so im Idealfall konstant gehalten. Bei Vorlage der gesamten Initiatormenge dagegen würde die Radikalkonzentration im Polymerisationsverlauf entsprechend der Halbwertszeit des Initiators von einem sehr hohen Anfangswert stark abnehmen.

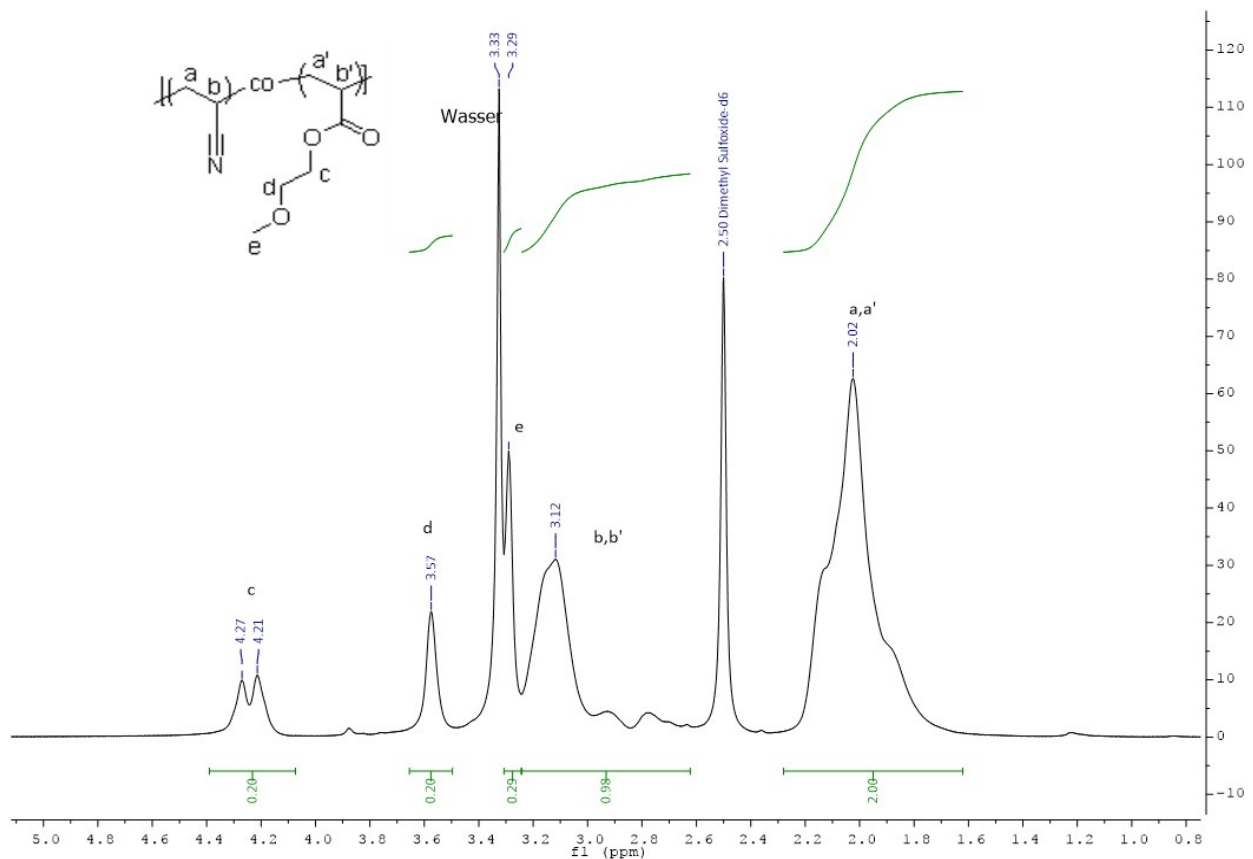


Abbildung 52: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) des Copolymers Fäll34; dargestellt durch Fällungspolymerisation mit einer Molmasse von $M_w = 30 \text{ kDa}$ (M_w bestimmt mittels relativer Viskosität; s. Kapitel 4.2.2).

Überraschenderweise unterschied sich das Schmelzverhalten von Copolymeren aus Lösungs- und Fällungspolymerisation. Vergleicht man das Schmelzverhalten zweier Polymere aus Lösungs- und Fällungspolymerisation mit identischer Zusammensetzung und annähernd gleicher Molmasse bei $205 \text{ }^\circ\text{C}$, so zeigte sich beim Lösungspolymerisat eine klare Schmelze, während beim Fällungspolymerisat nur eine Erweichung zu erkennen war (Abbildung 53). Dies ist erstaunlich, da Fäll34 eine um etwa 15 kDa kleinere Molmasse besitzt als LsgMEA21 und daher ein optischer Schmelzpunkt bei niedrigeren Temperaturen zu erwarten wäre.

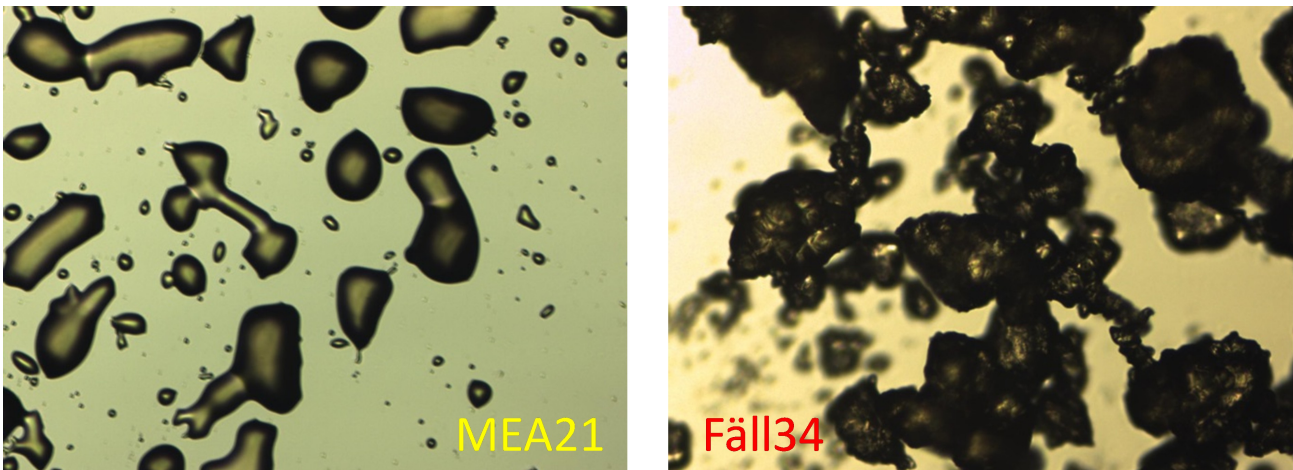


Abbildung 53: Mikroskopische Aufnahme von LsgMEA21 (10 mol% MEA; $M_w = 45$ kDa) und Fäll34 (10 mol% MEA; 30 kDa) bei 205°C; M_w bestimmt mittels relativer Viskosität.

Um eine Erklärung für dieses Verhalten zu finden, wurden die Copolymerisationsparameter in der Fällungspolymerisation untersucht (Vorgehen analog zu der in Kapitel 4.2.4 beschriebenen Auswertung nach FINEMAN-ROSS). Die genauen Einzelwerte der Zusammensetzung der Polymere sind aus Tabelle 31 in Kapitel 6.3.3 zu entnehmen. Die Einbauverhältnisse zeigen, dass es in der Fällungspolymerisation zu einem bevorzugten Einbau von MEA kam. Insbesondere bei einem MEA-Anteil von 20 mol% in der Vorlage kam es zu einem überdurchschnittlich hohen Einbau von MEA im Copolymer. Hierfür könnte die steigende Quellbarkeit des Copolymers mit MEA verantwortlich sein. Mit steigendem Zweitkomponentenanteil könnte dieses weiter an Einfluss gewinnen. Da sich dies den Mechanismus der Reaktion verändern sollte, sind Copolymerisationen mit einem MEA-Anteil < 20 % nicht mehr mit einem MEA-Anteil > 20 % vergleichbar. Dagegen war beim Versuch mit 10 mol% MEA-Vorlage der Einbau praktisch vorlagengleich. Deswegen wurde die Berechnung der Copolymerisationsparameter nur für die Messpunkte von 2 bis 16 mol% MEA berechnet (Abbildung 54). Innerhalb dieses Bereichs erscheinen die Abweichungen von bis zu 1% akzeptabel. Beide Copolymerisationsparameter unterscheiden sich vom Wert 1 (Tabelle 26), es lag also kein idealstatistischer Einbau vor.

Tabelle 26: Copolymerisationsparameter in der Fällungspolymerisation.

$r_{\text{Acrylnitril}}$	$r_{\text{Methoxyethylacrylat}}$
$0,75 \pm 0,02$	$0,93 \pm 0,12$

Durch ein sich änderndes Quellverhalten der Polymerpartikel kam es vermutlich zu diesem

ungleichen Einbau der Zweitkomponente. Der hohe MEA-Anteil im Copolymer führte vermutlich dazu, dass die Polymerpartikel stärker mit MEA quollen, wodurch sich nochmals mehr MEA im Partikel anreichern konnte.

Die Abweichung der berechneten Copolymerisationsparameter vom Wert 1 sind so gering, dass diese Tatsache nicht als ausreichend erscheint, um das unterschiedliche Schmelzverhalten von LsgMEA21 und Fäll34 zu erklären. Um die Ursache zu klären, wurden weitere Untersuchungen vorgenommen.

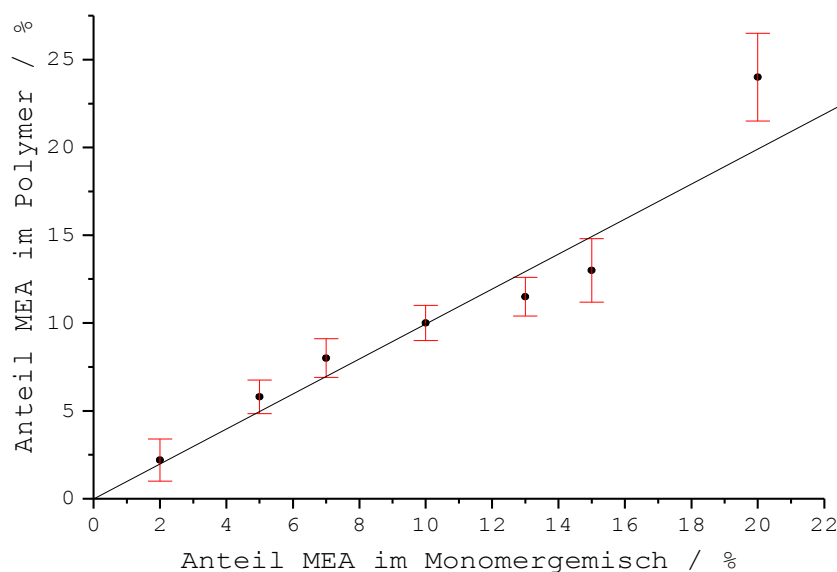


Abbildung 54: Darstellung der Einbauverhältnisse von Methoxyethylacrylat in Copolymer bei einer Fällungspolymerisation.

Hierzu wurden zwei verschiedene Methoden der Fällungspolymerisation reaktionskalorimetrisch in einem RC1 der Fa. Mettler Toledo untersucht. Untersucht wurden die Synthesen von Copolymeren mit einem Zielanteil von 10 mol% MEA (Abbildung 55). Die Initiatordosierung wurde bei Fäll22 nach 10 Minuten, bei Fäll20 nach 30 Minuten abgebrochen, zusätzlich wurde für Fäll20 nach 60 Minuten auch die Monomerdosierung beendet.

Aus Abbildung 55 wird ersichtlich, dass die Reaktion auch nach Ende der Initiatorzugabe lange weiterlief. Aus vorherigen Arbeiten am Fraunhofer-Institut war bekannt, dass die freigesetzte Reaktionswärme mit dem Stop der Initiatordosierung sofort abnahm. Dies ist eine Folge des Redoxsystems und der konstanten Dosierung kleiner Initiator Mengen. In den nun durchgeführten Experimenten wurde dagegen nach dem Ende der Initiatorzugabe weiter Reaktionswärme frei, was

ein Fortlaufen der Polymerisation bedeutet. Während die Radikale in einer Lösungspolymerisation spontan nach wenigen Sekunden terminiert werden^{[111][112]}, hatten sie während der Fällungspolymerisation eine deutlich längere Lebensdauer. Bei Abbruch der Monomerzugabe in der Fällungspolymerisation endete dagegen die Reaktion sofort.

Eine Erklärung für diese Beobachtung bietet das Partikelwachstum. Innerhalb der Teilchen sind wegen deren Größe für längere Zeit mehrere aktive Radikale vorhanden. Diese Radikale führen möglicherweise durch ein verschiedenes Quellverhalten der Partikelabschnitte und der damit verbundenen veränderten Wachstums- und Abbruchreaktionen zu einer Inhomogenität der Molmassen sowie der chemischen Struktur. Ein solches Verhalten lässt sich mittels NMR nicht analysieren. Hierfür wäre eine Untersuchung mittels mehrdimensionaler GPC notwendig, welche nicht zur Verfügung stand. Die beobachtete Reaktionskinetik schließt also einen Einsatz der Fällungspolymerisation zur Darstellung eines schmelzbaren PAN aus. Da ein möglicher Grund für diese Vorgänge die Größe der Partikel ist, könnte eine Verkleinerung der Polymerteilchen dieses Problem lösen.

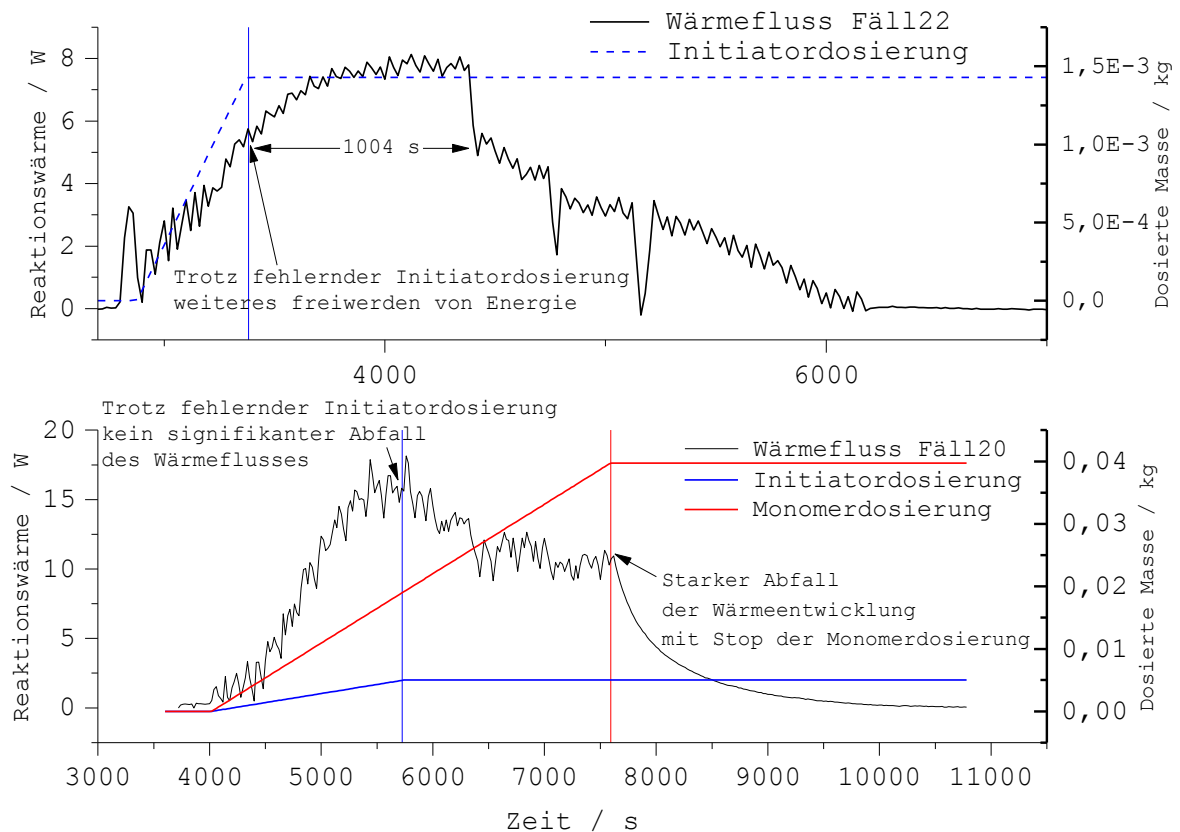


Abbildung 55: Reaktionskalorimetrische Untersuchung der Fällungspolymerisation von AN/MEA mit vorzeitig abgebrochener Initiatordosierung.

4.4.2 Emulsionspolymerisation

Damit eine Koexistenz mehrerer Radikale innerhalb eines Polymerteilchens verhindert wird, ist eine Minimierung der Teilchengrößen erforderlich. Der einfachste Weg ist eine Emulsionspolymerisation. Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, liegt bei einer Polyacrylnitrilsynthese keine klassische Emulsionspolymerisation vor.

Die ersten Versuche bestanden aus einer Emulsionspolymerisation im Batch. Hierbei wurden sowohl Monomer und als auch der Initiator vollständig vorgelegt. Als Tensid diente Natriumdodecylsulfat (SDS). Nachdem die ersten Versuche sehr hohe Molmassen um 500 kDa (HFIP-GPC, MALLS) ergaben, wurden Kettenüberträger zur Verkleinerung der Molmasse eingesetzt. Auf diese Weise konnten Emulsionspolymerisate mit geeigneten Molmassen hergestellt werden, die mit den Molmassen der Lösungs- und Fällungspolymerisaten vergleichbar waren. Eine Auswahl der synthetisierten Copolymere mit ihren Kenngrößen zeigt Tabelle 27.

Tabelle 27: Kenngrößen für Beispiele der ersten Emulsionspolymerisationen im Batch.

Probe	Tensid	Überträger	Initiator	M _w (nach relativer Viskosität) / kDa	Schmelzpunkt
EmuMEA1	SDS	-	APS (Redox s. Kaptel 4.4.1)	500 (HFIP-GPC mit MALLS)	-
EmuMEA7	SDS	Allylalkohol	APS (Redox)	45	~ 200 °C
EmuMEA8	SDS	Mercaptoethanol	APS (Redox)	35	~ 220 °C
EmuMEA11	Calfax	Mercaptoethanol	APS (Redox)	35	~ 210 °C
EmuMEA16	Calfax	Laurylmercaptan	APS (thermisch)	40	~ 220 °C
EmuMEA17	Calfax	Laurylmercaptan	tert. Butylhydroperoxid	35	~ 200 °C

Abbildung 56 zeigt entsprechende thermomikroskopische Aufnahmen. Das Copolymer EmuMEA7, das mit Allylalkohol als Kettenüberträger hergestellt wurde, schmolz nicht einheitlich auf. Die Kettenübertragung durch Allylalkohol schien demnach nicht einheitlich zu sein. Besser erschienen Polymerisationen mit Mercaptoethanol als Überträger (EmuMEA8) zu funktionieren. Die Proben schmolzen gleichmäßig, die Fließfähigkeit unterhalb des Mikroskops ist für ein Copolymer dieser

Molmasse jedoch zu gering. Um einen möglichen Einfluss des Tensids auf die Materialeigenschaften zu überprüfen, wurde SDS durch ein sulfonatgruppenhaltiges Tensid ersetzt. Das verwendete Calfax 16L-35 (Abbildung 65) ist außerdem difunktionell und möglicherweise in der Lage, die Teilchen besser zu stabilisieren als SDS. Wie Abbildung 54 zeigt, ergab sich für das mit Calfax 16L-35 hergestellte EmuMEA11 tatsächlich ein einheitlicheres System mit einer gleichmäßigen Schmelze.

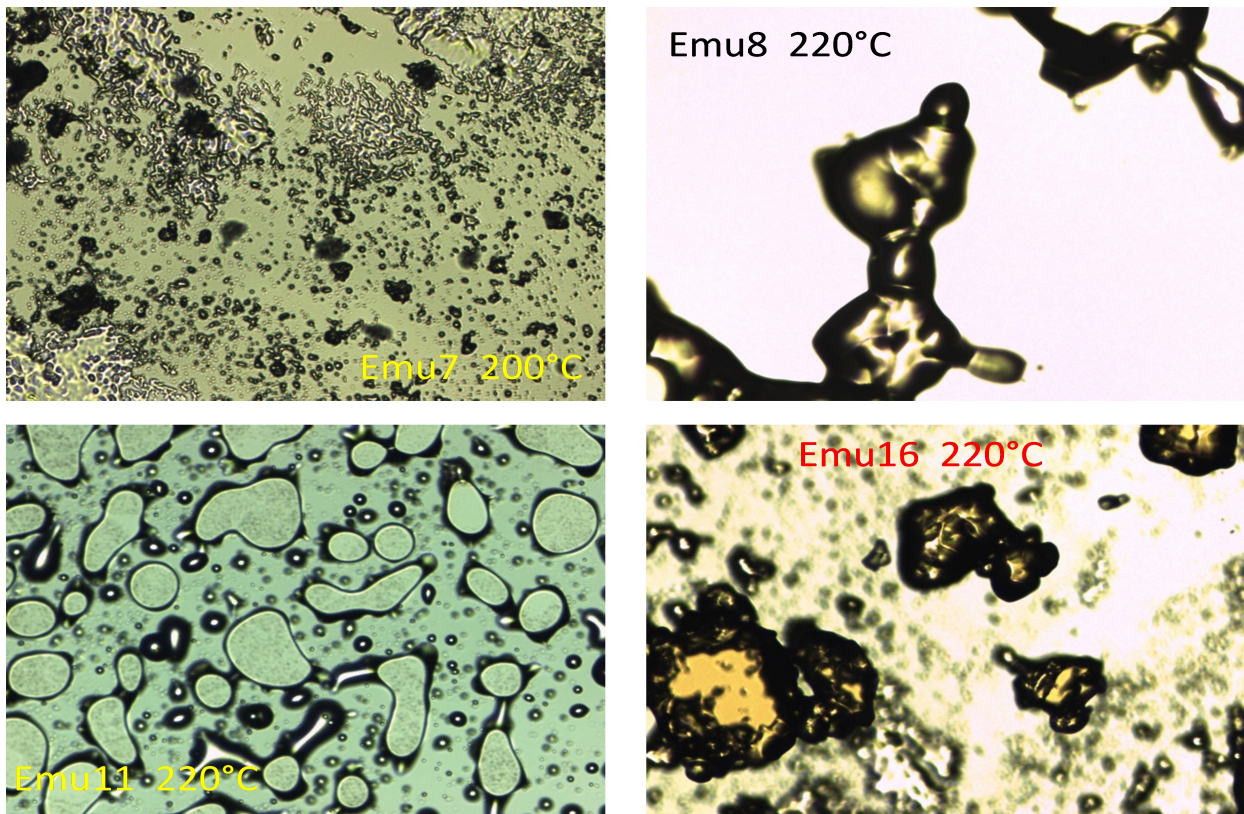


Abbildung 56: Thermomikroskopische Aufnahmen der Emulsionspolymere 7, 8, 11 und 16 mit $M_w = 35 - 45$ kDa (HFIP-GPC, MALLS) und ca. 10 mol% MEA.

Allerdings erwies sich die Schmelzestabilität von EmuMEA11 als so gering, dass eine Messung der thermischen Stabilität aufgrund der unmittelbar einsetzenden Cyclisierungsreaktion nicht möglich war. Wie in Kap. 4.1.3.5 beschrieben ist denkbar, dass Hydroxylgruppen im Polymer – wie sie durch Mercaptoethanol am Ende der Ketten eingebracht wurden – die Cyclisierungsreaktion beschleunigten. Aus diesem Grund wurde Mercaptoethanol durch Laurylmercaptan substituiert (EmuMEA16). Hier fand sich allerdings kein optischer Schmelzpunkt, sondern nur ein Erweichen der Probe. Zudem war bei der Mikroskopie ebenfalls eine Verfärbung – was vermutlich auf die Cyclisierungsreaktion zurückzuführen ist – sichtbar. Wahrscheinlich kam der in Kap. 4.1.3.2

beschriebene negative Effekt einer langen Seitenkette auf die Schmelzestabilität zum tragen. In einem weiteren Versuch wurde der Initiator Ammoniumperoxodisulfat durch tert. Butylhydroperoxid ersetzt. Das so hergestellte EmuMEA17 ergab unter dem Mikroskop eine gleichmäßige, stabile Schmelze (Abbildung 57). Es zeigte das beste Verhalten eines mittels Emulsionspolymerisation dargestellten Copolymers.

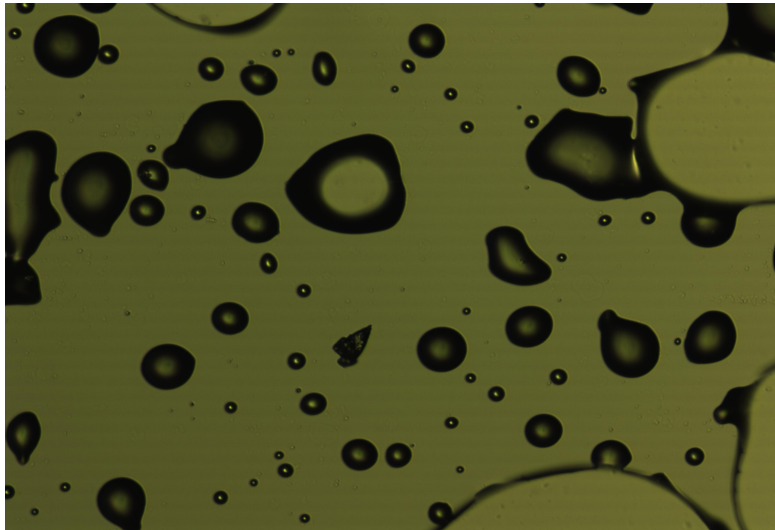


Abbildung 57: Mikroskopische Aufnahme bei 220 °C für das Copolymer EmuMEA17 mit $M_w(\text{rel. Viskosität}) = 35 \text{ kDa}$ mit 10 mol% MEA.

Allerdings verlor EmuMEA17 bei 200 °C früher seine thermoplastische Eigenschaften als das Lösungspolymerisat LsgMEA11 mit identischer Zusammensetzung; der Sol-Gel-Punkt wurde bei EmuMEA17 nach 55 Minuten erreicht, bei LsgMEA11 lag er dagegen außerhalb des Messbereiches von einer Stunde. Zudem war dieses im Gegensatz zu EmuMEA17 bei 200 °C thermisch stabil (s. Abbildung 34). Bei letzterem lag dagegen der Anfangswert der komplexen Viskosität schon oberhalb von 1500 Pa·s und stieg dann stark an.

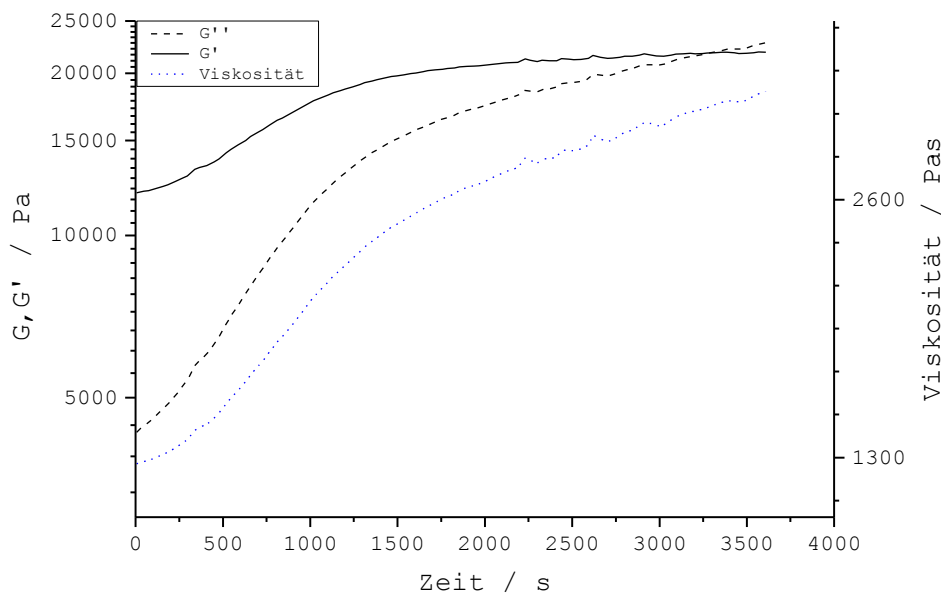


Abbildung 58: Zeitabhängigkeit von G' und G'' und Bestimmung des Sol-Gel-Punkts sowie die Zeitabhängigkeit der Schmelzviskosität von EmuMEA17 bei 200 °C.

Um eine Vergleichbarkeit der Fällungspolymerisation zur Batch-Emulsionspolymerisation zu erreichen, wurde zur Bestimmung der Radikallebensdauer ein Versuch unternommen, in dem das Monomer komplett vorgelegt und die Dosierung des Initiators unterbrochen wurde. Wie in Abbildung 59 zu sehen ist, kann bei der Emulsionspolymerisation im Gegensatz zur Fällungspolymerisation (s. Abbildung 55) von einer schnellen Terminierung der Radikale in den Teilchen ausgegangen werden. Kurz nach Ende der Dosierung fiel der Wärmefluss ab und erreichte nach wenigen Minuten die Nullmarke. Im Vergleich zur Fällungspolymerisation war die Lebensdauer der Radikale um einen Faktor von ca. 2,2 niedriger. Nach dem erneuten Start der Initiatorzugabe kam es schnell wieder zu Wärmeentwicklung, was ein erneutes Anlaufen der Polymerisation anzeigte. Unter diesem Gesichtspunkt ist die Emulsionspolymerisation als Variante der Wahl anzusehen.

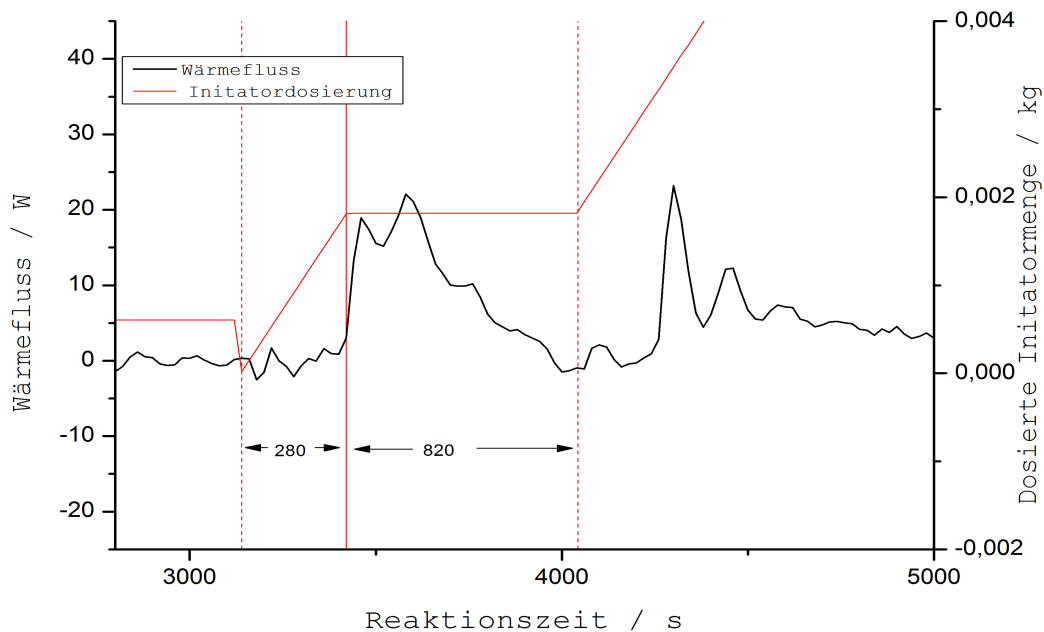


Abbildung 59: Messkurve des Reaktionskalorimeters für Emulsionspolymerisationen von AN/MEA mit vorzeitig abgebrochener Initiator dosierung.

Wie bereits erwähnt, waren die bisher geschilderten Versuche zur Emulsionspolymerisation Batch-Verfahren. In einem Patent von Standard Oil^[89] wird ein „starved-feed“ Emulsionspolymerisationsverfahren als geeigneter Weg zu Herstellung schmelzspinnbarer PAN-Präkursoren mit höchstmöglicher Einheitlichkeit und daher optimierten Eigenschaften beansprucht (s. AAV4). Bei diesem werden ein sulfonathaltiges Tensid - chemisch identisch mit dem schon verwendeten Calfax 16L-35 - und eine 3,5 %ige wässrige Monomerlösung mit einer kleinen Menge Kettenüberträger vorgelegt und über 4 h aus zwei Strängen der Initiator und weiteres Monomer mit Kettenüberträger zudosiert. Ein solcher „starved-feed“ Prozess zeichnet sich durch einen konstanten Wärmefluss aus, da die Dosierung langsamer oder gleich der Polymerisationsgeschwindigkeit ist.

Die NMR-Analytik für PAN-co-MEA Proben, die mit dem Standard Oil Verfahren dargestellt wurden, zeigten einen vorlagengleichen Einbau der Monomere in das Polymer (s. Anhang Abbildung 76). Weiterhin war das Schmelzverhalten von SoilMEA1 in Bezug auf Schmelzpunkt und Schmelzviskosität nun ähnlich dem Lösungspolymerisat LsgMEA22. Allerdings verlor SoilMEA1 bei 235 °C früher seine thermoplastische Eigenschaften als das Lösungspolymerisat LsgMEA22 mit identischer Zusammensetzung und gleicher Molmasse; der Sol-Gel-Punkt wurde bei SoilMEA1 nach 50 Minuten erreicht, bei LsgMEA22 lag er dagegen außerhalb des

Messbereiches. Dies lag möglicherweise daran, dass dem isolierten Polymer SoilMEA1 noch Tensid anhaftete. Denn auch nach vielmaligem Waschen des Polymers schäumte das Waschwassers noch. Die gute Anhaftung des Tensids ist wahrscheinlich auf die C_{12} -Kette des Laurylmercaptans zurückzuführen. Sie ging vermutlich VAN-DER-WAALS Wechselwirkungen mit den C_{12} Seitenketten des *Calfax 16L-35* ein, die dann das Entfernen des Tensids erschwerte. Um diese These zu überprüfen, wurde der Einfluss eines Tensids (SDS) auf die thermische Stabilität ermittelt. Hierzu wurden Messungen vom Lösungspolymerisat LsgMEA22 mit 0,5 Gew.% beigemengtem SDS durchgeführt. Es fand sich ein gravierender Unterschied in den thermoplastischen Eigenschaften (Abbildung 60, rechts), die beim Polymer mit beigemengtem SDS wesentlich früher verschwanden. Vermutlich ist dies auf die ionischen Anteile des Tensides zurückzuführen. Sie könnten die Cyclisierungsreaktionen im Copolymer starten. Folglich müssen die Tenside unbedingt entfernt werden.

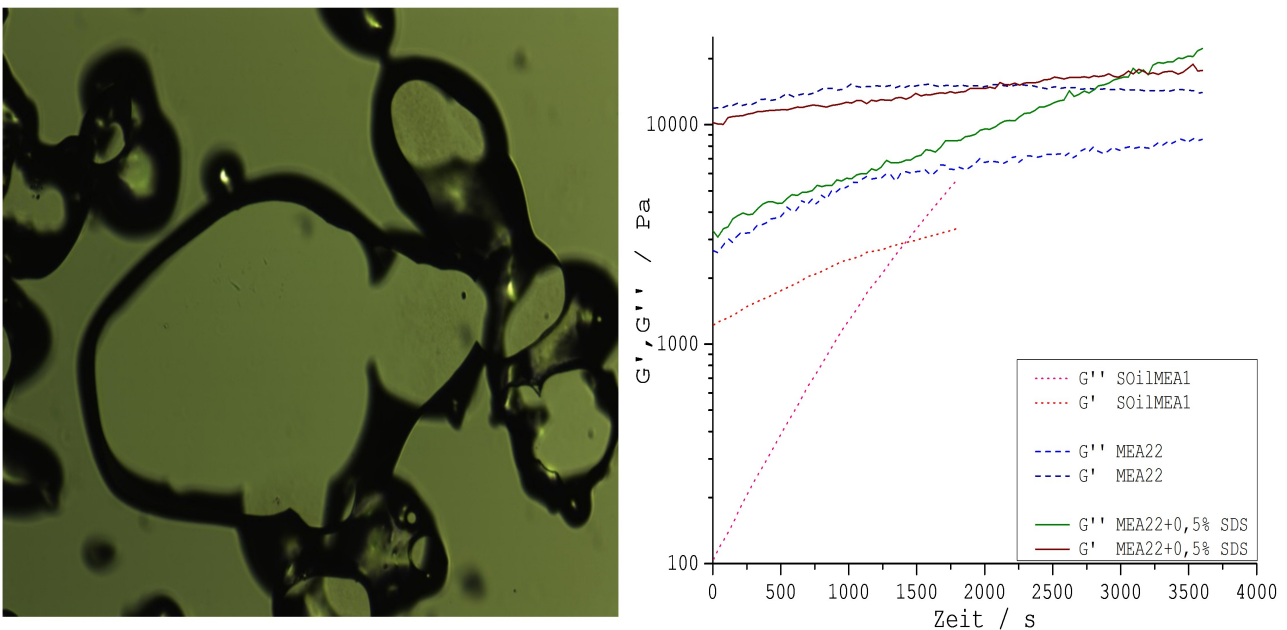


Abbildung 60: links: Thermomikroskopische Aufnahme von SOilMEA1 bei 210 °C, M_w (rel. Viskosität) \sim 40 kDa und 10 mol% MEA; rechts: Rheologische Messung von LsgMEA22, LsgMEA22 + 0,5 Gew% SDS und SOilMEA1 bei 235 °C.

Jedoch weist schon das Verhalten von EmuMEA16 im Vergleich zu EmuMEA11 darauf hin, dass auch Laurylmercaptan die thermoplastischen Eigenschaften negativ beeinflussen könnte. Bei

Einsatz von diesem nahm die Thermoplastizität besonders früh ab, Laurylmercaptan schien die Cyclisierungsreaktion also in stärkerem Maße als andere untersuchte Kettenüberträger zu beschleunigen. Hier spielte vermutlich der Einbau des Laurylmercaptan in die Kette eine entscheidende Rolle. Wie bei Laurylacrylat (s. Kapitel 4.1.3.2) kam es durch die Länge der Alkylkette des Mercaptans vermutlich zu einem Verhaken der Kettenglieder und damit einhergehend zu einem Verlust der Thermoplastizität. Um Laurylmercaptan zu substituieren, wurden Butyl- und Benzylmercaptan auf ihre Fähigkeit als Kettenüberträger und die nachträgliche Auswaschbarkeit untersucht. Benzylmercaptan zeigte in Hinsicht auf die Schmelzestabilität die besten Eigenschaften. Der Benzylrest hatte also im Gegensatz zum Butylrest keinen negativen Einfluss auf die thermoplastischen Eigenschaften der Copolymere. Die Resultate reflektieren die Ergebnisse der Untersuchungen der Zweitkomponenten Butylacrylat und Benzylacrylat (s. Kapitel 4.1).

4.4.2.1 Einfluss des Mercaptans auf die Emulsionspolymerisation

Ein technisch umsetzbarer Prozess sollte sich unter anderem dadurch auszeichnen, dass es möglich ist, über eine Variation der Zusammensetzung der Reaktionsmischung verschiedene Molmassen des Copolymers einzustellen. Über eine einfache Variation der Mercaptanmenge im „starved-feed“-Verfahren gelang dies jedoch überraschenderweise nicht. Abbildung 61 zeigt die Entwicklung der gewichtsmittleren Molmassen des Copolymers in Abhängigkeit von der eingesetzten Benzylmercaptanmenge. Oberhalb von 7 mmol Gesamtmenge Benzylmercaptan (Stoffmenge in Bezug auf die Ansatzgröße aus AAV3) änderte sich die Molmasse des Polymers nur noch unwesentlich, was in dem Plateau in Abbildung 61 resultiert. Die Ursache für dieses Verhalten ist möglicherweise die begrenzte Löslichkeit von Benzylmercaptan in Wasser. Es wurde beobachtet, dass es sich in Form größerer Tropfen vom übrigen Reaktionsgemisch separierte und nicht homogen verteilte. Für den Schmelzspinnprozess werden Copolymere mit reproduzierbar einstellbaren Molmassen zwischen 40 und 75 kDa, d.h. relativen Viskositäten von 1,4 bis 1,9 benötigt. Abbildung 61 zeigt eindeutig, dass sich gerade in diesem Bereich die Molmasse über die Mercaptanmenge nicht regeln ließ.

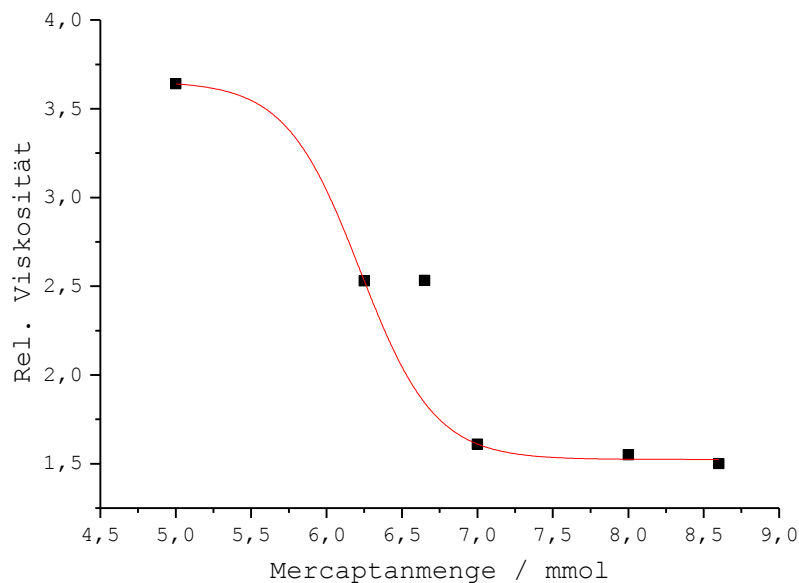


Abbildung 61: *Einfluss der Mercaptanmenge auf die resultierende relative Viskosität der Copolymere im SOil-Prozess.*

Um die Art des Einflusses des Kettenüberträgers besser zu verstehen, wurden verschiedene Experimente durchgeführt. Als erstes wurde ausschließlich die Menge an vorgelegtem Benzylmercaptan variiert. Für diese Reihe wurde die dosierte Menge an Mercaptan auf 0,2 mol% - bezogen auf die Monomerstoffmenge - festgelegt. Abbildung 62 zeigt, dass oberhalb von 1,1 mol% die Menge des eingesetzten Mercaptans ohne Einfluss auf die Molmasse war. Dies lässt sich wahrscheinlich auf die begrenzte Löslichkeit des Benzylmercaptans in Wasser zurückführen. Weiterhin war eine Auswirkung der Konzentration auf den Umsatz festzustellen. Dieser war umso geringer, je höher die Konzentration an Benzylmercaptan war. Dies hängt damit zusammen, dass Kettenüberträger im Allgemeinen nicht in idealer Weise Ketten übertragen, sondern dass es auch zum Abbruch von Ketten ohne entsprechenden Neustart kommt.^[113]

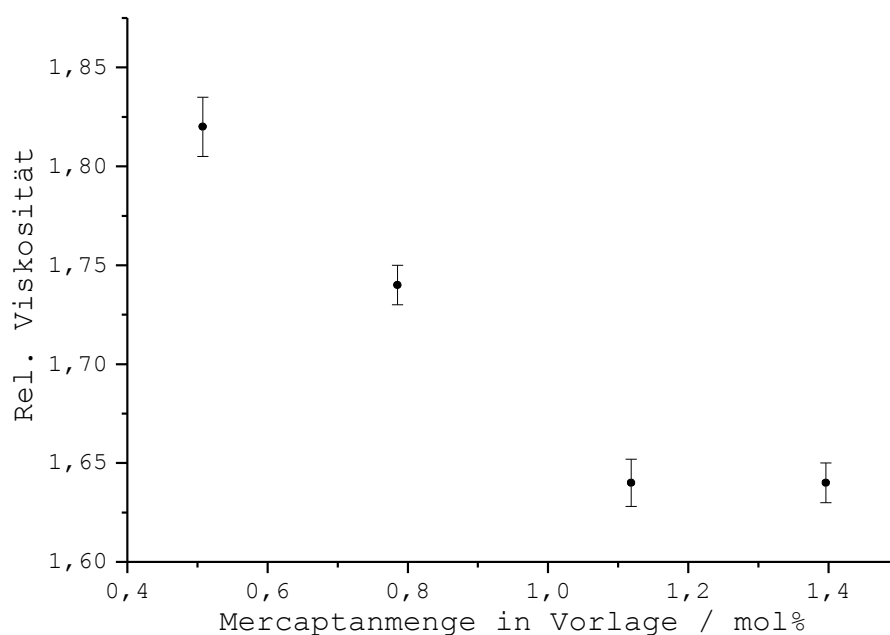


Abbildung 62: Einfluss der Mercaptanmenge in der Reaktionsmischung auf die resultierende relative Viskosität der Polymerlösung in DMSO bei konstanter Mercaptankonzentration von 0,2 mol% in der Dosierung.

Variierte man dagegen die zudosierte Mercaptanmenge zwischen 0,16 und 0,28 mol% und wählte die Mercaptankonzentration in der Vorlage zu 1,4 mol%, so resultierte dies in einem durchgängig linearen Zusammenhang zwischen Mercaptankonzentration und Molmasse (Abbildung 63). Bei dieser Methode schien die Löslichkeit des Benzylmercaptans ausreichend zu sein, um eine Verteilung des Mercaptans in der Reaktionsmischung zu erlauben. Über diesen Weg ist es folglich möglich, jede gewünschte Molmasse im Bereich von 40 kDa bis 100 kDa darzustellen. Allerdings war die retardierende Wirkung der hohen Mercaptankonzentration auf den Umsatz noch zu groß. Die erreichten Umsätze von 55-60 % waren weder ökonomisch noch ökologisch vertretbar. Um den Umsatz zu erhöhen, musste die Gesamtkonzentration an Kettenüberträger verringert werden, ohne dabei die Einstellbarkeit der gewünschten Molmasse zu verhindern.

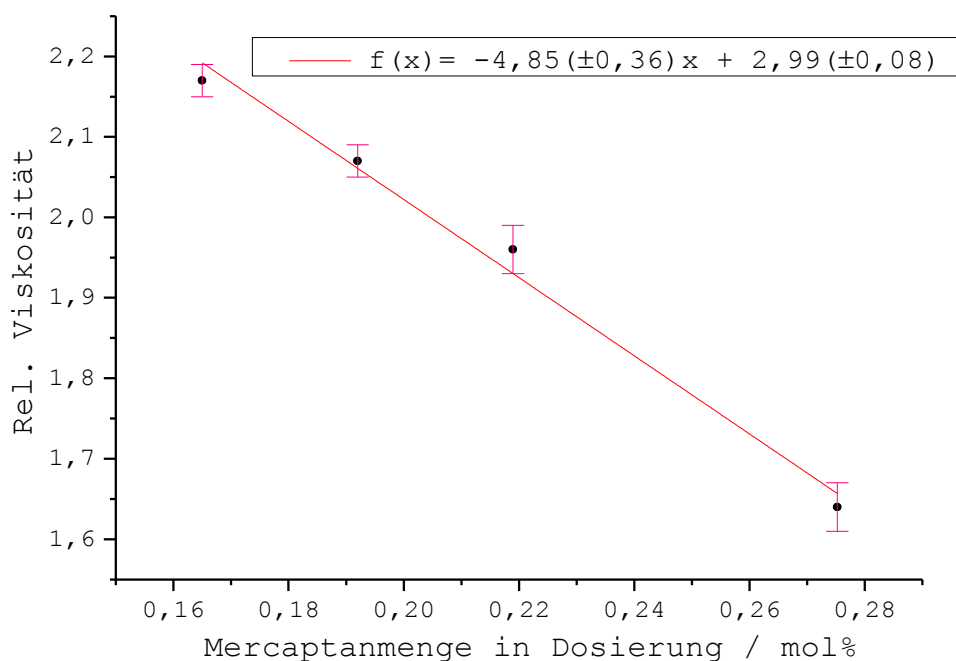


Abbildung 63: Einfluss der Mercaptanmenge in der Dosierung auf die resultierende relative Viskosität der Polymerlösung in DMSO bei konstanter Mercaptankonzentration von 1,4 mol% in der Reaktionsmischung.

Zu diesem Zweck wurden Versuche mit einer Gesamtkonzentration an Benzylmercaptan von 0,7 mol% - bezogen auf die Monomerkonzentration - durchgeführt. Diese Gesamtkonzentration wurde dabei in den verschiedenen Ansätzen unterschiedlich auf Dosierung und Vorlage verteilt. Die Mercaptanmenge stellte sich als ausreichend für freie Einstellbarkeit der Molmasse heraus und die Umsätze erreichten nun 85-90 %. Die Molmasse korrelierte auch hier linear mit der dosierten Mercaptanmenge (Abbildung 64). Die für diese Arbeit angestrebten Molmassen konnten also auf dieser Grundlage dargestellt werden. Allerdings müsste für Molmassen über 80 kDa die Gesamtkonzentration an Mercaptan weiter gesenkt werden.

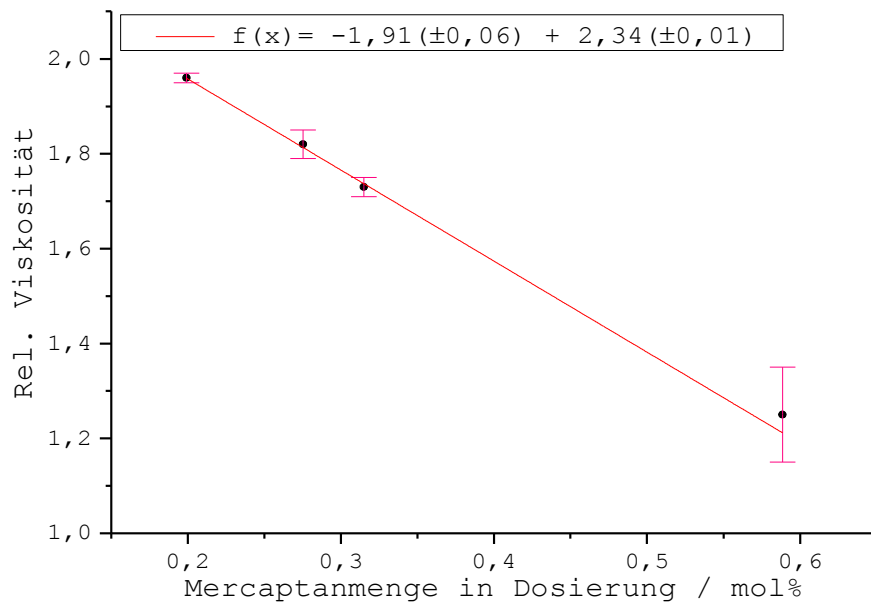


Abbildung 64: Einfluss der Mercaptanmenge in der Dosierung auf die resultierende relative Viskosität der Polymerlösung in DMSO bei Gesamtkonzentration an Mercaptan von 0,7 mol% in der Gesamtreaktion.

Abschließend sollen hier noch einmal die thermischen Stabilitäten von drei Emulsionspolymeren verglichen werden; die der Copolymeren nach Patent (SoilMEA 75), diejenigen nach Patent, wobei Laurylmercaptan durch Benzylmercaptan ersetzt wurde (SoilMEA G3) und diejenigen, die nach dem eigenen Verfahren und ebenfalls mit Benzylmercaptan (SoilMEA G8) hergestellt wurden. Das erste Copolymer zeigte die schlechtesten rheologischen Eigenschaften der drei Vergleichsproben (Abbildung 67), der Sol-Gel-Punkt war bereits nach 25 Minuten erreicht. Dagegen behielten die Copolymeren SoilMEA G8 und SoilMEA G3 ihre thermoplastischen Eigenschaften bis zum Ende der Messung; der Verlauf von Speicher- und Verlustmodul war nahezu identisch, nur die absoluten Werte lagen bei SoilMEA G3 etwas höher.

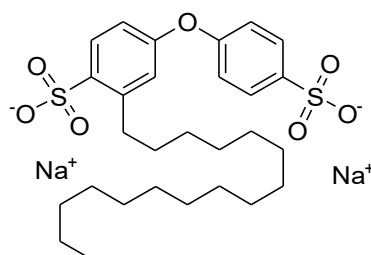


Abbildung 65: Struktur Calfax 16L-35

Grund für den Verlust der Thermoplastizität des SOilMEA 75 waren vermutlich die langen Alkylketten des Laurylmercaptans, die, wie mehrfach erwähnt, zu einer schnellen Cyclisierungsreaktion des PAN beitragen. Dieser Umstand konnte schon in der Thermomikroskopie vorheriger Untersuchungen festgestellt werden. Das Ausmaß des Einflusses von Laurylmercaptan wurde allerdings erst in der Rheologie deutlich (Abbildung 67).

Im Vergleich zu LsgMEA22 (Abbildung 60), welches die bislang besten thermoplastischen Eigenschaften besaß, trat bei SOilMEA 75 der Verlust der Thermoplastizität fast eine Stunde früher ein. SOilMEA G3, bei dem lediglich das Laurylmercaptan durch Benzylmercaptan substituiert wurde, wies dagegen bessere thermoplastische Eigenschaften auf als LsgMEA22. Hinsichtlich der thermoplastischen Eigenschaften gab es bei SOilMEA G8 eine leichte Optimierung gegenüber SoilMEA G3, die in der relativen Viskosität bei 235 °C zu erkennen ist (Abbildung 66). Zwar ist der Anstieg der Viskosität von SOilMEA G3 und SOilMEA G8 nahezu identisch, allerdings liegen die Werte von SOilMEA G8 trotz gleicher Molmasse weit unterhalb derer von SOilMEA G3. Im Gegensatz zu der nur leicht ansteigenden Viskosität über die Zeit dieser Copolymere, stieg sie bei SoilMEA 75 stark an. Zwei Gründe führten vermutlich zur Verbesserung durch den Einsatz von Benzylmercaptan. Zum einen kam es wahrscheinlich, wie mehrfach erwähnt, bei diesem im Gegensatz zum Laurylmercaptan nicht zu einem Verhaken der Polymerketten. Zum anderen schien die Adsorption des Tensids an das Polymer geringer, was sich im geringen Schäumen des Waschwassers widerspiegelte (s. Kapitel 4.4.2) und sich mit den VAN-DER-WAALS Wechselwirkungen der C₁₂-Kette des Laurylmercaptans mit den C₁₂ Seitenketten des *Calfax 16L-35* erklären lässt, die dann das Entfernen des Tensids erschwerte. Zurückbleibendes Tensid bewirkt, wie für SDS nachgewiesen, einen Start der Cyclisierungsreaktion und einen damit einhergehenden Verlust der Thermoplastizität.

Die Optimierung der rheologischen Eigenschaften von SoilMEA G8 im Gegensatz zu SoilMEA G3 deutet darauf hin, dass eine höherer Vorlagekonzentration sich positiv auf die Thermoplastizität auswirkt. Dies stellt einen erheblichen Vorteil für das Schmelzspinnverfahren dar.

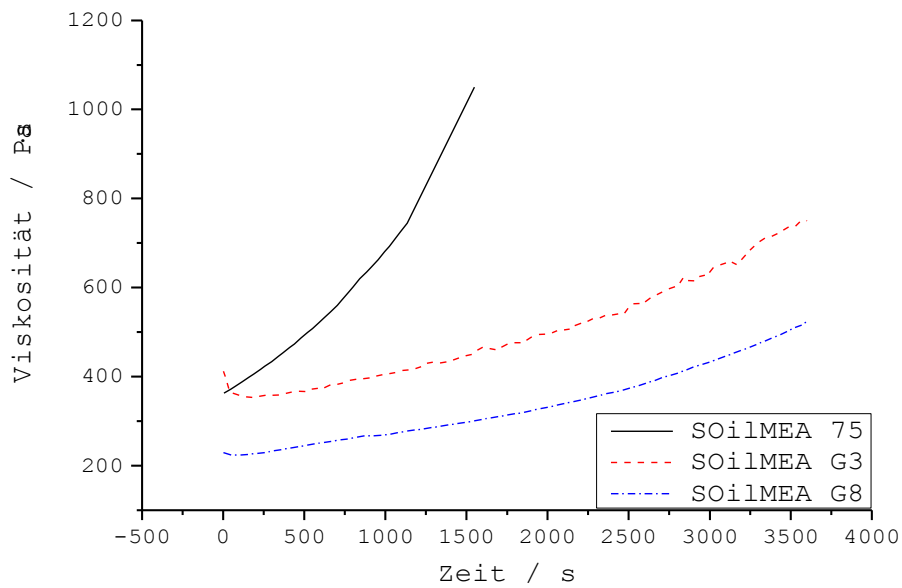


Abbildung 66: Thermische Stabilität der Copolymere von PAN-co-MEA nach Patent (SOilMEA75), nach Patent mit Benzylmercaptan (SOilMEAG3) und nach eigenem Prozess (SOilMEAG8); gemessen bei 235 °C mit $M_w(\text{rel. Viskosität}) \sim 45 \text{ kDa}$.

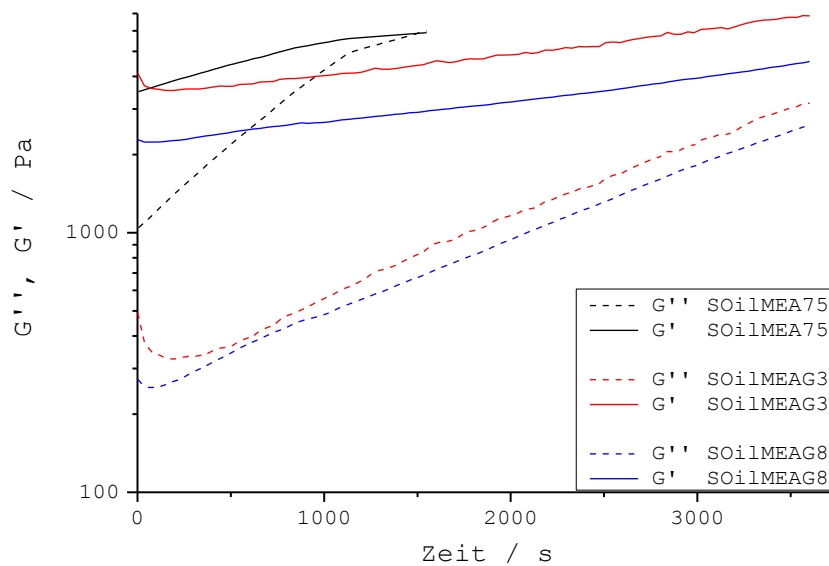


Abbildung 67: Zeitabhängigkeit von G' und G'' und Bestimmung der Sol-Gel-Punkte der Copolymere von PAN-co-MEA nach Patent (SOilMEA75), nach Patent mit Benzylmercaptan (SOilMEAG3) und nach eigenem Prozess (SOilMEAG8); gemessen bei 235 °C mit $M_w(\text{rel. Viskosität}) \sim 45 \text{ kDa}$.

4.5 Vergleich der Fasereigenschaften von Fasern aus Emulsionspolymerisat und Lösungspolymerisat

Das über Emulsionspolymerisation dargestellte Copolymer SOilMEA G3 wurde mittels Schmelzspinnen - entsprechend der Anordnung aus Kapitel 4.3 - zu einem Multifilamentgarn versponnen. Im Vergleich mit dem erfolgreich versponnenen Copolymer aus Lösungspolymerisation LsgMEA22, das eine beinahe identische chemische Beschaffenheit aufwies (s. Kapitel 4.3), zeigten die Multifilamente aus SOilMEA G3 ähnliche Eigenschaften. Abbildung 68 zeigt nur eine leichte Differenz in der Bruchdehnung. Diese beschreibt die bleibende Dehnung nach dem Bruch, d.h. den verbleibenden, rein plastischen Anteil der Materialdehnung nach der Überanspruchung und den damit einhergehenden Verlust der elastischen Dehnung. Allerdings wird durch die Bruchdehnung nur das Nachbearbeitungspotential, z.B. durch Reckung, beschrieben, sie ist damit aussagekräftig für die Beurteilung der mechanischen Eigenschaften der Faser. Sowohl Festigkeit als auch E-Modul überstiegen die nötigen Grenzwerte. Das Emulsionspolymerisat war also ein ebenso geeignetes Präkursormaterial wie das Lösungspolymerisat.

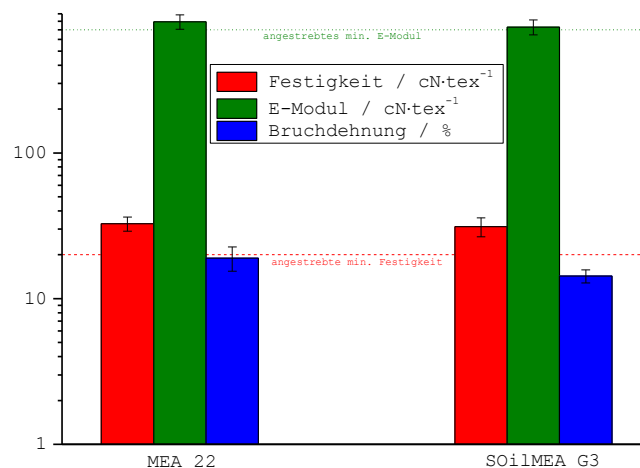


Abbildung 68: Vergleich der mechanischen Eigenschaften von Multifilamentfasern aus Lösungspolymerisation (LsgMEA22) und Heterophasenpolymerisation (SOilMEA G3).

4.6 Aufhebung der thermoplastischen Eigenschaften

Um die erfolgreich erzeugten Multifilamente zu C-Fasern weiterzuverarbeiten, mussten die thermoplastischen Eigenschaften wieder aufgehoben werden. Andernfalls würden die Fasern vor Einsetzen der Konvertierung wieder aufschmelzen. Einen eleganten Weg stellt die Verseifung des Acrylats dar (Abbildung 69). Wenn die Methoxyethylgruppe, die für die thermoplastischen Eigenschaften verantwortlich ist, abgespalten wird, kann mit einer Unschmelzbarkeit des verbleibenden Materials gerechnet werden. Eine Esterspaltung ist basisch oder sauer möglich, hier wurde die basische Variante gewählt.

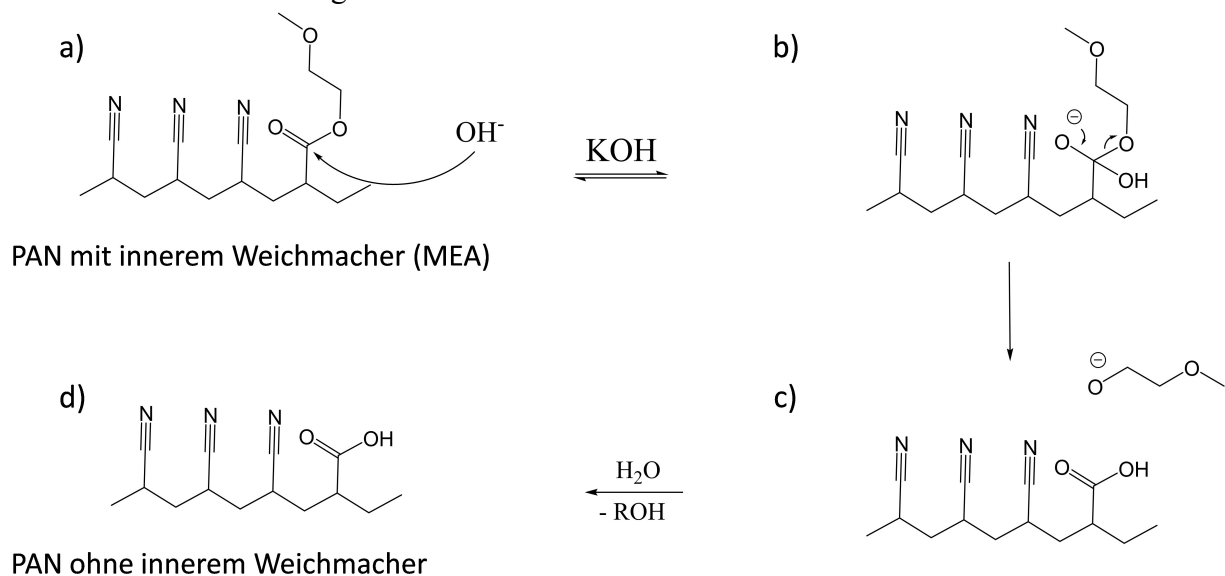


Abbildung 69: Schema des Mechanismus der Prästabilisierung mit KOH.

Zunächst wurde versucht, die Faser durch ein wässriges 14M KOH-Bad zu modifizieren. Abbildung 70 zeigt, dass die Faser auch nach dieser Behandlung noch schmolz (bei 220 °C). Da PAN in Wasser nur mäßig quillt, erfolgte vermutlich kein Eindringen von OH^- -Ionen in die Faser; sodass die erwünschte Reaktion nicht ablaufen konnte. Daher wurde als Vermittler für die Base DMSO als zusätzliches Quellmittel eingesetzt. Als Mischverhältnis wurde eine 1:1 Mischung aus DMSO und KOH-Lösung gewählt, um eine hohe Quellung der Fasern zu gewährleisten. Für die KOH-Lösung wurde die höchstmögliche Konzentration von $4,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ eingesetzt. Oberhalb dieser Konzentration begann KOH aus der Lösung auszufallen.

Die Untersuchungen zeigten, dass für die reine Verseifung ohne Nebenreaktionen sowohl Reaktionstemperatur als auch die Behandlungsdauer sorgsam einzuhalten sind. Bei Temperaturen über 63 °C war die Faser zu instabil und es setzte ein Formverlust ein, welcher eine weitere

Verarbeitung unmöglich machte. Dagegen erforderten Badtemperaturen unterhalb von 62 °C Verweilzeiten von >1 Minute der Faser innerhalb der Reaktionslösung. Die Verweildauer sollte für ein industrielles Verfahren aber möglichst gering sein. Für eine Badtemperatur von 63 °C ergab sich eine optimale Verweilzeit zwischen 20 und 40 Sekunden. Unterhalb dieses Zeitraumes war die Verseifung nicht vollständig, während oberhalb 40 Sekunden die Verseifung des Acrylnitrils zu Acrylamid einsetzte. Dies musste ausgeschlossen werden, da die Nitrilgruppen für die Stabilisierung essentiell sind (Abbildung 72). Wegen des Glasüberganges des Copolymers bei ca. 80 °C musste darauf geachtet werden, die Temperatur des Bades exakt einzuhalten. Zudem könnten hohe Temperaturen zu unerwünschten Nebenreaktionen mit dem Gemisch DMSO/KOH führen, da die Kombination beider Chemikalien als „Superbase“ wirkt; sie wird für „Click-Chemie“ zwischen halogenhaltigen Molekülen und Thiolen eingesetzt.^[114] Die chemische Struktur der Fasern würde sich also bei zu hohen Temperaturen stark verändern. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde ein Bad aus DMSO und 4,5 M KOH-Lösung (1:1) bei 63 °C eingesetzt.

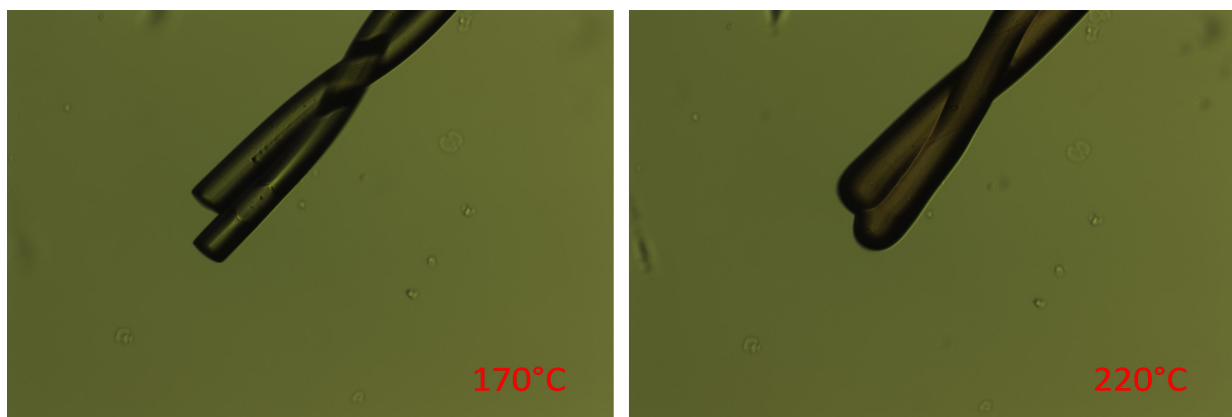


Abbildung 70: *Abbildung der thermischen Mikroskopie für Fasern aus SoilMEAG3 behandelt mit 14 M KOH-Lösung für 60 Sekunden bei 62 °C.*

Abbildung 71 zeigt die Unschmelzbarkeit der Fasern, die für 60 Sekunden bei 63 °C in dem als ideal herausgestellten Prästabilisationsbad befanden. Die Fasern wiesen aufgrund fehlender Befestigung an den Enden lediglich eine Relaxation durch Verlust der aufgebrachten Orientierung auf. Neben diesem Effekt kam es zu keinerlei Schmelzvorgängen. Weiterhin fand sich auch in der ATR-Infrarotspektroskopie (IR) zum Teil das erwartete Bild (Abbildung 72). Das fehlende Carbonylsignal bei 1727 cm^{-1} bestätigte die Verseifung des Acrylats durch die Behandlung im Prästabilisationsbad. Gleichzeitig gab es jedoch auch ein Signal bei 1570 cm^{-1} , welches laut Literatur^[37] eine Cyclisierungsreaktion anzeigt. Zu dieser Reaktion führte wahrscheinlich der Einsatz der Superbase, denn die bei der Verseifung entstehende Acrylsäure sollte eine Reaktion

dieser Intensität bei 60 °C nicht auslösen.

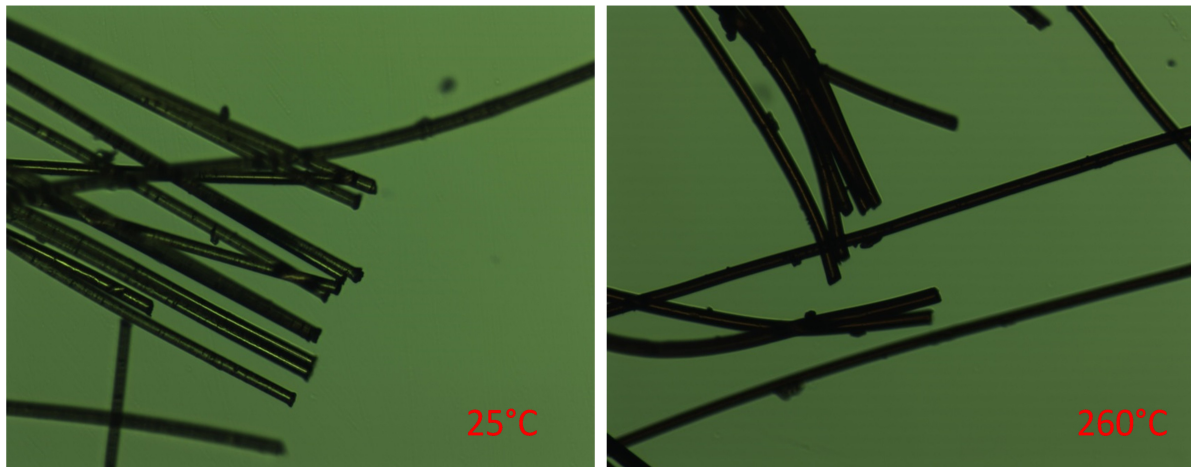


Abbildung 71: Abbildung der thermischen Mikroskopie für Fasern aus SoilMEAG3 behandelt mit DMSO/KOH-Lösung für 60 Sekunden bei 63 °C.

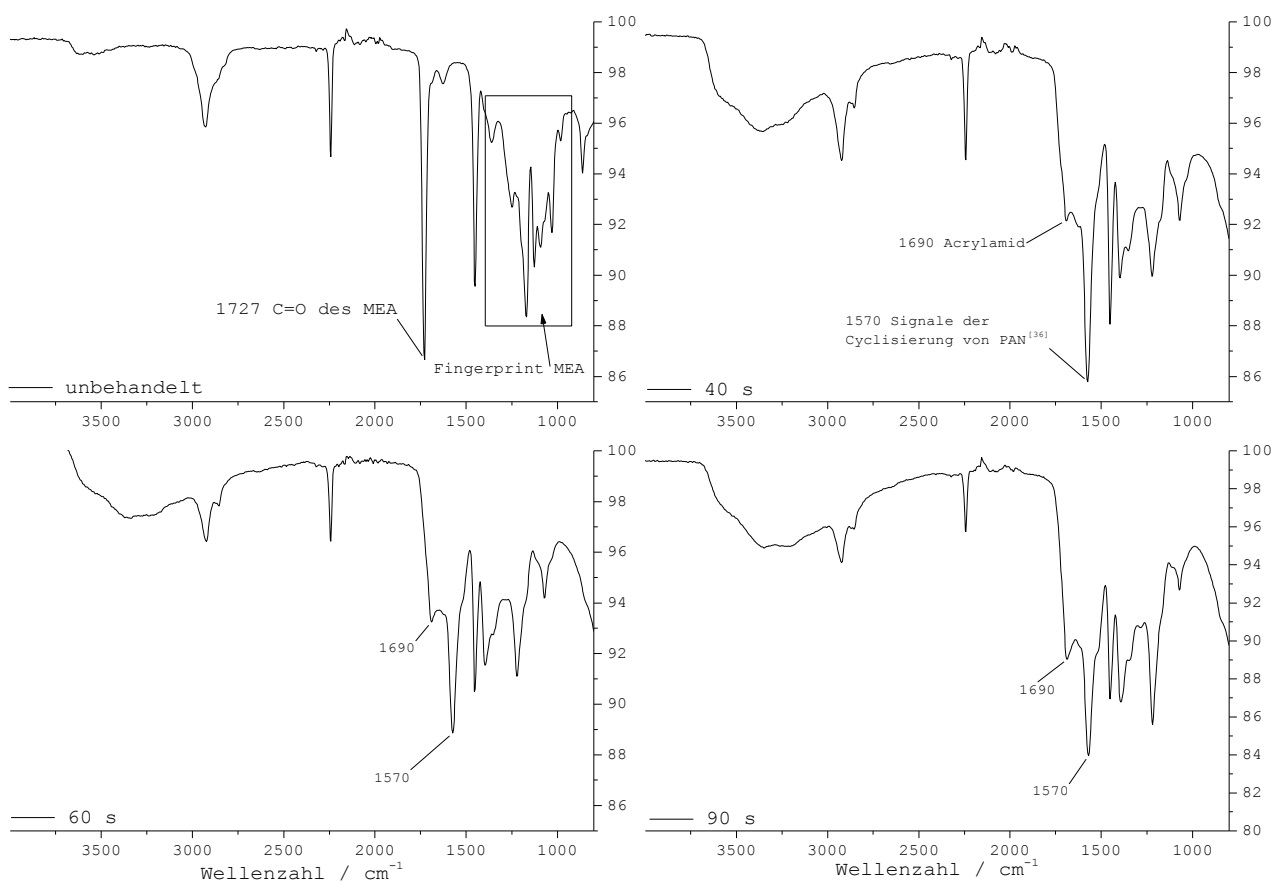


Abbildung 72: Darstellung der ATR-IR-Analyse von SOilMEA G3 Fasern bei unterschiedlichen Behandlungszeiten in DMSO/KOH-Lösung.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge dieser Arbeit sollten neue schmelzspinnbare Copolymere von Acrylnitril entwickelt werden. Die geeigneten Zweitkomponenten wurden mittels Lösungspolymerisation in DMSO und NMP ermittelt. Diese schmelzbaren Acrylnitril-Copolymere wurden schließlich durch eine Heterophasenpolymerisation dargestellt und mittels Schmelzspinnverfahren zur Chemiefaser geformt. Dieses Präkursormaterial stellt damit die wissenschaftliche Grundlage für kostengünstige und ökologischere C-Fasern dar.

Es wurden die Einflüsse einer Vielzahl von Vinylmonomeren als Zweitkomponente untersucht, die die Nitril-Nitril-Wechselwirkungen schwächen sollten. Die Schwächung sollte entweder durch rein sterische oder durch elektrostatische Abschirmung der Nitril-Gruppen durch Dipolmomente erzielt werden. Am wirkungsvollsten erwiesen sich hierbei Zweitkomponenten, die drei Dipolmoment enthielten. Die besten Ergebnisse für ein schmelzbares Acrylnitril-Copolymer zeigte das Copolymer mit der Zweitkomponente Methoxyethylacrylat (MEA).

Für das Copolymer PAN-co-MEA wurden Untersuchungen der Copolymerisationsparameter und der Bruttokinetik der Copolymerisation durchgeführt. Diese zeigten, dass die Copolymerisation in NMP und DMSO annähernd ideal statistisch azeotrop ist und dass nur wenige Übertragungs- und Nebenreaktionen stattfinden, abgesehen derer, die bei der freien radikalischen Polymerisation üblich sind.

Des Weiteren wurde der Einfluss des Zweitkomponentenanteils und der Molmasse auf die thermoplastischen Eigenschaften des PAN-co-MEA untersucht. Für den Zweitkomponentenanteil zeigte sich, dass ein Präkursormaterial mindestens 7,5 mol% MEA enthalten muss. Die Molmassen sollten bei einem MEA-Anteil von 10 mol% die gewichtsmittlere Molmasse von 50 kDa nicht überschreiten, wenn ein Schmelzspinnverfahren ohne den Einsatz von zusätzlichen Weichmachern erfolgen soll.

Als Heterophasenprozesse wurden Fällungs- und Emulsionspolymerisationen untersucht. Die Fällungspolymerisation zeigte nachteilige Nebenreaktionen und lieferte uneinheitliche Produkte. Mittels Emulsionspolymerisation wurden dagegen PAN-co-MEA Proben erfolgreich dargestellt. Auch die Molmassenabhängigkeit von der Konzentration des Kettenüberträgers wurde untersucht,

so dass die Molmasse eingestellt werden konnte.

Mit den dargestellten Copolymeren konnten erfolgreiche Spinnversuche durchgeführt werden. Es zeigte sich ein geringer Einfluss der Art der Zweitkomponente auf die mechanischen Eigenschaften der Chemiefasern. Von großem Einfluss war die Molmasse der Copolymere. Erst ab einer gewichtsmittleren Molmasse von ca. 40 kDa erhielt man die nötigen Präkursorfasereigenschaften. Eine Entfernung der thermoplastischen Eigenschaften der Fasern gelang durch Verseifung der Acrylatkomponente unter basischen Bedingungen. Mit den nun unschmelzbaren Fasern sollten erste Stabilisierungsversuche durchgeführt werden.

Es ist bekannt, dass C-Faser Präkursoren zur Bildung von C-Fasern mit guten Eigenschaften eine Molmasse (M_w) von > 70 kDa besitzen sollten. Die hier dargestellten Copolymere erlauben jedoch nur ein Schmelzspinnen bis zu 50 kDa. Um diese Lücke zu schließen, müssen weitere Experimente durchgeführt werden. Eine Möglichkeit wäre die Erhöhung des Anteils des inneren Weichmachers, sprich ein höherer Zweitkomponentenanteil. Auch das Verwenden eines äußeren Weichmachers wie Propylencarbonat oder literaturbekannte Systeme wie Acetonitril/Wasser ist denkbar.

Auch das Verfahren zur Aufhebung der thermoplastischen Eigenschaften könnte noch optimiert werden. Weitere Erkenntnisse z.B. zur Stabilität der Lösung könnten zu einer besseren industriellen Realisierung des Verfahrens führen. Zudem sollten weitere Experimente zur Stabilisierung und Carbonisierung durchgeführt werden, die Rückschlüsse auf mögliche Anpassungen der Präkursorfaser zulassen.

Conclusion and Outlook

The aim of this thesis was to develop a meltable copolymer of acrylonitrile. Suitable comonomers were discovered via solution polymerization. The best performing copolymer should be synthesized via a heterophase polymerization. In the next step the material was supposed to be formed into a fiber via melt-spinning. This novel precursor should give the basis to open up a way to cheap carbon-fibers.

A number of vinyl monomers were analyzed which had to be able to shield the attraction between the nitrile groups of the acrylonitrile. The attraction should be shielded sterically or electrostatically via dipole moments. The best results were achieved by comonomers with three dipole moments in the side chain. Out of these methoxy ethyl acrylate (MEA) resulted as the most promising candidate.

For PAN-co-MEA copolymerization-parameters and the kinetic of the polymerization were investigated. Those results showed that the copolymerization is almost ideal so that no extraordinary amount of secondary reactions can be expected.

Furthermore the influence of comonomer ratio and molar mass on the thermoplastic behavior of PAN-co-MEA were investigated. A comonomer ratio of at least 7,5 mol% should be used to get a meltable PAN. The molar masses should not be higher than 50 kDa for a copolymer consisting of 10 mol% MEA and 90 mol% AN. Otherwise additional plasticizer is needed.

As heterophase polymerization dispersion and emulsion polymerization for PAN-co-MEA were investigated. During the dispersion polymerization secondary reaction appeared which led to a non melting co-polymer. Via emulsion polymerization a melting PAN could be successfully synthesized. Furthermore the influence of the used chain transfer agent could be shown.

The synthesized copolymers were successfully melt-spun. The mechanical properties had not been influenced much by the type of comonomer. More important was the molar mass of the spun copolymer. For achieving the needed mechanical properties a molar mass of at least 40 kDa is required. The removal of the thermoplastic behavior was achieved by saponification of the acrylate under basic conditions. These non meltable fibers are supposed to be used for first tests to receive carbon fibers.

It is known that a precursor for carbon fibers should have an average molar mass of at least 70 kDa. The synthesized copolymers allowed melt-spinning up to an average molar mass of only 50 kDa. This gap has to be closed by further experiments. One possibility could be an increase of the amount of comonomer or the usage of plasticizer.

Furthermore the procedure to eliminate the thermoplastic behavior has to be optimized. The stability of the used solution could be optimized and hence lead to a better process. Further experiments concerning the conversion process could also lead to conclusions for precursor fiber improvement.

6 Experimenteller Teil

6.1 Verwendete Chemikalien

Alle Chemikalien wurden - falls nicht anders vermerkt - wie erhalten verwendet. Nicht in Tabelle 28 erwähnte technische Lösungsmittel (wie z.B. Ethanol) stammten aus dem gemeinsamen Lager des Fraunhofer Institutes und sind keinem einzelnen Hersteller zuzuordnen.

Tabelle 28: *Liste der verwendeten Chemikalien*

Chemikalie	CAS	Hersteller
1-Dodecanol	112-53-8	Acros, 98%
4-Acryloyloxy-benzophenon	22535-49-5	
4-Hydroxybenzophenon	1137-42-4	Alfa Aesar, 98%
Acrylnitril	107-13-1	Acros, 99+%
Acryloylchlorid	814-68-6	Merck, 96%
Allylalkohol	107-18-6	Sigma Aldrich, 99%
Aluminiumsulfat	17927-65-0	Loser
Ammoniak-Lösung (30 Gew.%)	7664-41-7	Roth
Ammoniumpersulfat	7727-54-0	Acros, 98%
Ascorbinsäure	50-81-7	Acros, 99%
Azobis(isobutyronitril)	78-67-1	Acros, frisch umkristallisiert aus Methanol
Benzoylperoxid	94-36-0	Acros, frisch umkristallisiert aus Methanol
Benzylacrylat	2495-35-4	Alfa Aesar, 97%
Benzylmercaptan	100-53-8	Acros, 99%
Butoxyethyletheracrylat (Ethylenglycolbutyletheracrylat)	7251-90-3	ABCR
Butylacrylat	141-32-2	Sigma Aldrich
Calfax 16L-35		Pilot Chemical
Carboxyethylacrylat	24615-84-7	Sigma Aldrich

Chloroform	67-66-3	Acros
Di(ethylenglycol)ethyletheracrylat	7328-17-8	Sigma Aldrich
Dichlormethan	75-09-2	Roth
Diethylenglycolethylhexyletheracrylat	117646-83-0	Sigma Aldrich
Dimethylacetamid	127-19-5	Roth
Dimethylfumarat	624-49-7	Sigma Aldrich
Dimethylsulfoxid	67-68-5	Roth
Di-tert-butylperoxid	110-05-4	Pergan GmbH
Laurylacrylat	2156-97-0	Acros
Eisen(II)sulfat	7782-63-0	Sigma Aldrich
Ethylenglycolphenyletheracrylat	48145-04-6	Sigma Aldrich
Ethylhexylacrylat	103-11-7	Sigma Aldrich
Ethylvinylether	109-92-2	
4-Hydroxybutylacrylat	2478-10-6	ABCR
2-Hydroxyethylacrylat	818-61-1	Sigma Aldrich
2-Hydroxypropylacrylat	999-61-1	Sigma Aldrich
Itaconsäure	97-65-4	Fluka
Itaconsäureanhydrid	2170-03-8	Acros
Itaconsäure-mono-Laurylester		
Itaconsäure-mono-octylester		
Kaliumhydrogencarbonat	298-14-6	Acros, p.A.
Kaliumpersulfat	7727-21-1	Fluka
Kupfer(II)acetylacetonat	13395-16-9	Alfa Aesar
Laurylmercaptan	112-55-0	Alfa Aesar
Magnesiumsulfat	10034-99-8	Acros, 99%
Mercaptoethanol	60-24-2	Applichem
4-Methoxybutylacrylat	2768-07-2	Sigma Aldrich
2-Methoxyethylacrylat (Ethylenglycolmethyletheracrylat)	3121-61-7	Sigma Aldrich, Acros, TCI; 98%
Methylacrylat	96-33-3	Acros
Methylmethacrylat	80-62-6	Sigma Aldrich
Methyl-trans-methoxyacrylat	5788-17-0	Sigma Aldrich
Natriumdodecylsulfat (Natriumlaurylsulfat)	151-21-3	Acros, 99%
N-Methyl-2-pyrrolidon	872-50-4	Applichem

Octaldecylacrylat (Stearylacrylat)	4813-57-4	Sigma Aldrich
Octylacrylat	2499-59-4	ABCR
Octylmercaptan	111-88-6	Alfa Aesar
Petrolether		J.T. Baker
Schwefelsäure konz.	7664-93-9	Chem Solution
Styrol	100-42-5	Acros
tert. Butylhydroxyperoxid	75-91-2	Alfa Aesar
Toluol	108-88-3	Acros
Triethylamin	121-44-8	Roth
Trifluorethylacrylat	407-47-6	Fluorochem
V-40 (1,1'-Azobis(cyclohexan-1-carbonitril))	2094-98-6	Wako
V-65 (2,2'-Azobis(2,4-dimethyl valeronitril))	4419-11-8	Wako
V-70 (2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethyl valeronitril))	15545-97-8	Wako

6.2 Verwendete Analysemethoden

Kernspinnresonanzspektroskopie (NMR)

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen wurden mit einem hochauflösenden NMR-Spektrometer INOVA500 der Fa. Varian Inc. mit einer Magnetfeldstärke von 11,74 T durchgeführt. Die Proben wurden in deuteriertem DMSO gelöst (20 mg Substanz/mL Lösungsmittel) und in NMR-Probenröhrchen mit 5 mm Durchmesser überführt.

Die ^1H -Untersuchungen erfolgten bei Raumtemperatur, einer Spektrometerfrequenz von 499,8 MHz, einer Spektrenbreite von 8 kHz, einer Aquisitionszeit von 4 s und einem Relaxationsdelay von 30 s. Je nach Konzentration der Proben wurden 20 bis maximal 80 Scans akkumuliert.

^{13}C -NMR-Messungen wurden bei 60 °C, einer Messfrequenz von 125,7 MHz, einer Spektrenbreite von 35 kHz, einer Aquisitionszeit von 0,2 s und einem Relaxationsdelay von 5 s durchgeführt. Um einer quantitative Auswertung zu ermöglichen wurde stets mit der Methode des „inverse gated decoupling“ (d.h. ohne Nutzung des Overhauser-Effektes) gearbeitet. Die Akkumulationszahlen lagen bei etwa 15000.

Die Verarbeitung und Auswertung der Spektren erfolgte mittels des Software MestreNova.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Messung der Molmassen erfolgte einer HFIP-GPC der Fa. WGE - Dr. Bures mit einem zugeschalteten MALLS-Detektor der Fa. Brookhaven. Für die Messungen wurden 10 mg Probe in 10 mL Lösungsmittel gelöst und mittels Autosampler in das Messgerät injiziert. Das verwendete Säulenmaterial war dabei eine PL-HFIPgel Säule – mit Vor- und Trennsäule – der Fa. Agilent Technologies. Als dn/dc wurde der systemeigene Wert für reines PAN verwendet. Zur Auswertung wurde die Software ParSEC der Fa. Brookhaven, sowie Origin 9.1G der Fa. OriginLabs verwendet.

Differentialkalorimetrie (DSC)

Die thermischen Untersuchungen erfolgten an einer DSC Q1000 der Fa. TA Instruments. Es wurden dabei 5 - 10 mg der Probe in vorgefertigte Aluminiumschälchen gefüllt und diese über einen Autosampler in das Gerät überführt. Der Messbereich lag im Regelfall zwischen Raumtemperatur und 350 °C. Die Auswertung erfolgte mit der Software TA Universal Analysis 2000 in Version 4.5A der Fa. TA Instruments.

Infrarotspektroskopie (IR)

Die Infrarotspektroskopie wurde an einem Nexus FT-IR der Fa. ThermoNicolet durchgeführt. Für die Messung wurde die Probe mittels eines Schraubstockes über dem ATR-Kristall fixiert. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei Raumtemperatur und es wurden 32 Scans durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit der Software Origin 9.1G der Fa. OriginLabs.

Platte-Platte Rheometer

Die rheologischen Untersuchungen an den dargestellten Polymeren wurden an RheoStress RS150 mit TC501 Einheit der Fa. Haake durchgeführt. Die Bestimmung der Nullscherviskosität erfolgte dabei über einen Frequenzbereich von 0,05 - 100 Hz und einer Temperatur von 235 °C. Das Temperaturprofil wurde über einen Bereich von 120 - 250 °C, bei 1 Hz und einer Temperatursteigerung von $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, aufgenommen. Der Sol-Gel-Übergang wurde bei 235 °C, einer Schubspannungsamplitude von 200 Pa und einer Frequenz von 1,6 Hz bestimmt. Für alle Messung galten die Konfigurationen der Platten von 20 mm Durchmesser und einer Spaltbreite von

0,5 mm. Die Auswertung der Rohdaten erfolgte mit der Software Origin 9.1G der Fa. OriginLabs.

Kapillarviskosimeter

Die viskosimetrischen Untersuchungen erfolgten an einem Gerät PSV1 mit S5 Einheit der Fa. Lauda und einem UBBELOHDE Viskosimeter. Für die Messungen wurden Lösungen der Polymere in wasserfreiem DMSO hergestellt (250 mg Polymer auf 25 mL Gesamtlösung). Die Messung erfolgte bei 30 °C in einem temperierten Wasserbad. Die Auswertung der Messung erfolgte mit der systemeigenen Software PVS 2.53e der Fa. Lauda.

Biegeschwinger

Die Dichtemessungen für die kinetischen Untersuchungen erfolgte an einem Gerät DMA 5000M der Fa. Anton Paar. Für die Messungen wurden Lösungen nach Kapitel 7.3.2 hergestellt. Die Auswertung der Rohdaten erfolgte über die Software Origin 9.1G der Fa. OriginLabs.

Faserprüfung

Die Bestimmung der Fasertiter erfolgte an einem Vibroskop 400 der Fa. Lenzing Instruments mit einem Nenntiter von 1 dtex und einer Vorspannung von 200 mg.

Die Prüfung der mechanischen Eigenschaften der Fasern erfolgte an einem Z020 der Fa. Zwick. Als Einspannlänge wurden 20 mm gewählt, bei einer Vorkraft von 0,5 mN und einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min. Der verwendete Kraftsensor war auf 10 N eingestellt.

Thermomikroskop

Die Bilder der Thermomikroskopie wurden mit dem Mikroskop JenaPol der Fa. Carl Zeiss und einer angeschlossenen Webcam der Fa. Olympus aufgenommen. Als Heizsystem für die Polymerproben diente die Heizplatte FP 82HT der Fa. Mettler mit der angeschlossenen Steuereinheit FP 90 der Fa. Mettler.

Reaktionskalorimeter

Für die reaktionskalorimetrischen Untersuchungen wurden ein RC1 sowie ein RC1e der Fa. Mettler eingesetzt. Die eingesetzten Waagen der Fa. Mettler waren mit dem RC1 verbunden und lieferten die Massen für die automatische Dosierung.

6.3 Arbeitsvorschriften

Im Nachfolgenden finden sich die allgemeinen Arbeitsvorschriften (AAV) für die Darstellung der Polymere über freie radikalische Lösungspolymerisation (AAV1), Fällungspolymerisation (AAV2), sowie Emulsionspolymerisation nach selbstentwerfener Methode (AAV3), nach Patent von Standard Oil (AAV4) und im Batch (AAV5). Anderweitige Synthesewege sind dem jeweiligen Abschnitt zur Synthese der einzelnen Substanzen zu entnehmen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV1)

In 80 g DMSO werden 12,42 g (234 mmol) Acrylnitril und 7,52 g (58 mmol) Butylacrylat gegeben und mittels drei Freeze-Pump-Thaw Zyklen von Sauerstoff befreit. Daraufhin werden 47,9 mg (0,292 mmol; 0,001 mol%) AIBN zugegeben und die Reaktion für 5 h bei 65°C gerührt.

Die resultierende Lösung wird um das 10-fache mit DMSO verdünnt und in der 5-fachen Menge dest. Wasser gefällt. Der polymere Niederschlag wird abfiltriert und mit dest. Wasser und Methanol gewaschen. Danach wird das Polymer im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV2)

Es werden 0,39 g Ascorbinsäure in 340 g dest. Wasser gelöst und der pH-Wert mit ammoniakalischer Lösung auf pH = 4 eingestellt. Die Lösung wird darauf für 20 Minuten mit Stickstoff gespült, um Sauerstoff zu entfernen. Die Rührgeschwindigkeit wird auf 150 RPM mit einem Ankerrührer eingestellt.

Nun wird die Lösung auf 30 °C geheizt und 200 µL einer 1%igen -wässrigen- Lösung von Eisen(II)sulfat zugegeben.

Über zwei Dosierstränge erfolgt die Dosierung von 0,45 g (2 mmol) Ammoniumperoxodisulfat in 10 g dest. Wasser über 65 Minuten und eine Dosierung von 17,1 g Butylacrylat und 28,5 g Acrylnitril über 60 Minuten. Nach dieser Zeit wird der Mischung 1 h zur Nachreaktion bei 30 °C

gelassen.

Das Polymer wird in 400 mL 0,5%ige Magnesiumsulfat-Lösung gefällt, filtriert, mit dest. Wasser und Methanol gewaschen und bei 50 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV3)

Es werden 1,5 g Calfax 16L-35 in 185 g dest. Wasser gelöst. Dann werden 0,596 g Benzylmercaptan, 5,36 g Acrylnitril, 1,42 g Methoxyethylacrylat zugegeben.

Es wird mit N₂ über 15 Minuten der gelöste Sauerstoff vertrieben. Die Temperatur wird auf 70 °C erhöht und mit 400 RPM und einem Impellarrührer gerührt. Nun werden 0,065 g Ammoniumperoxodisulfat zugegeben.

Darauf werden 0,397 g Benzylmercaptan, 48,5 g AN und 12,9 g MEA sowie 0,055 g APS in 15 g Wasser über 4 h aus 2 Flaschen zudosiert. Danach erfolgt eine Nachreaktionphase von 30 Minuten.

Es werden 30mL des Latex in ca. 200mL in 0,1% Aluminiumsulfat-Lösung gefällt und mit Wasser und Ethanol gewaschen. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 (AAV4)

Es werden 7,6g Calfax 16L-35 in 185g dest. Wasser gelöst. Dann werden 0,439 g Laurylmercaptan, 5,36 g Acrylnitril, 1,42 g Methoxyethylacrylat zugegeben.

Es wird mit N₂ über 15 Minuten inertisiert. Die Temperatur wird auf 70 °C erhöht und mit 400 rpm gerührt. Nun werden 0,065 g Ammoniumpersulfat zugegeben.

Darauf werden 1,315 g Laurylmercaptan, 48,5 g AN und 12,9 g MEA , sowie 0,055 g APS in 15 g Wasser über 4 h aus 2 Flaschen zudosiert.

Dann 30 Minuten Nachreaktion. Der entstandene Latex wird in Schottflasche gefüllt. Es werden 30 mL des Latex in ca. 200 mL in 0,1 % AlSO₄-Lösung gefällt und mit Wasser und Ethanol gewaschen. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 (AAV5)

Es werden 0,39 g Ascorbinsäure in 340 g dest. Wasser gelöst und der pH-Wert mit ammoniakalischer Lösung auf pH = 4 eingestellt. Es werden 31,4 g Acrylnitril, 8,6 g Methoxyethylacrylat, 3,0 g SDS und 750 µL Laurylmercaptan zugegeben. Die Lösung wird darauf für 20 Minuten mit Stickstoff gespült, um Sauerstoff zu entfernen. Die Rührgeschwindigkeit wird auf 150 RPM mit einem Ankerrührer eingestellt.

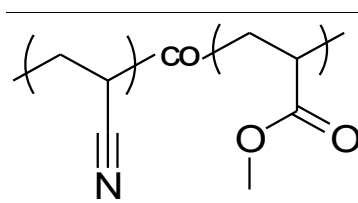
Nun wird die Lösung auf 30 °C geheizt und 200 µL einer 1%igen -wässrigen- Lösung von Eisen(II)sulfat zugegeben.

Es erfolgt die Dosierung von 0,45 g (2 mmol) Ammoniumperoxodisulfat in 10 g dest. Wasser über 65 Minuten. Nach dieser Zeit wird 1 h zur Nachreaktion bei 30 °C gelassen.

Das Polymer wird in 400 mL 0,5%ige Magnesiumsulfat-Lösung gefällt, filtriert, mit dest. Wasser und Methanol gewaschen und bei 50 °C in Vakuumtrockenschrank getrocknet.

6.3.1 Synthese von

6.3.1.1 Poly(acrylnitril-co-methylacrylat)



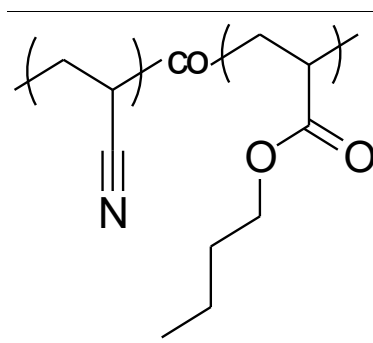
Synthese : nach AAV1, AAV2, AAV3 und AAV4

Charakterisierung :

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6), δ/ppm : 3,69 (t, $J = 8,4$ Hz, 3H), 3,24 - 2,62 (bs, 2H), 2,28 - 1,62 (bs, 4H).

Probe	Anweisung	Comonomergehalt / mol%	M_w / kDa	Schmelzpunkt / °C	Sol-Gel-Punkt bei 235 °C nach
LsgMA1	AAV1	9,9	35	195	15 min
SOilMA1	AAV4	10	40	200	10 min
SOilMA 3	AAV3	9,9	40	200	21 min

6.3.1.2 Poly(acrylnitril-co-butylacrylat)



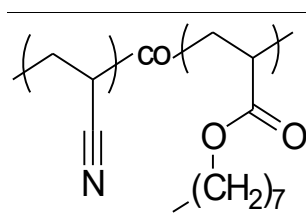
Synthese : nach AAV1 und AAV2

Charakterisierung :

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6), δ/ppm : 4,08 (s, 2H), 3,24 - 2,62 (bs, 2H), 2,28 - 1,7 (bs, 4H), 1,61 (s, 2H), 1,36 (s, 2H), 0,9(t, J = 7,0 Hz, 3H).

Probe	Anweisung	Comonomergehalt / mol%	M_w / kDa	Schmelzpunkt / °C	Sol-Gel-Punkt bei 235 °C nach
LsgBA 17	AAV1	9,2	35	200	5 min

6.3.1.3 Poly(acrylnitril-co-octylacrylat)



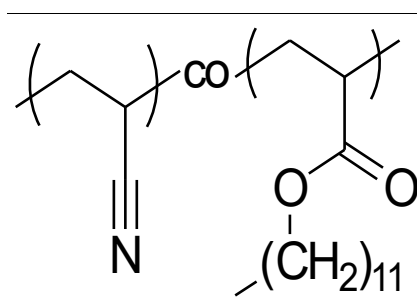
Synthese : nach AAV1

Charakterisierung :

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6), δ/ppm : 4,07 (s, 2H), 3,24 - 2,62 (bs, 2H), 2,28 - 1,7 (bs, 4H), 1,62 (s, 2H), 1,26 (s, 10H), 0,85(t, J = 6,3 Hz, 3H).

Probe	Anweisung	Comonomergehalt / mol%	M_w / kDa	Schmelzpunkt / °C	Sol-Gel-Punkt bei 235 °C nach
LsgOA 1	AAV1	8,5	35	245	Nicht messbar

6.3.1.4 Poly(acrylnitril-co-laurylacrylat)



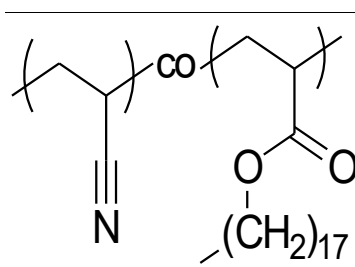
Synthese : nach AAV1 und AAV2

Charakterisierung :

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6), δ/ppm : 4,1 - 4,07 (d, $J = 18,7$ Hz, 2H), 3,24 - 2,62 (bs, 2H), 2,28 - 1,7 (bs, 4H), 1,62 (s, 2H), 1,24 (s, 18H), 0,85(t, $J = 6,6$ Hz, 3H).

Probe	Anweisung	Comonomergehalt / mol%	M_w / kDa	Schmelzpunkt / °C	Sol-Gel-Punkt bei 235 °C nach
LsgLA 1	AAV1	8,3	35	220	< 1 min

6.3.1.5 Poly(acrylnitril-co-stearylacrylat)



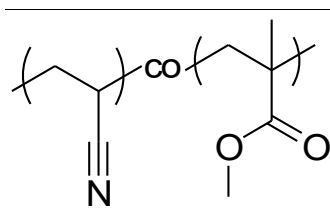
Synthese : nach AAV1

Charakterisierung :

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6), δ/ppm : 4,08 (s, 2H), 3,24 - 2,62 (bs, 2H), 2,28 - 1,7 (bs, 4H), 1,61 (s, 2H), 1,23 (s, 30H), 0,85(s, 3H).

Probe	Anweisung	Comonomergehalt / mol%	M_w / kDa	Schmelzpunkt / °C	Sol-Gel-Punkt bei 235 °C nach
LsgStA 5	AAV1	8,1	35	240	Nicht messbar

6.3.1.6 Poly(acrylnitril-co-methylmethacrylat)



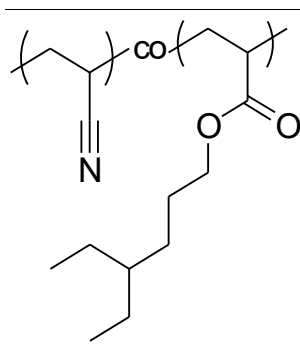
Synthese : nach AAV1

Charakterisierung :

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6), δ/ppm : 3,67 (s, 3H), 3,24 - 2,62 (bs, 2H), 2,28 - 1,62 (bs, 4H), 1,37 - 1,24 (t, $J = 33,2$ Hz, 3H).

Probe	Anweisung	Comonomergehalt / mol%	M_w / kDa	Schmelzpunkt / °C	Sol-Gel-Punkt bei 235 °C nach
LsgMMA 1	AAV1	9,5	35	200	Nicht messbar

6.3.1.7 Poly(acrylnitril-co-ethylhexylacrylat)



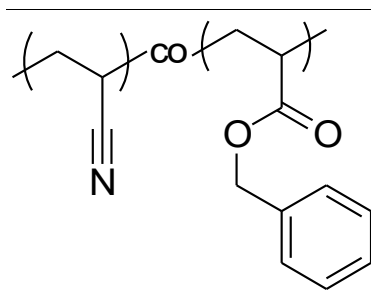
Synthese : nach AAV1

Charakterisierung :

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6), δ/ppm : 4,04 - 4,00 (d, $J = 23,2$ Hz, 2H), 3,24 - 2,62 (bs, 2H), 2,28 - 1,62 (bs, 4H), 1,59 (s, 1H), 1,27 (s, 7H), 0,87 (s, 6H).

Probe	Anweisung	Comonomergehalt / mol%	M_w / kDa	Schmelzpunkt / °C	Sol-Gel-Punkt bei 235 °C nach
LsgEHA 1	AAV1	9,4	35	230	< 2 min

6.3.1.8 Poly(acrylnitril-co-benzylacrylat)



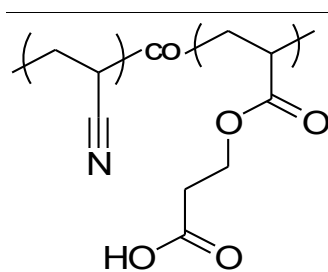
Synthese : nach AAV1

Charakterisierung :

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6), δ/ppm : 7,41 (m, 5H, aromatisch)
5,18 - 5,13 (d, $J = 21,9$ Hz, 2H), 3,24 - 2,62 (bs, 2H), 2,28 - 1,62 (bs, 4H).

Probe	Anweisung	Comonomergehalt / mol%	M_w / kDa	Schmelzpunkt / °C	Sol-Gel-Punkt bei 235 °C nach
LsgBzA 1	AAV1	9,8	35	210	3 min

6.3.1.9 Poly(acrylnitril-co-carboxyethylacrylat)



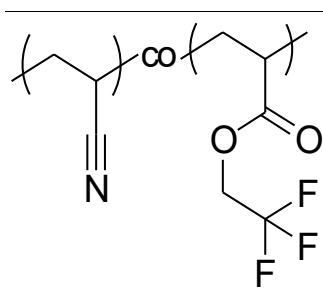
Synthese : nach AAV1

Charakterisierung :

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6), δ/ppm : 4,26 (bs, 2H), 3,24 - 2,62 (bs, 2H),
2,28 - 1,62 (bs, 4H).

Probe	Anweisung	Comonomergehalt / mol%	M_w / kDa	Schmelzpunkt / °C	Sol-Gel-Punkt bei 235 °C nach
LsgESA 1	AAV1	9,6	35	-	Nicht messbar

6.3.1.10 Poly(acrylnitril-co-2,2'triflourethylacrylat)



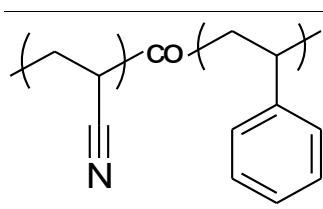
Synthese : nach AAV1

Charakterisierung :

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6), δ/ppm : 4,76 (bs, 2H), 3,24 - 2,62 (bs, 2H), 2,28 - 1,62 (bs, 4H).

Probe	Anweisung	Comonomergehalt	M_w	Schmelzpunkt	Sol-Gel-Punkt
		/ mol%	/ kDa	/ °C	bei 235 °C nach
LsgFEA 1	AAV1	9,3	35	220	Nicht messbar

6.3.1.11 Poly(acrylnitril-co-styrol)



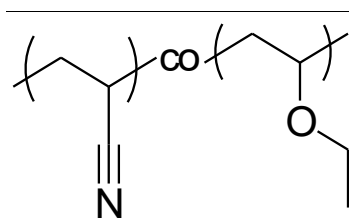
Synthese : nach AAV1

Charakterisierung :

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6), δ/ppm : 7,33 - 7,09 (m, 5H), 3,24 - 2,62 (bs, 2H), 2,28 - 1,62 (bs, 4H).

Probe	Anweisung	Comonomergehalt	M_w	Schmelzpunkt	Sol-Gel-Punkt
		/ mol%	/ kDa	/ °C	bei 235 °C nach
LsgSty	AAV1	9,7	35	240	Nicht messbar

6.3.1.12 Poly(acrylnitril-co-ethylvinylether)



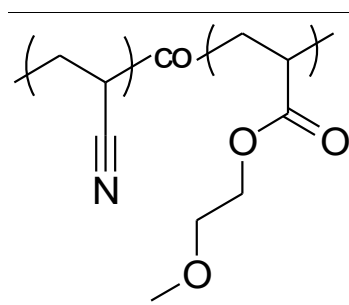
Synthese : nach AAV1 und AAV3

Charakterisierung :

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6), δ/ppm : 3,60 (s, 2H), 3,24 - 2,62 (bs, 2H), 2,28 - 1,62 (bs, 4H), 1,16 (s, 3H).

Probe	Anweisung	Comonomergehalt / mol%	M_w / kDa	Schmelzpunkt / °C	Sol-Gel-Punkt bei 235 °C nach
LsgVE 1	AAV1	9,6	35	180	26 min

6.3.1.13 Poly(acrylnitril-co-methoxyethylacrylat)



Synthese : nach AAV1, AAV2, AAV3 und AAV4

Charakterisierung :

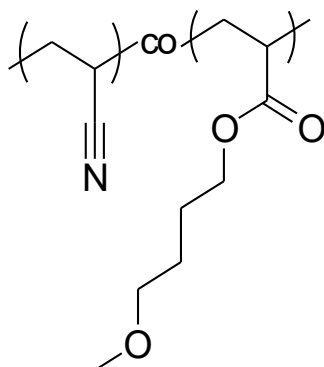
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6), δ/ppm : 4,27 - 4,21 (d, 2H), 3,57 (s, 2H), 3,29 (s, 3H), 3,24 - 2,62 (bs, 2H), 2,28 - 1,62 (bs, 4H).

ATR-IR , cm^{-1} : 2920 (m, CH_3 , asymmetrische Streckschwingung), 2850 (w, CH_2 , symmetrische Streckschwingung), 2241 (m, CN, Streckschwingung), 1728 (s, C=O, Streckschwingung), 1454 (s, CH_3/CH_2 , Deformation), 1365 (m, CH_3/CH_2 , Deformation), 1250 (m, C-O, Streckschwingung), 1173 (s, C-O, Streckschwingung), 1126 (s, C-O-C), 1095 (m, C-O-C), 1030 (m, =C-O-C).

DSC : $T_g = 80\text{ °C}$

Probe	Anweisung	Comonomergehalt	M_w	Schmelzpunkt	Sol-Gel-Punkt
		/ mol%	/ kDa	/ °C	bei 235 °C nach
LsgMEA 1	AAV1	10	15	190	> 60 min
LsgMEA 8	AAV1	9,9	30	200	> 60 min
LsgMEA 11	AAV1	10,1	20	200	> 60 min
LsgMEA 12	AAV1	7,4	30	220	12 min
LsgMEA 16	AAV1	10	40	200	55 min
LsgMEA 21	AAV1	9,8	45	205	55 min
LsgMEA 22	AAV1	9,9	45	205	55 min
Fäll20	AAV2	10	30	-	Nicht messbar
Fäll22	AAV2	9,8	30	-	Nicht messbar
Fäll34	AAV2	9,7	30	225	Nicht messbar
Emu 1	AAV5	9,6	500	-	Nicht messbar
Emu 7	AAV5	9,8	35	200	k.A.
Emu 8	AAV5	9,7	30	220	k.A.
Emu 11	AAV5	10,2	25	200	k.A.
Emu 16	AAV5	10,1	25	220	k.A.
Emu 17	AAV5	9,9	30	200	k.A.
SOilMEA 1	AAV4	9,8	45	205	25 min
SOilMEA 68	AAV3	10	55	200	> 60 min
SOilMEA 75	AAV4	9,9	45	205	25 min
SOilMEA G3	AAV4	10,2	45	200	> 60 min
SOilMEA G8	AAV3	10,1	45	195	> 60 min

6.3.1.14 Poly(acrylnitril-co-methoxybutylacrylat)



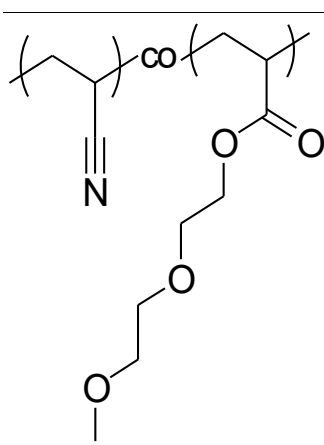
Synthese : nach AAV1

Charakterisierung :

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6), δ/ppm : 4,19 - 4,15 (d, 2H), 3,41 (s, 2H), 3,22 (s, 3H), 3,24 - 2,62 (bs, 2H), 2,28 - 1,62 (bs, 4H), 1,76 (s, 2H), 1,10 (s, 2H).

Probe	Anweisung	Comonomergehalt / mol%	M_w / kDa	Schmelzpunkt / °C	Sol-Gel-Punkt bei 235 °C nach
LsgMBA	AAV1	9,7	35	215	Nicht messbar

6.3.1.15 Poly(acrylnitril-co-Diethylenglycolethyletheracrylat)

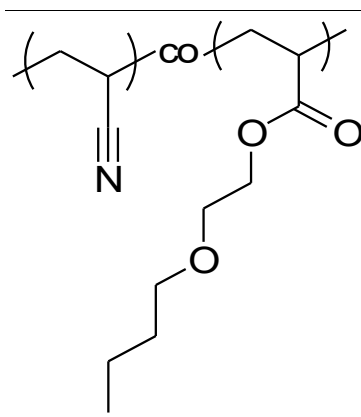


Synthese : nach AAV1

Charakterisierung :

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6), δ/ppm : 4,25 - 4,22 (d, 2H),
3,66 - 3,43 (4x s, je 2H), 3,24 - 2,62 (bs, 2H), 2,28 - 1,62 (bs, 4H), 1,10 (s, 3H).

Probe	Anweisung	Comonomergehalt / mol%	M_w / kDa	Schmelzpunkt / °C	Sol-Gel-Punkt bei 235 °C nach
LsgDEEA 1	AAV1	9,6	35	190	14 min

6.3.1.16 Poly(acrylnitril-co-Butoxyetheracrylat)

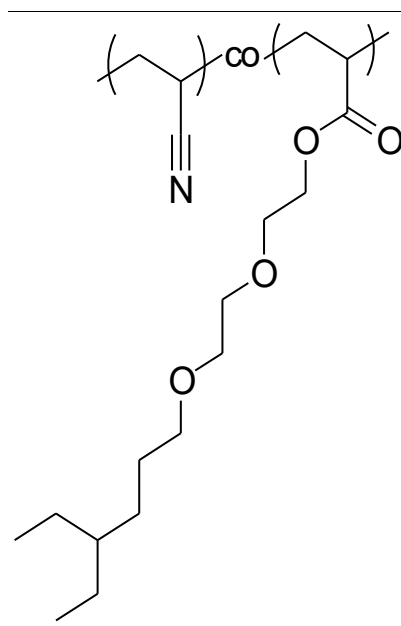
Synthese : nach AAV1

Charakterisierung :

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6), δ/ppm : 4,25 - 4,21 (d, 2H), 3,61 (s, 2H),
3,42 (s, 2H), 3,24 - 2,70 (bs, 2H), 2,69 (s, 2H), 2,28 - 1,62 (bs, 4H), 1,49 (s, 2H),
0,88 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H).

Probe	Anweisung	Comonomergehalt / mol%	M_w / kDa	Schmelzpunkt / °C	Sol-Gel-Punkt bei 235 °C nach
LsgBEA 1	AAV1	9,9	15	195	25 min
LsgBEA 2	AAV1	9,8	35	205	20 min

6.3.1.17 Poly(acrylnitril-co-diethylenglycolethylhexyletheracrylat)



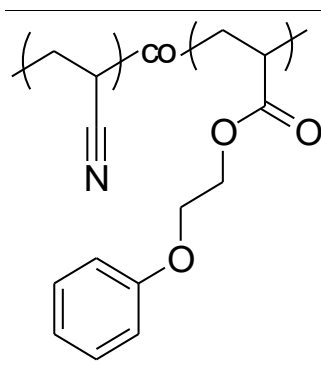
Synthese : nach AAV1

Charakterisierung :

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6), δ/ppm : 4,25 - 4,21 (d, 2H),
3,67 - 3,48 (3x s, je 2H), 3,28 (s, 2H), 3,24 - 2,62 (bs, 2H), 2,28 - 1,62 (bs, 4H), 1,44 (s, 2H),
1,24 (s, 7H), 0,86 - 0,80 (m, 6H).

Probe	Anweisung	Comonomergehalt	M_w	Schmelzpunkt	Sol-Gel-Punkt
		/ mol%	/ kDa	/ °C	bei 235 °C nach
LsgDEHA 1	AAV1	9,1	35	200	5 min

6.3.1.18 Poly(acrylnitril-co-ethylenglycolphenyletheracrylat)

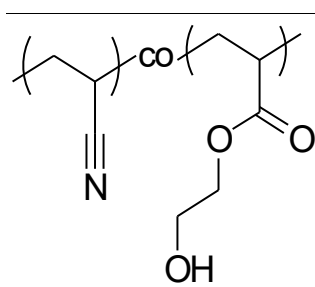


Synthese : nach AAV1

Charakterisierung :

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6), δ/ppm : 7,30 (s, 2H), 6,96 (s, 3H),
4,27 - 4,21 (d, 2H), 4,24 (s, 2H), 3,24 - 2,62 (bs, 2H), 2,28 - 1,62 (bs, 4H).

Probe	Anweisung	Comonomergehalt / mol%	M_w / kDa	Schmelzpunkt / °C	Sol-Gel-Punkt bei 235 °C nach
LsgPEA 1	AAV1	9	35	200	4 min

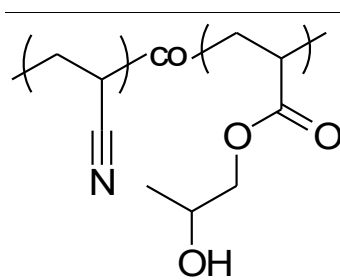
6.3.1.19 Poly(acrylnitril-co-hydroxyethylacrylat)

Synthese : nach AAV1

Charakterisierung :

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6), δ/ppm : 4,85 (s, 1H), 4,13 (s, 2H), 3,62 (s, 2H),
3,24 - 2,62 (bs, 2H), 2,28 - 1,62 (bs, 4H).

Probe	Anweisung	Comonomergehalt / mol%	M_w / kDa	Schmelzpunkt / °C	Sol-Gel-Punkt bei 235 °C nach
LsgHEA 1	AAV1	10	35	220	Nicht messbar

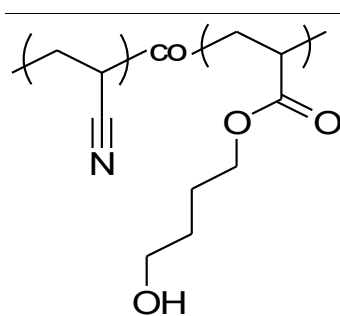
6.3.1.20 Poly(acrylnitril-co-hydroxypropylacrylat)

Synthese : nach AAV1 und AAV3

Charakterisierung :

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6), δ/ppm : 4,27 (s, 1H), 4,21 (s, 1H), 3,57 (s, 2H), 3,29 (s, 3H), 3,24 - 2,62 (bs, 2H), 2,28 - 1,62 (bs, 4H).

Probe	Anweisung	Comonomergehalt / mol%	M_w / kDa	Schmelzpunkt / °C	Sol-Gel-Punkt bei 235 °C nach
LsgHPA 4	AAV1	10	35	185	10 min

6.3.1.21 Poly(acrylnitril-co-hydroxybutylacrylat)

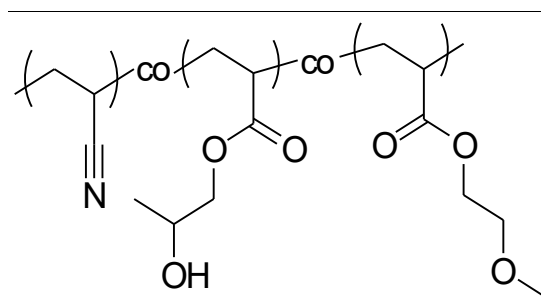
Synthese : nach AAV1

Charakterisierung :

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6), δ/ppm : 4,43 (s, 1H), 4,09 (s, 2H), 3,42 (s, 2H), 3,24 - 2,62 (bs, 2H), 2,28 - 1,62 (bs, 4H), 1,66 (s, 2H), 1,49 (s, 2H).

Probe	Anweisung	Comonomergehalt / mol%	M_w / kDa	Schmelzpunkt / °C	Sol-Gel-Punkt bei 235 °C nach
LsgHBA 1	AAV1	9,8	35	190	5 min

6.3.1.22 Poly(acrylnitril-co-methoxyethylacrylat-co-hydroxypropylacrylat)



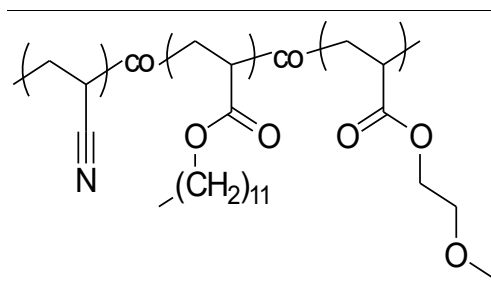
Synthese : nach AAV1

Charakterisierung :

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6), δ/ppm : 4,88 (s, 1H), 4,27 - 4,21 (d, 2H), 3,57 (s, 2H), 3,29 (s, 3H), 3,24 - 2,62 (bs, 2H), 2,28 - 1,62 (bs, 4H).

Probe	Anweisung	Comonomergehalt / mol%	M_w / kDa	Schmelzpunkt / °C	Sol-Gel-Punkt bei 235 °C nach
LsgTer 9	AAV1	5 (MEA) 5 (HPA)	25	200	12 min

6.3.1.23 Poly(acrylnitril-co-methoxyethylacrylat-co-laurylacrylat)



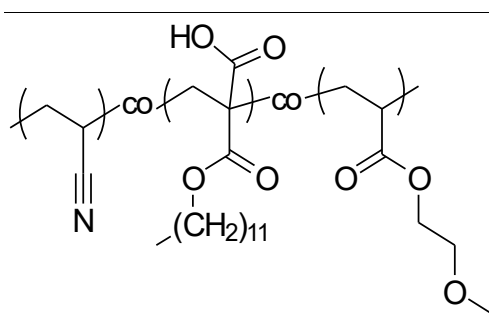
Synthese : nach AAV1

Charakterisierung :

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6), δ/ppm : 4,88 (s, 1H), 4,27 - 4,21 (d, 2H), 4,1 - 4,07 (d, $J = 18,7$ Hz, 2H), 3,57 (s, 2H), 3,29 (s, 3H), 3,24 - 2,62 (bs, 2H), 2,28 - 1,62 (bs, 4H), 1,62 (s, 2H), 1,24 (s, 18H), 0,85(t, $J = 6,6$ Hz, 3H).

Probe	Anweisung	Comonomergehalt	M_w	Schmelzpunkt	Sol-Gel-Punkt
		/ mol%	/ kDa	/ °C	bei 235 °C nach
LsgTer 3	AAV1	9 (MEA) 1 (LA)	25	215	25 min
LsgTer 4	AAV1	8 (MEA) 2 (LA)	25	215	18 min
LsgTer 5	AAV1	7 (MEA) 3 (LA)	25	220	14 min
LsgTer 6	AAV1	6 (MEA) 4 (LA)	25	220	12 min
LsgTer 7	AAV1	5 (MEA) 5 (LA)	25	220	5 min

6.3.1.24 Poly(acrylnitril-co-methoxyethylacrylat-co-itaconsäure-mono-laurylester)



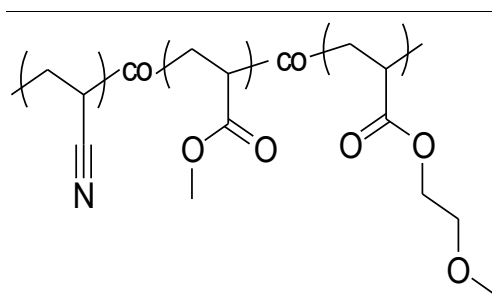
Synthese : nach AAV1

Charakterisierung :

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6), δ/ppm : 4,88 (s, 1H), 4,27 - 4,21 (d, 2H), 4,1 - 4,07 (d, $J = 18,7$ Hz, 2H), 3,57 (s, 2H), 3,29 (s, 3H), 3,24 - 2,62 (bs, 1H), 2,28 - 1,62 (bs, 4H), 1,62 (s, 2H), 1,24 (s, 18H), 0,85(t, $J = 6,6$ Hz, 3H).

Probe	Anweisung	Comonomergehalt	M_w	Schmelzpunkt	Sol-Gel-Punkt
		/ mol%	/ kDa	/ °C	bei 235 °C nach
LsgTer 2	AAV1	9,5 (MEA) 0,5 (LA-ITA)	25	215	Nicht messbar

6.3.1.25 Poly(acrylnitril-co-methoxyethylacrylat-co-methylacrylat)



Synthese : nach AAV1

Charakterisierung :

NMR: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6), δ/ppm : 4,27 - 4,21 (d, 2H), 3,69 (t, $J = 8,4$ Hz, 3H), 3,57 (s, 2H), 3,29 (s, 3H), 3,24 - 2,62 (bs, 2H), 2,28 - 1,62 (bs, 4H).

Probe	Anweisung	Comonomergehalt / mol%	M_w / kDa	Schmelzpunkt / °C	Sol-Gel-Punkt bei 235 °C nach
LsgTer 10	AAV1	5 (MEA) 5 (MA)	25	200	10 min

6.3.2 Arbeitsvorschrift Kinetik

Für die Durchführung der kinetischen Untersuchungen wurden die Proben dem nachfolgenden Beispiel folgend vorbereitet und die Messungen entsprechend durchgeführt. Alle Monomere wurden von Stabilisatoren gereinigt und der Initiator mittels Umkristallisation von unerwünschten Substanzen befreit.

Durchführung Kinetik (Beispiel: $c = 1\text{M}$ Acrylnitrillösung in NMP mit 0,01 mol% V-65)

Es werden 0,53 g Acrylnitril und 25 mg V-65 in 9,61 g N-Methyl-2-pyrrolidon, in einem mit Septum versehenen Schlenkrohr, gelöst und drei mal über das Freeze-Pump-Thaw-Verfahren von Sauerstoff befreit. Mit einer 2 mL Spritze werden 2 mL der Lösung aus dem Schlenkrohr entnommen und in die -auf gewünschte Temperatur vorgeheizte- Kapillare des Biegeschwingers gegeben.

Die Messung der Reaktion startet mit Erreichen der gewünschten Temperatur. Es wird die Dichte

zum Startzeitpunkt bis zum Ende der Messung nach 3 Minuten notiert. Die Messabstände liegen hierbei bei 20 Sekunden.

Kalibration der Messungen

Für eine korrekte Bestimmung der kinetischen Parameter musste eine Kalibration der Messlösungen erfolgen. Hierfür wurden aus 4 Punkten bestehende Kalibrationsgraden für alle vorgesehenen Messungen durchgeführt. Diese vier Punkte entsprechen den Umsätzen 0 %, 2,5 %, 5 % und 10 % der Polymerisationsreaktion.

6.3.3 Arbeitsvorschrift r-Parameter

Zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter wurden alle eingesetzten Monomere und Lösungsmittel über Freeze-Pump-Thaw-Verfahren von Sauerstoff befreit und der eingesetzte Initiator vor dem Einsatz umkristallisiert. Dem folgenden Beispiel folgend wurden alle Reaktionen durchgeführt.

Durchführung zur Bestimmung der r-Parameter (10 mol%iges Copolymer; $c = 6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)

Es werden 3,44 g Acrylnitril und 0,94 g Methoxyethylacrylat in 12 g N-Methyl-2-pyrrolidon gegeben und 18 mg V-65 hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird auf 60 °C erhitzt. Die Reaktionsdauer beträgt 20 Minuten, nach dieser Zeit wird das Gemisch in eiskaltem Methanol gefällt, mit dest. Wasser und Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C getrocknet.

Messergebnisse zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter

Tabelle 29: Messergebnisse des Anteils MEA im Copolymer bei 65 °C aus Lösungspolymerisation in NMP mittels $^1\text{H-NMR}$.

	Anteil Methoxyethylacrylat / mol%							
Vorlage	5	10	15	20	25	30	50	75
Probe1	4,3	8,7	13,1	17,9	22,5	26,6	44,6	71
Probe2	4,3	8,6	13,3	17,6	22,8	26,2	46,5	71,2
Probe3	4,3	8,8	13,2	17,7	22,3	26,3	46,6	71,4

Tabelle 30: Messergebnisse des Anteils MEA im Copolymer bei 90 °C aus Lösungspolymerisation in NMP mittels $^1\text{H-NMR}$.

	Anteil Methoxyethylacrylat / mol%				
Vorlage	10	20	30	50	75
Probe1	9,2	20,1	26,9	39,8	73,1
Probe2	9,3	20,2	27	45,6	73,2
Probe3	9,5	20	26,8	44,3	73,4

Tabelle 31: Messergebnisse des Anteils MEA im Copolymer aus Fällungspolymerisation nach AAV2 mittels $^1\text{H-NMR}$.

	Anteil Methoxyethylacrylat / mol%						
Vorlage	2	5	7	10	13	15	20
Probe1	2,2	5,7	8	9,9	12	13	24
Probe2	2,3	5,8	8,1	10	12,2	13,1	24,5
Probe3	2,1	5,7	7,9	10	11,9	12,9	23,6

Literaturverzeichnis

- [1] W. Sobek; Themenheft Forschung Nr.3 : Leichtbau, Universität Stuttgart, **2007**, 70ff.
- [2] <http://www.hug-technik.com/inhalt/ta/metall.htm> Stand : 01.10.2015.
- [3] A. Plath, CFK-Valley Convention, **13.06.2012**.
- [4] SGL Carbon, Präsentation : Carbon based sustainable Solutions towards less CO2.
- [5] Pressemitteilung Composites Europe vom **25.07.13**.
- [6] G. Niederstadt; Ökonomischer und ökologischer Leichtbau mit faserverstärkten Polymeren: Gestaltung, Berechnung und Qualifizierung, **1997**, Expert-Verlag.
- [7] Patent US 223898 A.
- [8] J.Liu, Z.Yue, H.Fong; Small Journal, **2009**, x, 1ff.
- [9] P. Eyerer; Ganzheitliche Bilanzierung: Werkzeug zum Planen und Wirtschaften in Kreisläufen, **1996**, ISBN-13 : 978-3540593560, 509.
- [10] E.Frank, F.Hermanutz, R.Buchmeiser; Macromol. Mater. Eng., **2012**, 297, 493ff.
- [11] FNR Projekt Förderkennzeichen: 22019106.
- [12] X. Huang; Materials, **2009**, 2, 2369ff.
- [13] Frost & Sullivan, European Markets for High Performance Fibres, M220-39, Juni **2008**.
- [14] T.Kraus,M.Kühnel; Carbon Composites , Composites-Marktbericht **2014**.
- [15] B. Wohlmann; Präsentation : Kohlenstoff-Fasern, Eigenschaften, Anwendungen und Herstellung; Toho Tenax.
- [16] E. Fitzer; Carbon Fibers Filaments and Composites, **1990**, Volume 177, NATO ASI Series, 3ff.
- [17] D.L. Chung; Carbon Fibre Composites, Butterworth-Heinemann: Boston, USA, **1994**.
- [18] Darstellung von Joshua Neudeck..
- [19] J.G. Morley; High-Performance Fibre Composites, Academic Press: Orlando, USA, **1987**.
- [20] W. Johnson, W. Watt; Nature, **1967**, 215, 384ff.
- [21] W. Johnson, W. Watt; Appl. Polym. Symp., **1969**, 9, 215ff.
- [22] B.J. Wicks; J. Nucl. Mater., **1975**, 56, 287ff.
- [23] A. Fourdeux, R. Perret, W. Ruland; First International Konferenz of Carbon Fibres, **1971**, Plastics Institute : London, 57ff.
- [24] D.D. Eddie; Carbon, **1998**, 36, 345ff.
- [25] Datenblatt Toray "T1000G".

- [26] Hiroaki Kobayashi; Toray Advanced Materials Symposium, September **2006**.
- [27] Tetsuya Suzuki, The Ninth Japan International SAMPE Symposium, **2005**.
- [28] E. Frank, L.M. Steudle, D. Ingildeev, J.H. Spörl, M.R. Buchmeiser; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 5262ff.
- [29] JP002003292528A.
- [30] J.B. Donnet, R.C. Bansal; *Carbon Fibers*, **1990**, Marcel Dekker, 1ff.
- [31] J.S. Tsai, C.H. Lin; *J. Appl. Polym. Sci.*, **1991**, 43, 679ff.
- [32] L.H. Peebles; *Carbon Fibers: Structure and Formation*, CRC Press, New York, USA, **2005**, 130ff.
- [33] P.Bajaj, T.V. Sreekumar, K. Sen; *Polymer*, **2001**, 42, 1707ff.
- [34] Q. Ouyang, L. Cheng, H. Wang, K. Li; *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, 93, 1415ff.
- [35] Z.Fu, Y.Gui, S.Liu, Z.Wang, B.Liu, C.Cao, H.Zhang; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**, 131, 40834ff.
- [36] V.A. Bhanu et al; *Polymer*, **2002**, 43, 4841ff.
- [37] K. Frigge, A. Büchtemann, H.P. Fink; *Acta Polymerica*, **1991**, 42, 322ff.
- [38] A.R. Bunsell; *Fibre Reinforcements for Composite Materials*, Elsevier Science Publishers B.V., **1988**.
- [39] A.K. Gupta, D.K. Paliwal, P.J. Bajaj; *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, 70, 2703ff.
- [40] G. Henrichsen; *Angew. Makromol. Chem.*, **1974**, 20, 121ff.
- [41] P. Rangarajan, J. Yang, V. Bhanu, D. Godshall, J. McGrath, G. Wilkes, D. Baird; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 85, 69ff.
- [42] H.A. Stuart; *Die Physik der Hochpolymeren*, 4. Band, Springer-Verlag, **1956**, ISBN 978-3-662-01379-3.
- [43] Frushour&Knorr; *Handbook of Fiber Science*, Lewin&Pierce, Marcel Dekker, New York, USA, **1998**, 869f.
- [44] US000004935180A.
- [45] US2692875.
- [46] US3984601.
- [47] F.S. Baker, *Low Cost Carbon Fiber from Renewable Resources*, **2010**.
- [48] F.L. Paulauskas; *Melt Processable PAN Precursoren for High Strenght, Low-Cost Carbon Fiber*, **2012**.
- [49] F.L. Paulauskas; *Melt Processable PAN Precursor for High Strength, Low-Cost Carbon Fiber*,

2014.

- [50] B. Tieke; Makromolekulare Chemie, 2. Auflage, Wiley-VCH, **2005**, ISBN 978-3-527-31379-2.
- [51] R.A. Hutchinson, J.H. McMinn, D.A. Paquet Jr., S. Beuermann, C. Jackson; Ind. Eng. Chem. Res., **1997**, 36, 1103ff.
- [52] F.R. Mayo, F.M. Lewis; J. Am. Chem. Soc., **1944**, 66, 1594ff.
- [53] Y.D. Ma, Y.C. Won, K. Kubo, T. Fukuda; Polymer, **1994**, 35, 1375ff.
- [54] O.F. Olaj, I. Schöll-Bitai; Eur. Polym. J., **1989**, 25, 635ff.
- [55] T.P. Davis, K.F. O'Driscoll, M.C. Piton, M.A. Winnik; Macromolecules, **1989**, 22, 2785ff.
- [56] M. Fineman, S.D. Ross; J. Polym. Sci., **1950**, 2, 259ff.
- [57] K. Matyjaszewski, T.P. Davis; Handbook of Radical Polymerization; Wiley-Interscience; 2002..
- [58] T. Fukuda, Y.D. Ma, H. Inagaki; Macromolecules, **1991**, 24, 370ff.
- [59] Y.D. Ma, T. Fukuda, H. Inagaki; Macromolecules, **1985**, 18, 26ff.
- [60] M. Buback, C. Kowollik; Macromolecules, **1999**, 32, 1445ff.
- [61] H.J. Harwood; Macromol. Chem., Macromol. Symp., **1987**, 10/11, 331ff.
- [62] Y. Semchikov; Macromol. Symp., **1996**, 111, 317ff.
- [63] T. Alfrey, C.C. Price; J. Polym. Sci., **1947**, 2, 101ff.
- [64] K. Matyjaszewski, T. B. Davis; Handbook of Radical Polymerization, Wiley-Interscience, Hoboken, **2002**.
- [65] F.R. Mayo; J. Am. Chem. Soc., **1948**, 70, 3689ff.
- [66] W.J. Bengough, R.A.M. Thomson; Trans. Faraday Soc., **1960**, 56, 407ff.
- [67] J.C. Robb, D. Vosfi; Trans. Faraday Soc., **1959**, 55, 558ff.
- [68] S.W. Benson, A.M. North; J. Am. Chem. Soc., **1962**, 84, 935ff.
- [69] D.G. Smith; J. appl. Chem., **1967**, 17, 339ff.
- [70] C.H. Bamford, A.D. Jenkins; Proc. R. Soc., **1953**, 216, 515ff.
- [71] P.F. Onyon; Trans. Faraday Soc., **1956**, 52, 80ff.
- [72] A.D. Jenkins; Trans. Faraday Soc., **1958**, 54, 1895ff.
- [73] Patente : DE 254672, DE250690, DE255129.
- [74] DE570980.
- [75] DE573648.
- [76] DE654989.
- [77] US2068424.

- [78] R.M. Fitch, Y.K. Kamath; Am. Chem. Soc., Div. Org. Coat. Plast. Chem., **1974**, 34, 588ff.
- [79] R.M. Fitch, L.B. Shih; Prog. Colloid Polym. Sci., **1975**, 56, 1ff.
- [80] J.L. Gardon; J. Polym. Sci., Part A-1, **1968**, 6, 623ff + 643ff.
- [81] G.W. Poehlein, J.W. Vanderhoff; J. Polym. Sci., **1973**, 11, 447ff.
- [82] H. Fikentscher; Angew. Chem., **1938**, 51, 433ff.
- [83] H. Fikentscher; Kunststoffe, **1963**, 53, 734ff.
- [84] W.D. Harkins; J. Polym. Phys., **1945**, 13, 381ff.
- [85] W.D. Harkins; J. Polym. Phys., **1946**, 14, 47ff.
- [86] W.D. Harkins; J. Am. Chem. Soc., **1947**, 69, 1428ff.
- [87] C.S. Chern; Prog. Polym. Sci., **2006**, 31, 443ff.
- [88] A.M.van Herk, R.G.Gilbert; Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation; Second Edition; Wiley&Sons, **2013**.
- [89] US 5618901.
- [90] S.J. McCarthy, E.E. Elbing, I.R. Wilson, R.G. Gilbert, D.H. Napper, D.F. Sangster; Macromolecules, **1986**, 19, 2440ff.
- [91] L. Boguslavsky, S. Baruch, S. Margel; J. Colloid and Interface Sci., **2005**, 289, 71ff.
- [92] R.G. Gilbert; "Emulsion Polymerization, A Mechnistic Approach", Academic Press, San Diego , USA , **1995**, ISBN : 0122830601.
- [93] H.H.Chae, B.-H.Kim, S.H. Lee, K.S.Yang; Journal of Korean Chemical Society, **2013**, 57, 289ff.
- [94] H.Teng, K.Koike, D.Zhou, Z.Satoh, Y.Koike, Y.Okamoto; J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **2009**, 47, 315ff.
- [95] Z.Fu, Y.Gui, C.Cao, B.Liu, C.Zhou, H.Zhang; J. Mater. Sci., **2014**, 49, 2864ff.
- [96] P.Köberle, A.Laschewsky, D.van den Boogaard; Polymer, **1992**, 33, 4029ff.
- [97] R. Devi; IJRR, **2014**, 2, 18ff.
- [98] C. Chiccoli, P. Pasini, L. R. Evangelista, R. T. Teixeira-Souza, C. Zannoni; Phys. Rev. E, **2015**, 91, 22501ff.
- [99] WO 2016050479 A1.
- [100] Vorlesungsskript Polymere II: Polymerphysik, ETH Zürich, **WS 99/00**.
- [101] J.G.Drobny; Handbook of Thermoplastic Elastomers, Second Edition, Elsevier, **2014**.
- [102] A.K.Sikder, S.Reedy; Propellants Explos. Pyrotech., **2013**, 38, 14ff.
- [103] L.J.Young; Journal of Polymer Science, **1961**, 54, 411ff.

-
- [104] G.Rehage; Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, **1977**, 81, 968ff.
- [105] M.M.Coleman, G.T.Sivy; Carbon, **1981**, 19, 123ff.
- [106] Persönliche Korrespondenz mit Verantwortlichen im entsprechenden Projekt.
- [107] L.Patron, C.Mazzolini, A.Moretti; J. Polymer Sci., **1973**, 42, 405ff.
- [108] W.M.Thomas, E.H.Gleason, J.J.Pellon; J. Polym. Sci., **1955**, 17, 275ff.
- [109] M.Lazár, P.Ambrovic; chem. zvesti, **1969**, 23, 881ff.
- [110] M.Buback, H.Lendle; Z. Naturforsch., **1979**, 34a, 1482ff.
- [111] B.M.Louie, G.M.Carratt, D.S.Soong; J. appl. Polym. Sci., **1985**, 30, 3985ff.
- [112] M.S.Matheson, E.E.Auer, E.B.Bevilacqua, E.J.Hart; J. Am. Chem. Soc., **1951**, 73, 1700ff.
- [113] J.L.O'Brien, F.Gornick; J. Am. Chem. Soc., **1955**, 77, 4757ff.
- [114] Y.Yuan, I.Thomè, S.H.Kim, D.Chen, A.Beyer, J.Bonnamour, E.Zuidema, S.Chang, C.Bolm; Adv. Synth. Catal., **2010**, 352, 2892ff.

7 Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Abteilung Polymersynthese im Fachbereich Synthese und Polymertechnik am Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung in Potsdam-Golm im Zeitraum von Juni 2013 bis Mai 2016 bei Frau Dr. Lieske. Eingerichtet wurde die Arbeit im Institut für Chemie an der Mathematischen-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Potsdam.

An dieser Stelle sei allen gedankt, die mich in dieser Zeit unterstützt haben.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Laschewsky für die Übernahme des Erstgutachtens und für die hilfreichen Informationen, die er mir im Laufe der Arbeit hat zukommen lassen.

Frau Dr. Lieske danke ich für Einstellung als Doktorand und einem Thema, wie man es sich nicht besser wünschen kann. Auch bedanke ich mich für die großen Freiheiten in der wissenschaftlichen Planung und die Möglichkeiten, mich größtmöglich in dieses anspruchsvolle Projekt einzubringen. Ich danke Frau Dr. Lieske und Herrn Dr. Hahn für die großartige Betreuung sowie für die vielen wissenschaftlichen und persönlichen Gespräche, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Böker und Herrn Prof. Dr. Warzelhan danke ich für die Übernahme des Zweit- bzw. Drittgutachtens.

Ich danke Anke Neudeck für die großartigen Zuarbeiten und ein hervorragendes Arbeitsklima im Labor. Auch Patrick Tschörner und Viet Hildebrand sei für lustige Stunden in Büro und Labor gedankt. Für die technische Unterstützung insbesondere im Rahmen der Großversuche danke ich Anke Neudeck, Vivien Mikulla und Marco Schulze.

Für die Durchführung der GPC-Messungen danke ich Marlies Walter und Kathrin Jesse. Für die rheologischen Messungen bedanke ich mich bei Xenia Meinardus und Robert Protz. Für die NMR-Messungen bedanke ich mich bei Herrn Dr. Ebert, für die Fasertests danke ich Monika Heigel.

Des Weiteren danke ich Jefgeni Tarkhanov und Jens Erdmann für die Erklärungen zu Themen der Spinnverfahren und der Konvertierung.

Dr. Lieske, Anke Neudeck, Elke Neudeck und Viet Hildebrand danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Mein Dank gilt meiner Familie, die mir das Studium ermöglicht hat. Meiner Verlobten Anke Neudeck danke ich, dass sie mich 3 Jahre im Labor ertragen hat und mich auch zum Ende trotz Schwangerschaftshormonen immer unterstützt hat. Ferner danke ich Joshua Neudeck für die Anfertigung der Grafik zur Abbildung 2.

Jedem, der sich hier nicht wiederfinden sollte, sei gesagt, dass dies nicht böswillig geschah und dass er/sie mir immer in dankbarer Erinnerung bleiben wird.

8 Anhang

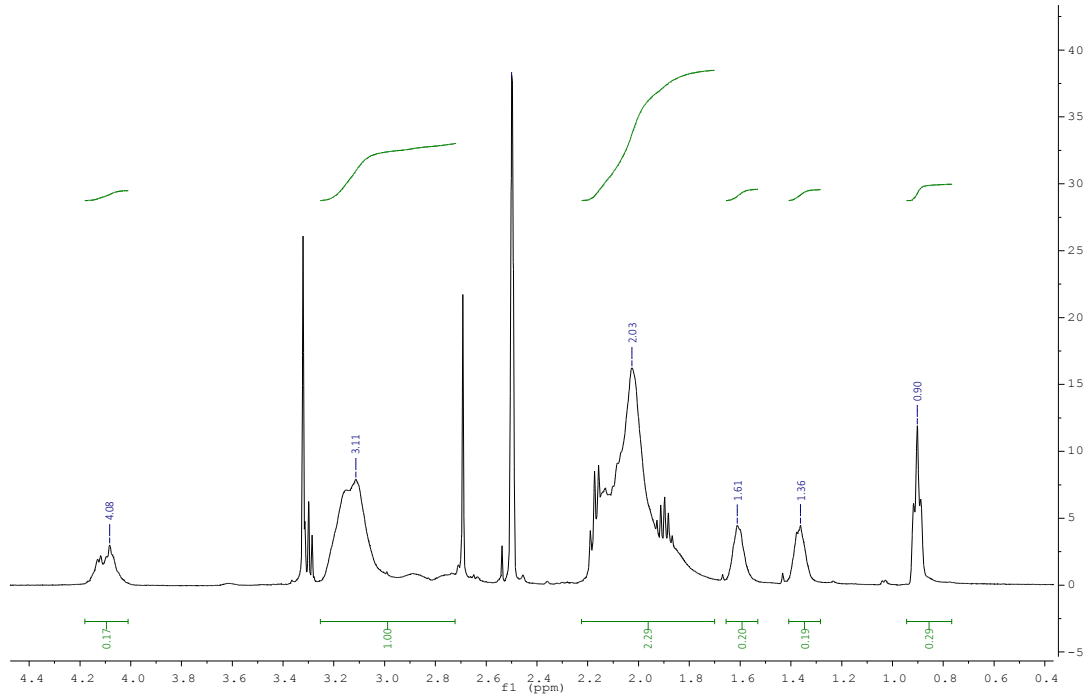


Abbildung 73: $^1\text{H-NMR}$ PAN-co-BA (LsgBA17).

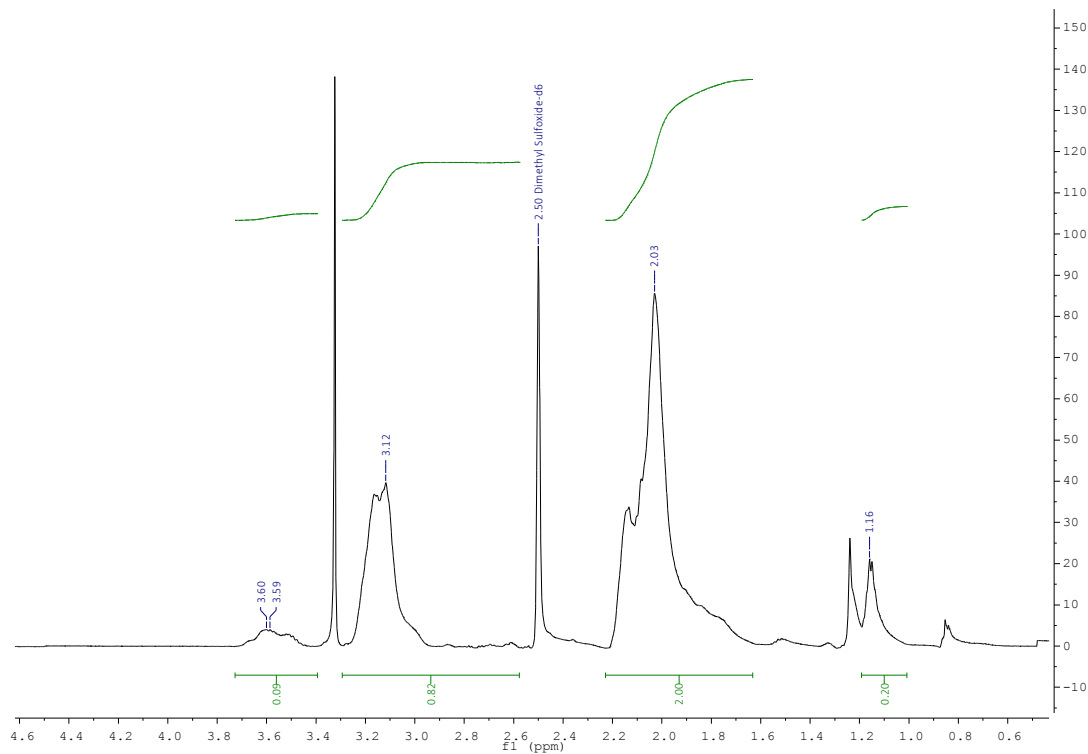
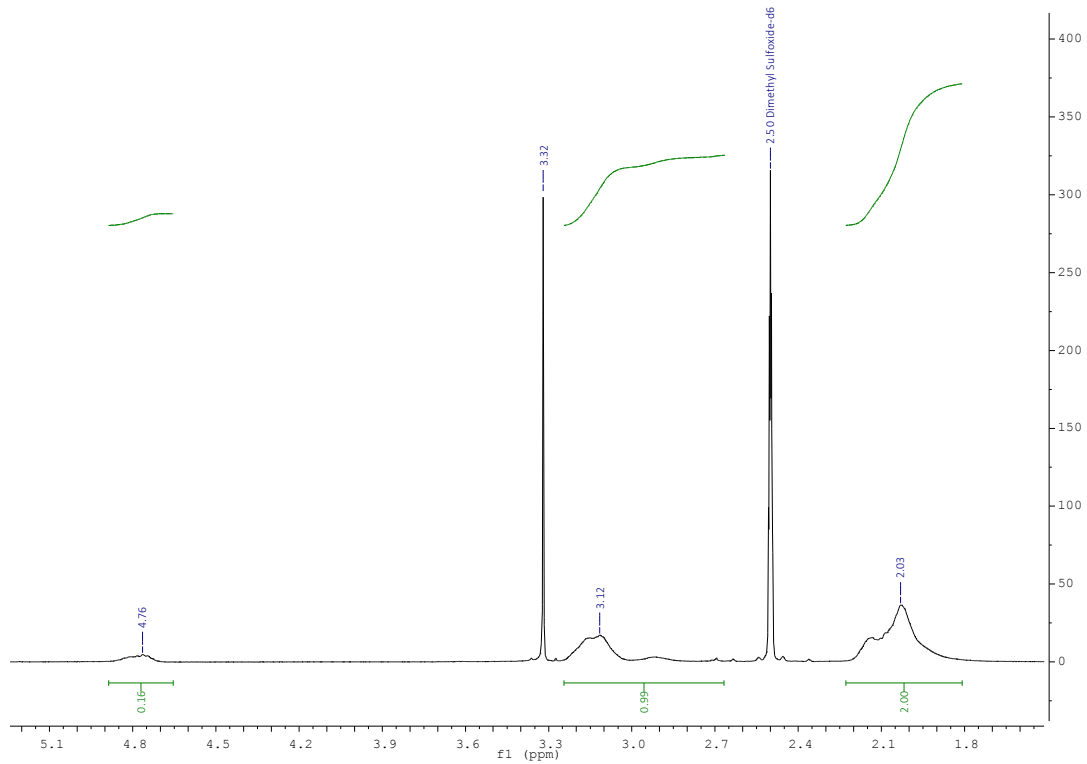
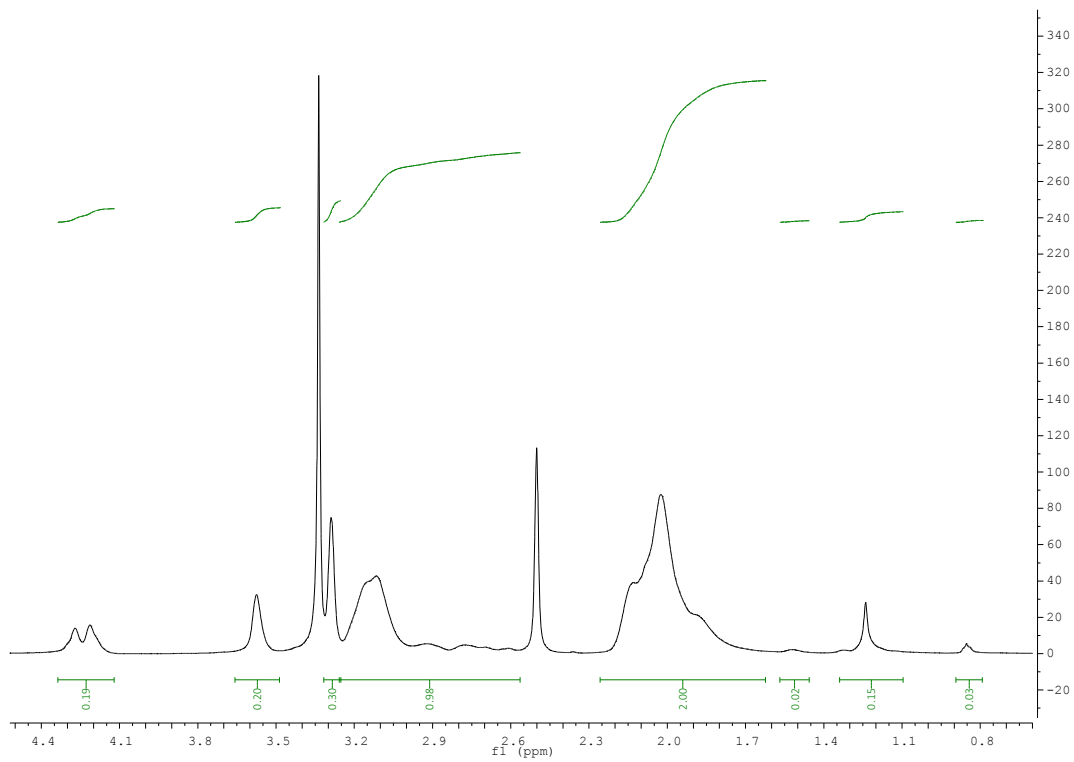


Abbildung 74: $^1\text{H-NMR}$ PAN-co-VE (LsgVE 1).

Abbildung 75: $^1\text{H-NMR}$ PAN-co-FEA (LsgFEA 1).Abbildung 76: $^1\text{H-NMR}$ PAN-co-MEA (SoilMEA 75).

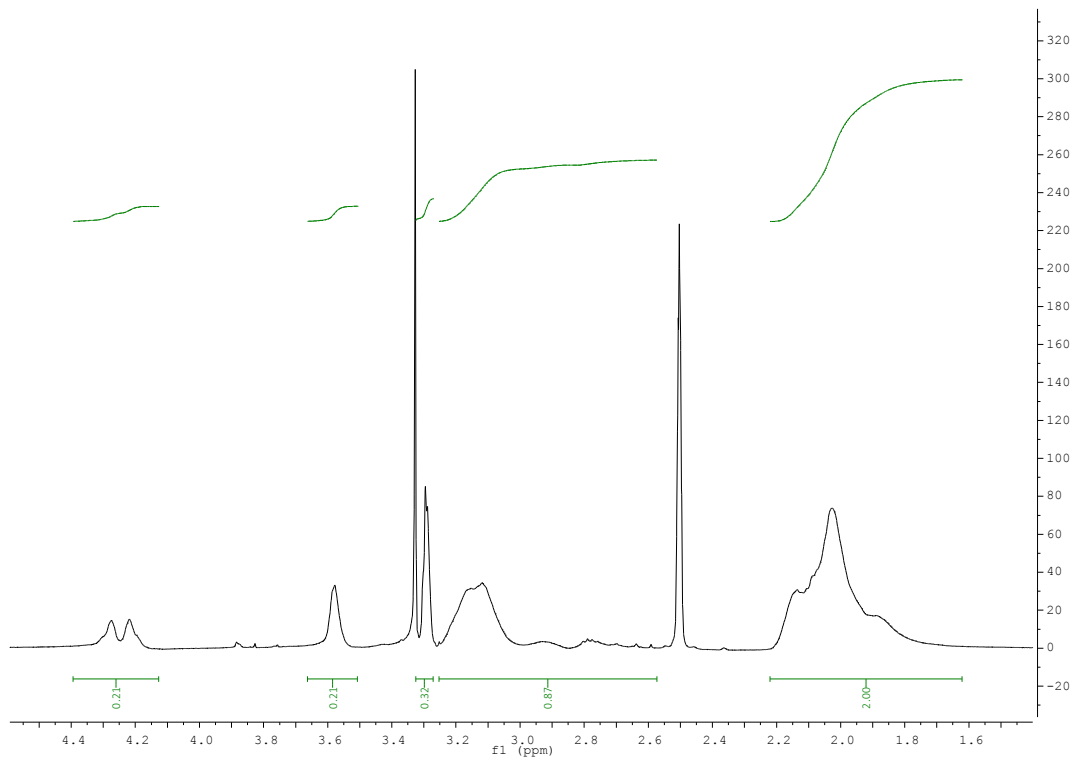


Abbildung 77: $^1\text{H-NMR}$ PAN-co-MEA (SoilMEA 68).

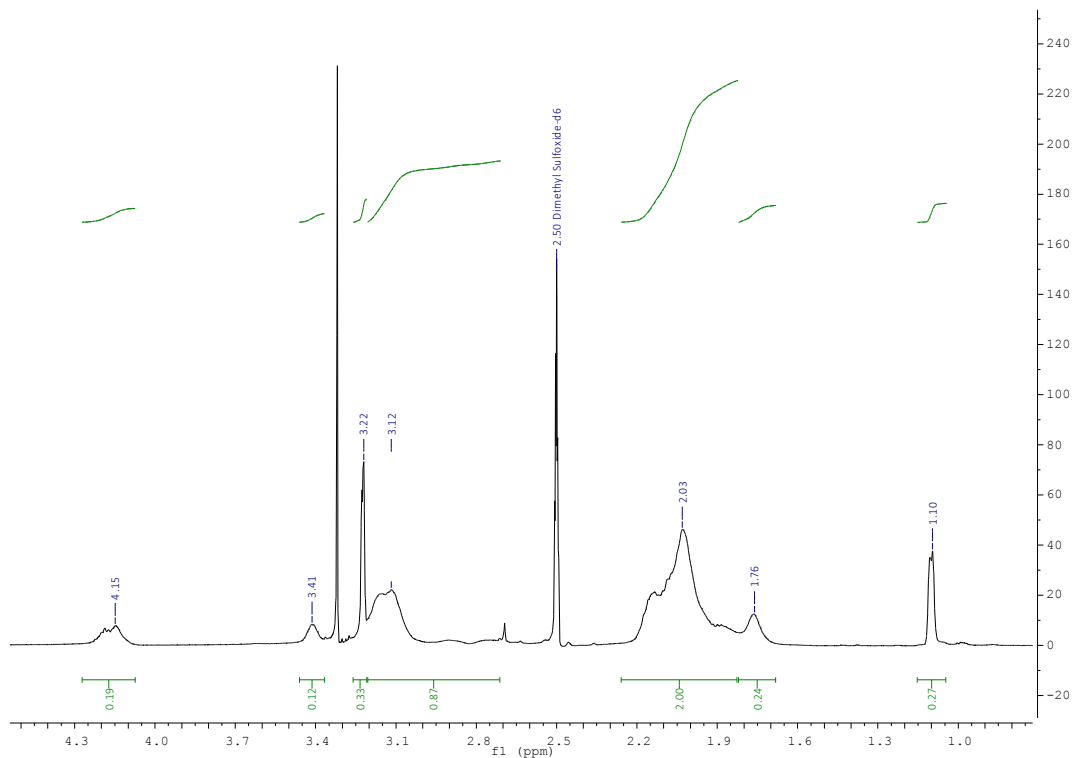
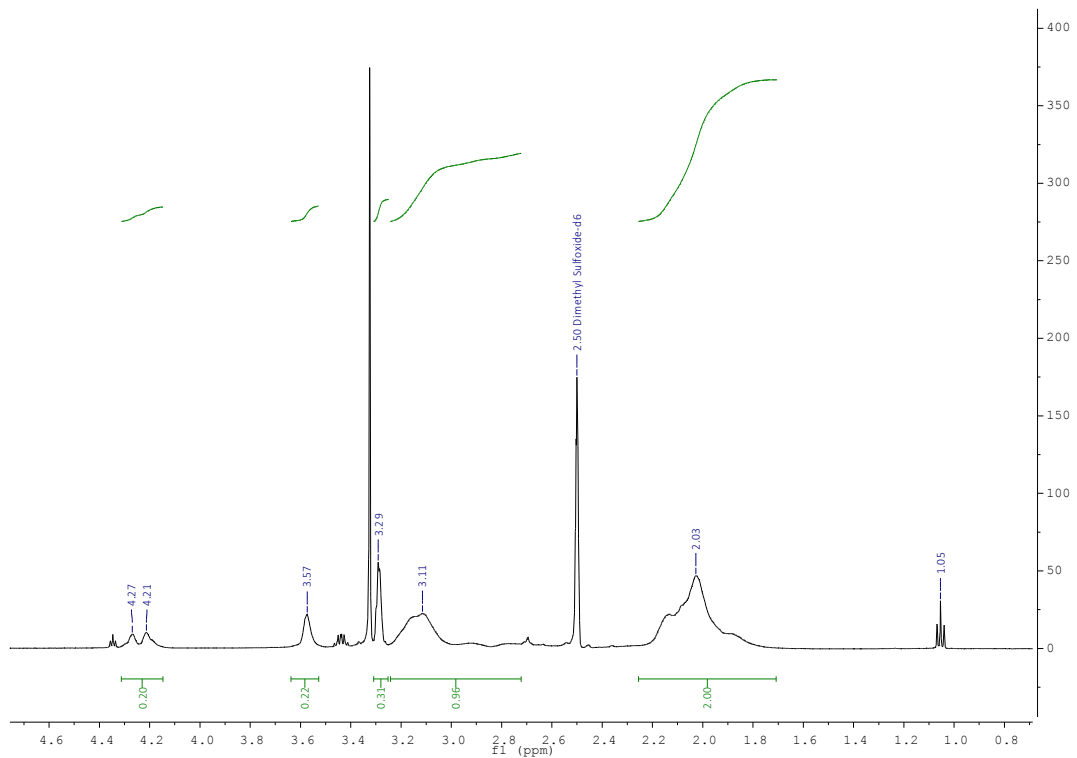
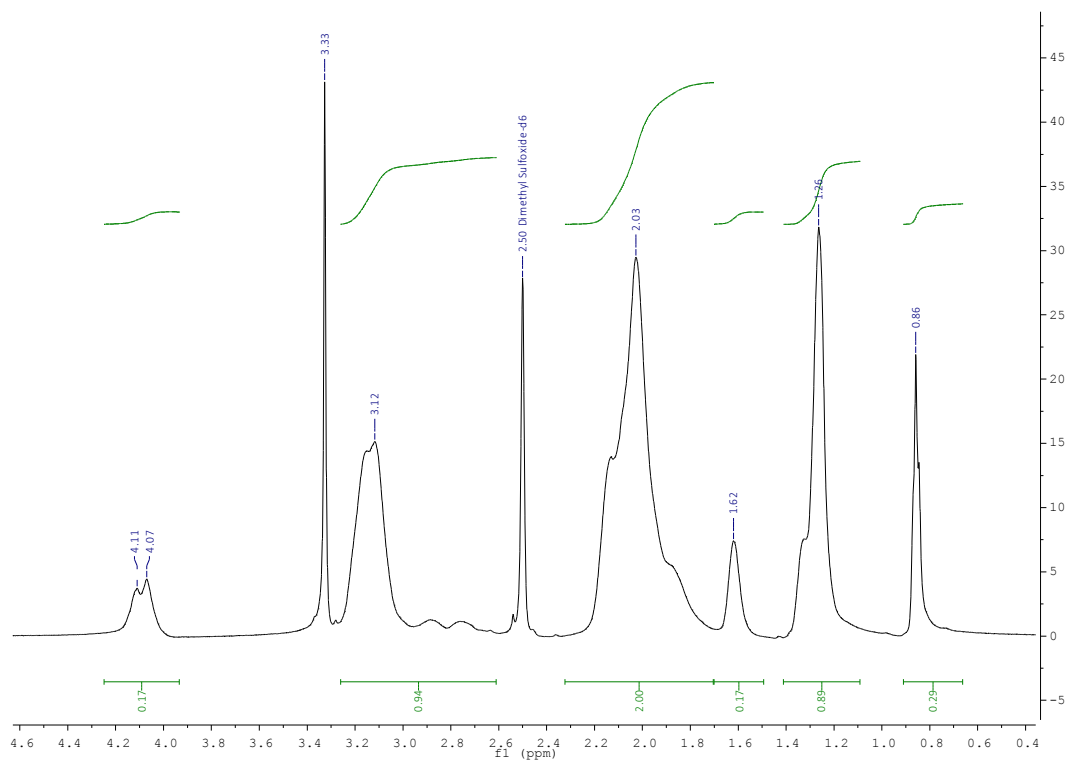
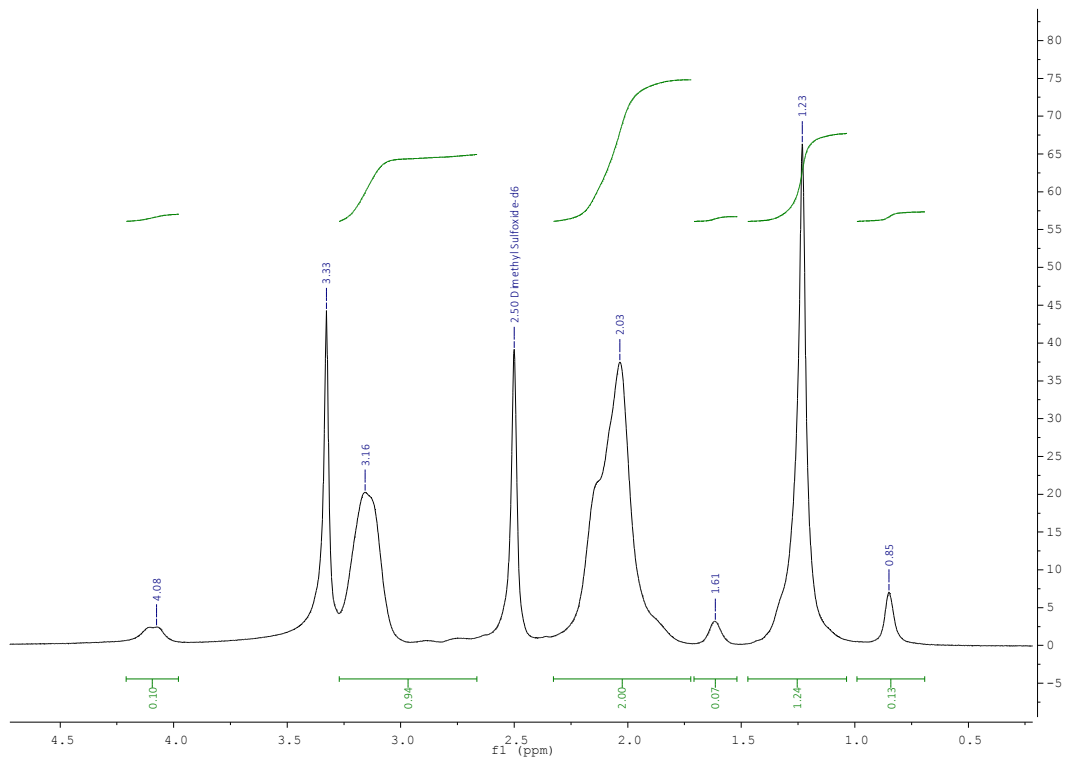
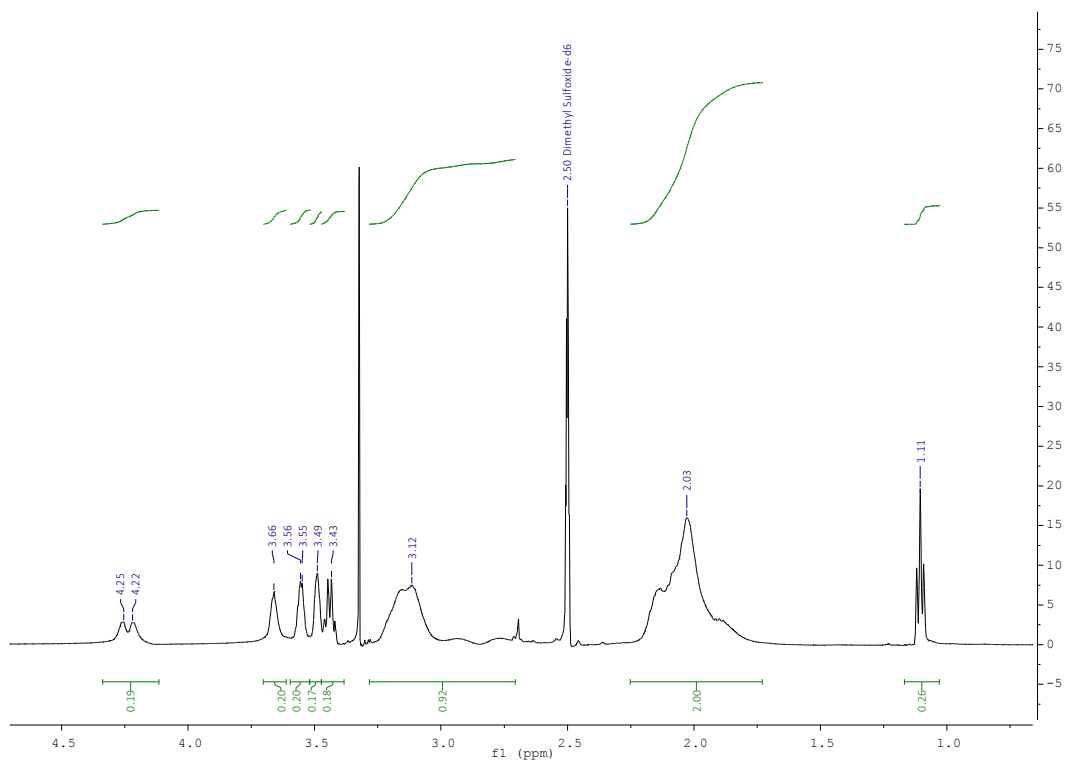


Abbildung 78: $^1\text{H-NMR}$ PAN-co-MBA (LsgMBA 1).

Abbildung 79: $^1\text{H-NMR}$ PAN-co-HPA (LsgHPA 4).Abbildung 80: $^1\text{H-NMR}$ PAN-co-OA (LsgOA 1).

Abbildung 81: ¹H-NMR PAN-co-StA (LsgStA 5).Abbildung 82: ¹H-NMR PAN-co-DEEA (LsgDEEA 1).

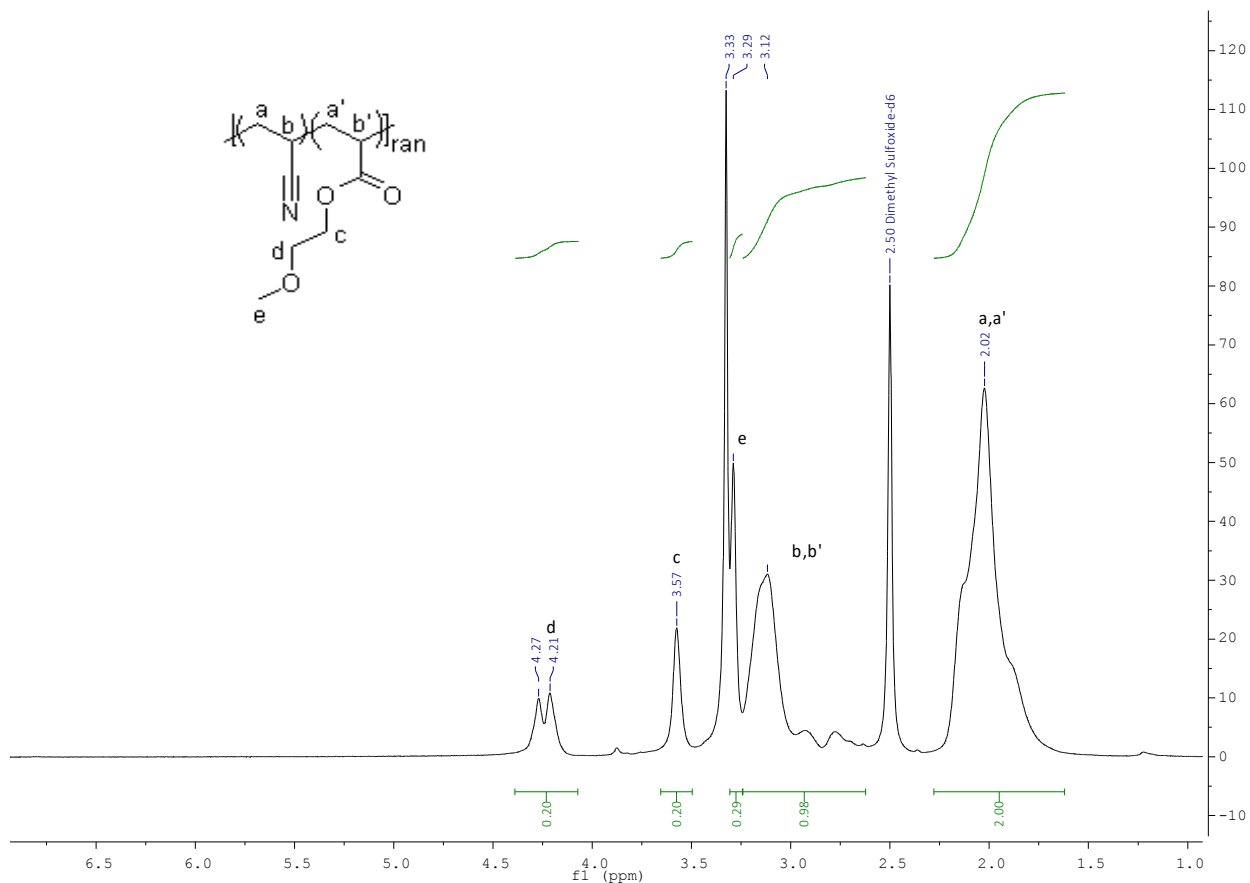


Abbildung 83: $^1\text{H-NMR}$ des Copolymer MEA1 aus Acrylnitril und Methoxyethylacrylat mit dem Ziel 10mol% Einbau der Zweitkomponente und Molmasse $M_w = 15 \text{ kDa}$ (HFIP-GPC, MALLS).

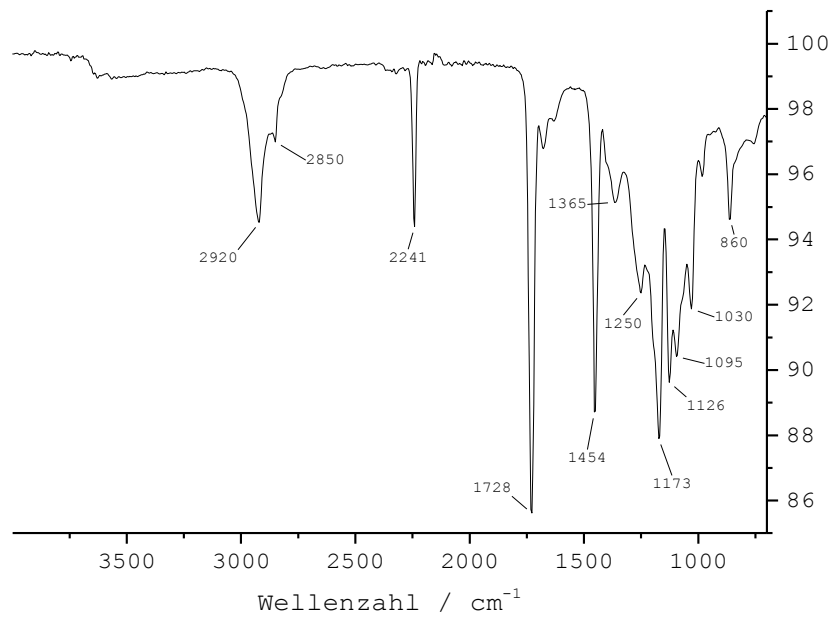


Abbildung 84: ATR-FT-IR PAN-co-MEA (SOilMEA 68).

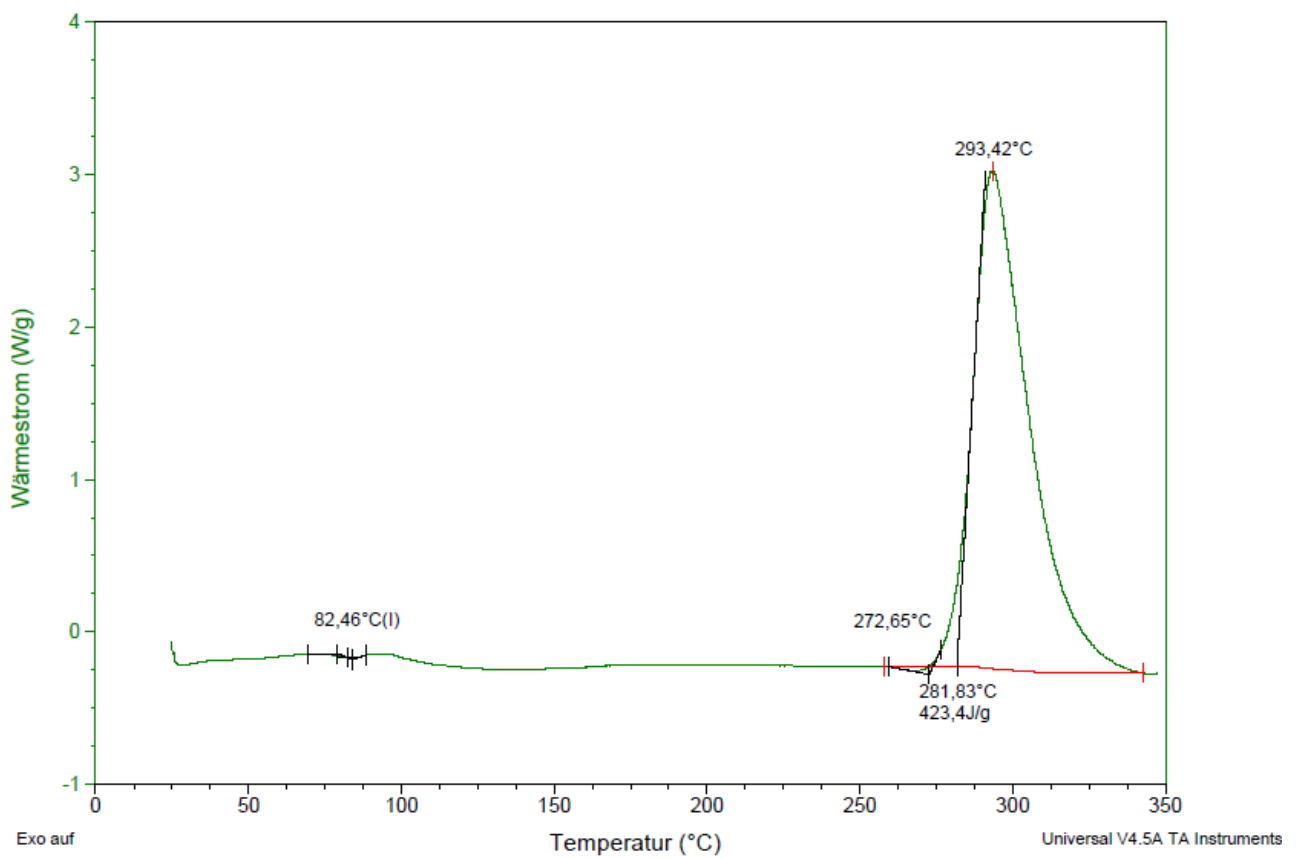


Abbildung 85: DSC PAN-co-BA (LsgBA17).

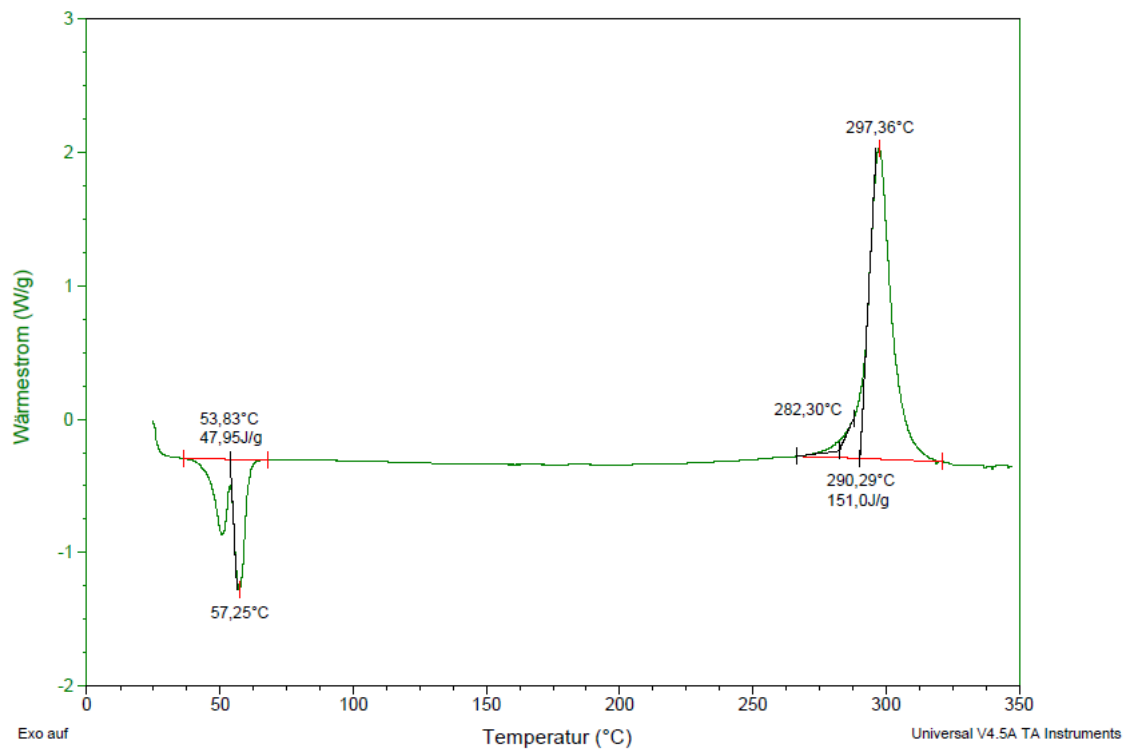


Abbildung 86: DSC PAN-co-StA (LsgStA 5).

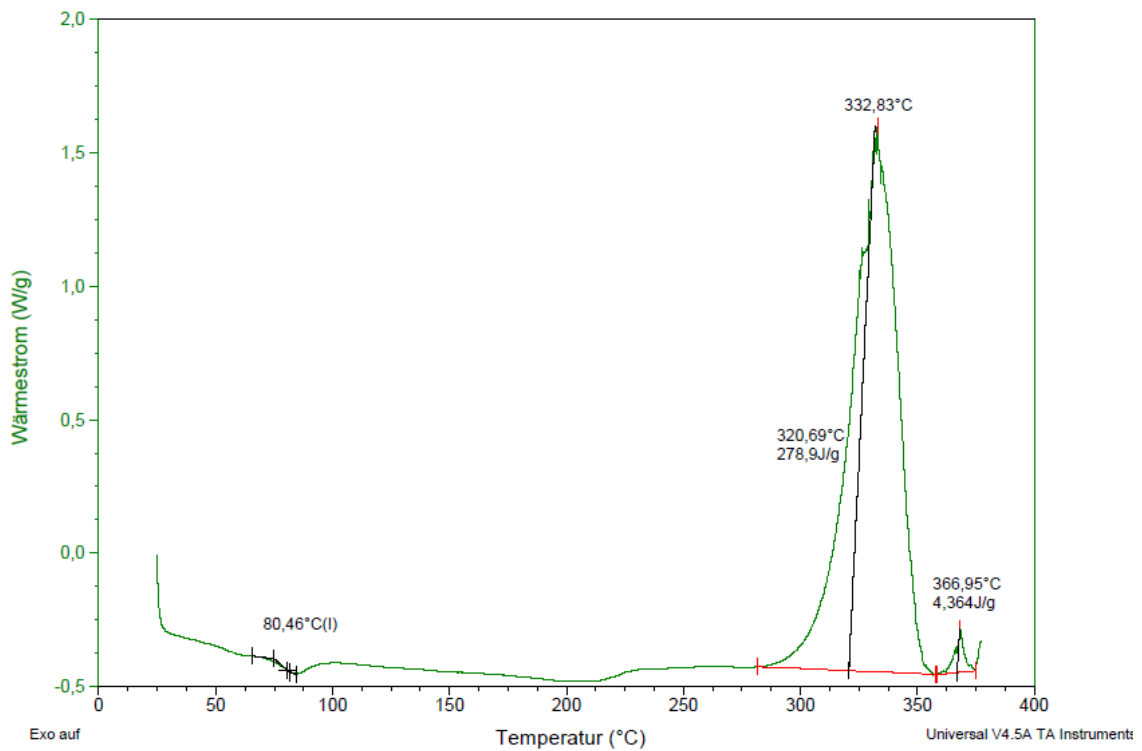


Abbildung 87: DSC PAN-co-MEA (LsgMEA 8).

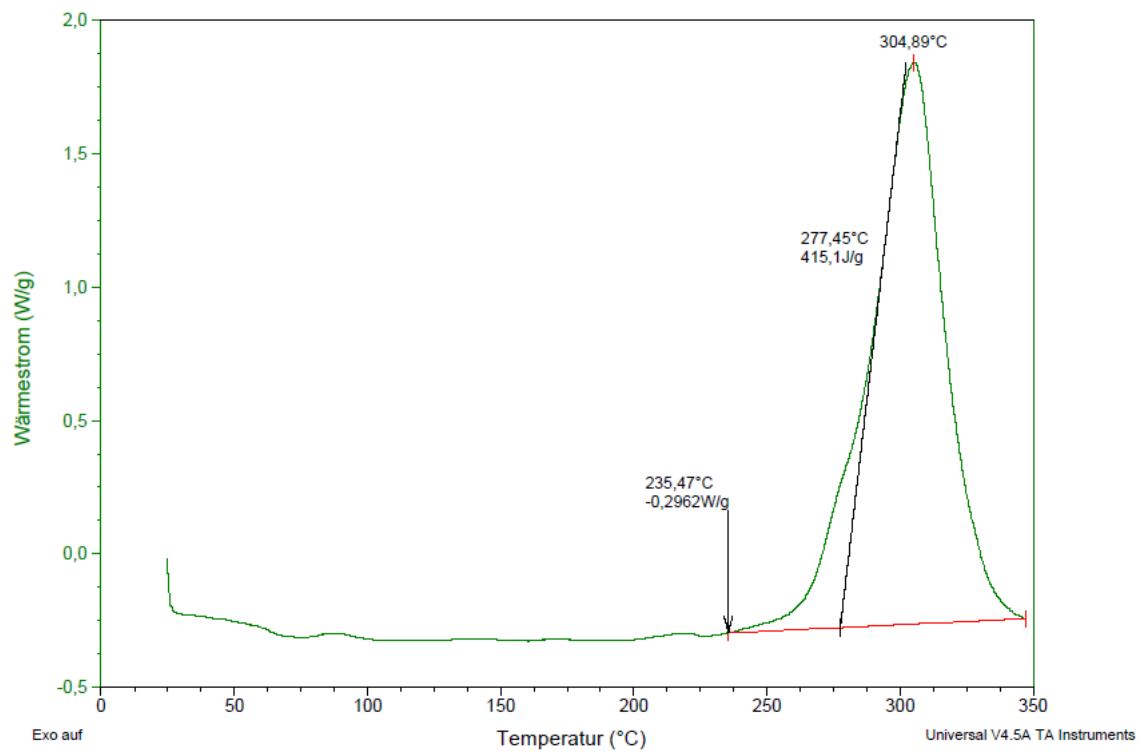


Abbildung 88: DSC PAN-co-MEA (LsgMEA 12).

9 Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass diese Arbeit von mir persönlich und nur mit der hier erwähnten Literatur und den erwähnten Hilfsmitteln angefertigt worden ist.

Potsdam, 04.09.2016

Mats Timothy Knoop