



Formalkinetische Auswertung von Polymerisationsreaktionen - Ein Ringversuch des "Arbeitskreises Polymere" der GEFTA

H. J. Flammersheim, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut. für Physikalische Chemie

• 1. Einführung

Eine Reihe von thermischen Analysenverfahren (vor allem DSC, TG und Dilatometrie) wird zunehmend für die Prozeßoptimierung technisch wichtiger Verfahren eingesetzt. Dabei sollen mit Hilfe möglichst weniger Messungen Voraussagen des Reaktionsverhaltens unter beliebigen komplizierten Bedingungen gemacht werden.

Formalkinetische Auswertung heißt:

- quantitative Beschreibung des Prozesses mittels eines an sich beliebigen mathematischen Modells
- Verwendung möglichst weniger frei wählbarer Parameter
- strikte Beschränkung auf die stichprobenartig getesteten Bedingungen (Temperaturbereich, Zusammensetzung)
- (weitgehender) Verzicht auf mechanistische Interpretation

Formalkinetische Auswertung nutzt:

- fast immer Vokabular und Vorstellungen der klassischen Homogenkinetik, erweitert um Ansätze aus der Kinetik von Reaktionen in mehrphasigen Systemen

Formalkinetische Auswertung ist auf die Bedürfnisse des Praktikers zugeschnitten:

- geringer Zeitbedarf für die Experimente
- Anfangs- und Endzustand des reagierenden Systems müssen nicht bekannt sein. Wichtig ist nur, daß sie reproduzierbar sind.
- einfaches Auffinden des optimalen Modells mit kommerzieller Software und ebenso einfache Erstellung von Voraussagen

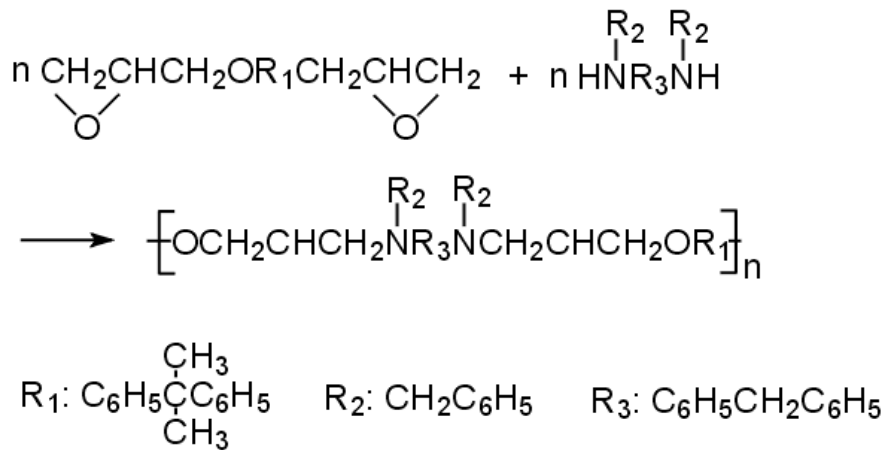
Ziel des vom AK Polymere initiierten Ringversuchs

1. Wie groß sind für ein einheitliches "bestes" Modell die Streuungen der formalkinetischen Parameter, die aus den in den einzelnen Laboratorien und mit den verschiedensten Gerätetypen erhaltenen Datensätzen gewonnen werden ?
2. Wie wirken sich diese Streuungen auf Vorhersagen des Reaktionsverhaltens aus? Sind die Streuungen also akzeptabel?
3. Bei 11 Versuchsteilnehmern aus Laboratorien der Industrie, Hochschulen und Gerätehersteller sollten repräsentative Aussagen möglich sein.

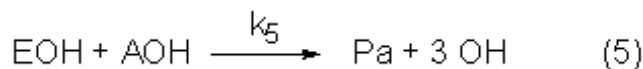
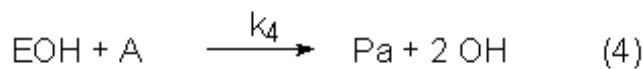
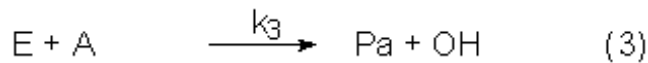
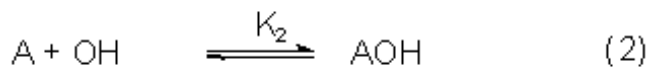
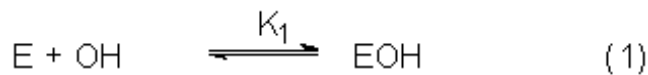
• 2. Experimentelles

- Auswahl des Systems Bisphenol-A-diglycidylether und N,N'-Dibenzyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, dessen Mechanismus der Polyaddition relativ einfach und bekannt ist [1].

Bruttoreaktion:



- wahrscheinlichster Mechanismus:



E = Epoxid, A = Amin, Pa = Polyaddukt,
AOH bzw EOH = wasserstoffbrückegebundene Komplexe zwischen Amin bzw. Epoxid und OH-Gruppen des Addukts

Während der lösungsmittelfreien Additionspolymerisation entsteht ein lösliches, lineares Polymer mit $M_n > 10000$ und $T_g = (88 \pm 3)^\circ\text{C}$. Die Reaktionswärmekapazität ist näherungsweise konstant.

- Die bei Raumtemperatur fast unbegrenzt haltbare, mikroheterogene Mischung der beiden festen Komponenten wurde allen Versuchsteilnehmern übergeben.
- Vereinbarung eines groben Versuchsprogramms:

a) temperaturprogrammierte Messungen mit wenigstens drei möglichst unterschiedlichen Heizraten. Als oberste Heizrate wurde 5 K min^{-1} empfohlen, da bei noch höheren Heizraten zur Reaktionsvervollständigung eine deutlich oberhalb 250°C liegende Temperatur erforderlich ist und Nebenreaktionen nicht mehr vernachlässigt werden können.

b) eventuelle isotherme Messungen bei 400, 430 und 460 K

- Vereinbarung einer einheitlichen Verfahrensweise vor dem Start der temperaturprogrammierten Experimente
- Aufschmelzen der Probe bei 115°C (ca. 30 s)
- Abschrecken auf $70\text{-}80^\circ\text{C}$, die Probe bleibt unterkühlt flüssig
- Start der Messung nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts

Da die nichtkatalysierte Reaktion 4 viel langsamer als die autokatalytischen Reaktionen 4 und 5 ist, kann der Umsatz während dieser Vorbehandlung vernachlässigt werden.

- Die korrekte Temperatur-, Wärme- und Wärmestromkalibrierung und eine sorgfältige Nulllinienkorrektur werden vorausgesetzt.
- Die Tabelle 1 listet Code-Nr. der Versuchsteilnehmer, Gerätetyp und durchgeführte Experimente auf

Nr.	Gerät	Heizraten in K min^{-1}	isotherme Reaktionstemperaturen in K
1	SETARAM 141	0.25, 1 und 4	-----
2	NETZSCH DSC 204	1, 2 und 5	400, 430 und 460
3	PERKIN-ELMER DSC7	0.5, 1, 2 und 5	400, 430 und 460
4	TA Instruments, MDSC 2920 PERKIN-ELMER DSC2	0.5, 1, 2 und 4 0.25, 0.5, 1, 2 und 5	----- 400, 410, 430, 440, 460 und 470
5	NETZSCH DSC 204	1, 2 und 5	-----
6	PERKIN-ELMER DSC7	1, 2 und 5	400, 430 und 460 K
7	METTLER DSC 821	1, 2 und 5	-----
8	TA Instruments 2920	0.5, 2 und 5	-----
9	PERKIN-ELMER DSC7	1, 2 und 5	-----
10	PERKIN-ELMER DSC7 METTLER DSC 820	0.25, 1 und 5 0.25, 1 und 5	----- -----
11	TA Instruments, MDSC 2920	0.25, 1 und 5	-----

Tab. 1: Versuchsteilnehmer, Gerätetypen und Experimente

3. Auswertung und Vorbehandlung der Rohdaten

- Formalkinetische Auswertung mittels des Software-Moduls "NETZSCH Thermokinetics" [2, 3].

Dieses Programm erlaubt unter Verwendung der multivariaten, nichtlinearen Regression die Ermittlung der jeweils besten Prozeßparameter für ein- oder mehrstufige (maximal 4) Prozesse, wobei die Einzelreaktionen unabhängig, parallel oder aufeinanderfolgend sein können. Jeder Reaktionsschritt kann wahlweise durch die üblichen Geschwindigkeitsgesetze der Homogen- bzw. Heterogenkinetik beschrieben werden.

- Da ein Datensatz maximal 8 Einzelmessungen umfassen kann, wurden die Meßkurvensätze aller Versuchsteilnehmer getrennt ausgewertet.
- Bei Vorliegen temperaturprogrammierter und isothermer Experimente wurden diese getrennt und gemeinsam ausgewertet.
- Eine von jedem Versuchsteilnehmer mitgelieferte Indium-Schmelzkurve erlaubte die Bestimmung einer individuellen Korrekturfunktion für die Entschmierung und Temperaturkorrektur der Messungen. Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen war der Einfluß dieser Korrektur sehr gering.
- Kritisch war die Festlegung der Peakbasislinie, sowohl bei temperaturprogrammierten Messungen (bedingt durch Temperaturintervalle von fast 200 K) als auch bei isothermen Experimenten (Meßzeiten von mehreren Stunden).
- Bei idealer Nulllinienkorrektur (einschließlich Berücksichtigung unterschiedlicher Isothermenniveaus für Nulllinie und Messung am Anfang und Ende der Reaktion, sogenannter C_p -Modus) und Konstanz aller Geräteparameter sollte die Basislinie für temperaturprogrammierte Messungen eine sehr wenig in endotherme Richtung geneigte Gerade sein.

Das folgt aus Abb.1, die die C_p -Funktionen für 1. und 2. Aufheizen der Reaktionsmischung zeigt, erhalten aus den wenigen vorliegenden Messungen mit der temperaturmodulierten Technik. Bei einer Wiederholstreuung innerhalb eines Labors von 2.5 bis 3% und einer nur wenig schlechteren Reproduzierbarkeit von Messungen aus verschiedenen Labors (4 bis 5%) ergibt sich ein $\Delta_r C_p(T)$, das zwischen Beginn und Ende der Reaktion annähernd linear um ca. $0.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ steigt. Daraus berechnet sich z.B. bei $dT/dt = 1 \text{ K min}^{-1}$ ein Versatz des DSC-Signals von $3.3 \cdot 10^{-3} \text{ W g}^{-1}$ (ca. 3% des maximalen Reaktionsignals)

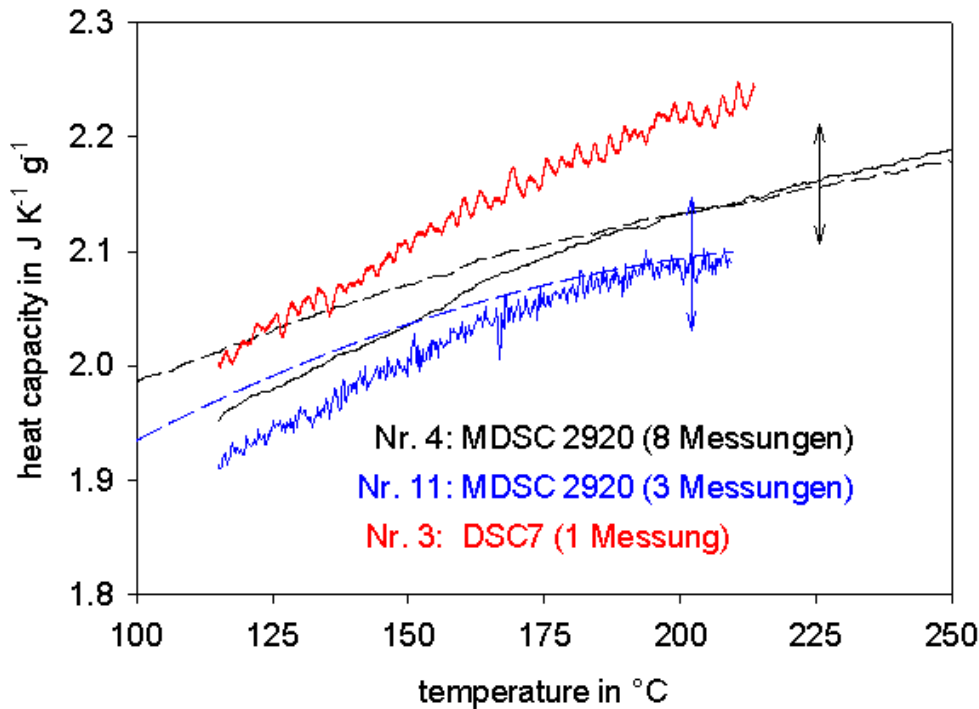


Abb. 1: (mittlere) C_p -Funktionen für 1. und 2. Aufheizen, erhalten aus dem Speicher- bzw. reversing-Anteil des Meßsignals durchgezogen: 1. Heizlauf, gestrichelt: 2. Heizlauf

- Drei Gruppen von Messungen standen zur Verfügung, wobei in der angegebenen Reihenfolge der Zeitbedarf aber auch die Zuverlässigkeit der Experimente sinken:
 - a. Messungen im C_p -Modus mit Nulllinienkorrektur von 1. und 2. Messung
 - b. normal (kein C_p -Modus) bezüglich der Nulllinie korrigierte 1. und 2. Messung.

In den meisten Fällen war die nach a. und b. erhaltene Wiederholungsmessung mehr oder weniger gekrümmt, wobei die Krümmung jedoch in Gebieten fehlender Reaktion der der 1. Messung entsprach. Die Hauptunsicherheit ergibt sich offensichtlich durch den Probenwechsel (Nulllinie \rightarrow Messung).

Für die kinetische Auswertung wurden daher in beiden Fällen die Differenzkurven von Messung und Wiederholung verwendet. Das ist statthaft, weil die maximale Differenz zwischen den temperaturabhängigen Wärmekapazitäten von Produkt und Reaktionswärmekapazität nur 2.5 % beträgt (Abb. 1) und weil weiter die mit der Glasstufe verbundene c_p -Änderung der Wiederholungsmessung den Temperaturbereich der Reaktion am unteren Ende nur tangiert. Start- und Endpunkt der Reaktion können bei kleinen Heizraten linear miteinander verbunden werden. Bei $dT/dt = 5 \text{ K min}^{-1}$ ist die Reaktion bei 250 °C noch nicht beendet. In diesem Fall ist das Wärmestromniveau am Beginn der Messung nach höheren Temperaturen hin zu extrapolieren.

- c. normal bezüglich der Nulllinie korrigierte Messung (kein C_p -Modus), keine Wiederholung.

Ausgeprägte endotherme oder exotherme Driften waren die Regel. Als Basislinie wurden wahrscheinlichster Start- und Endpunkt der Reaktion linear miteinander verbunden. Die Gefahren dieses Vorgehens ergeben sich aus den oben angeführten Befunden.

- Ein weiterer Unsicherheitsfaktor resultierte bei einigen Messungen daraus, daß nach dem Aufschmelzen der Reaktionsmischung nicht rasch genug auf die Starttemperatur abgekühlt werden konnte und teilweise Rekristallisation einsetzte.
- Die Basislinie isothermer Messungen kann theoretisch nur dem Wärmestromniveau am Ende der Messung entsprechen. Abweichungen von der Idealsituation einer driftfreien Wärmestromkurve am Ende der Messung zeigen am deutlichsten die möglichen Fehlerquellen lange dauernder Experimente auf. Bei ein- und demselben Gerät und ein- und demselben Betreiber und ohne Bezug zur Isothermentemperatur wurden ideal konstante, schwankende und deutlich in endotherme oder exotherme Richtung driftende Wärmeströme beobachtet!

Bei offenkundiger, konstanter Drift wurden die Kurven gekippt, legitimiert wird diese Manipulation durch die Kontrolle der vor und nach der Kippung erhaltenen Reaktionswärmen.

In jedem Fall mußte das Anfangsverhalten (je nach Gerät $t \leq 2$ bis 10 min) korrigiert werden. Das beste Verfahren zur Korrektur des Löwenanteils ist wieder die Differenzbildung mit einer Wiederholungsmessung unter denselben Bedingungen (falls vorhanden). Die dann noch verbleibende Restunsicherheit innerhalb der ersten ein bis zwei Minuten kann schließlich zuverlässig aus dem Signalverlauf bei größeren Reaktionszeiten eliminiert werden. Bei fehlender Wiederholungsmessung ist diese Korrektur möglicherweise sehr fehlerhaft.

- 4. Ergebnisse und Diskussion

Abb. 2 vermittelt für eine von den meisten Versuchsteilnehmern gewählte Heizrate einen Eindruck von den Streuungen der Meßkurven. Für kinetische Auswertungen ist nur die Kurvenform wichtig. Die Ausgangssituation scheint also nicht besonders günstig zu sein. Als mittlere Reaktionswärme aus insgesamt 51 Messungen ergab sich $(-273 \pm 15) \text{ J g}^{-1}$. Der Mittelwert entspricht damit genau dem publizierten Wert von -272.2 J g^{-1} [1].

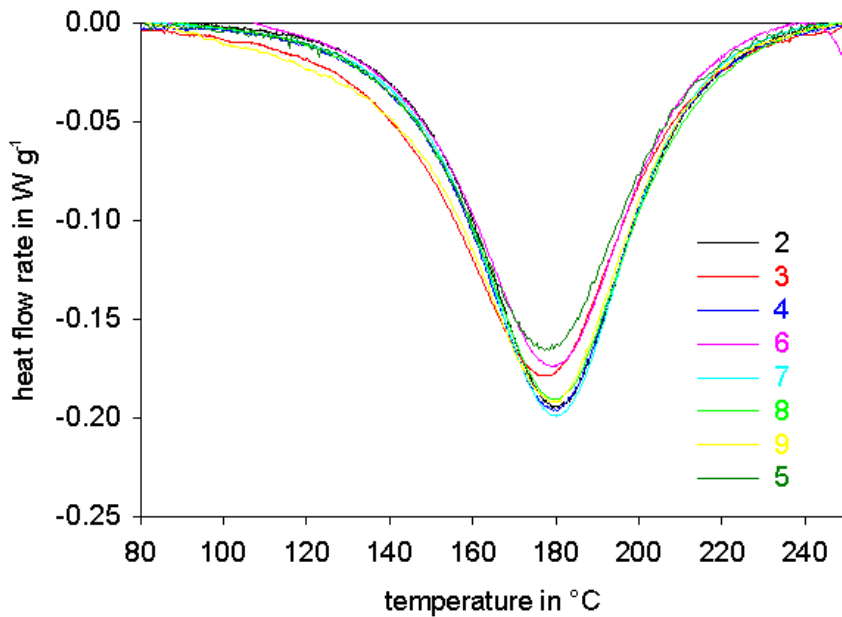


Abb. 2: Korrigierte Reaktionskurven bei $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$

- Das einfachste formalkinetische Modell, das die experimentellen Daten optimal beschreibt, ist:

$$-\frac{de}{dt} = A_1 \cdot e^{-\frac{E_{A1}}{RT}} \cdot e^2 + A_2 \cdot e^{-\frac{E_{A2}}{RT}} \cdot e^n \cdot p^m$$

e, p : normierte Konzentrationen von Edukt und Produkt, A und E_A : Arrhenius-Parameter, n, m : "Reaktionsordnungen".

Es besteht also aus zwei Parallelreaktionen. Die erste ist von zweiter Ordnung, bei der zweiten autokatalytischen Reaktion werden die Ordnungen n und m als freie Variationsparameter behandelt. Das Modell entspricht ungefähr der in der Literatur für Epoxidhärtungen häufig verwendeten Bruttogleichung von Sourour und Kamal [4]. (Bei ihr würde im ersten Summanden e^n statt e^2 stehen.)

- In der Tabelle 2 sind für die Datensätze aller Versuchsteilnehmer die formalkinetischen Parameter aufgelistet. Ausnahmslos jeder Datensatz ist in sich konsistent, das belegen die Korrelationskoeffizienten und die Fehlerquadratsummen.
- Zwischen den Geräten vom power compensated- und vom heat flux-Typ gibt es keine Unterschiede.
- Andererseits sind die Streuungen der formalkinetischen Parameter - unabhängig vom Gerätetyp (power compensated- bzw. heat flux-Typ) - recht groß, und das scheint die oben geäußerte Befürchtung zu bestätigen. Die Irrtumswahrscheinlichkeiten der Parameter eines Datensatzes sind durchweg viel kleiner als die doch erheblichen Schwankungen von Datensatz zu Datensatz (Tab. 2).

Nummer des Versuchsteilnehmers	$\lg(A_1/s)$	$E_{A,1}$ in kJ mol^{-1}	$\lg(A_2/s)$	$E_{A,2}$ in kJ mol^{-1}	n	m	Korrelationskoeffizient
1	4.92	70.52	3.59	52.72	1.42	1.10	0.999838
2	5.14	72.97	3.32	50.96	1.49	1.10	0.999915
	5.19	73.14	3.75	54.72	1.59	1.10	0.999796
	5.43	75.27	3.42	51.10	1.49	1.09	0.999757
3	5.15	70.89	3.33	50.39	1.48	1.29	0.999787
	5.27	72.98	3.29	49.74	1.46	1.14	0.999871
	4.57	66.68	3.71	53.92	1.49	1.10	0.999415
4	5.00	71.60	4.01	56.45	1.48	1.01	0.999770
	4.80	69.73	3.65	52.84	1.51	1.13	0.999939
	5.12	72.53	3.64	53.03	1.42	1.10	0.999828
	4.95	70.92	3.57	52.18	1.50	1.14	0.999909
5	4.82	69.10	3.14	48.53	1.47	1.21	0.999841
6	4.39	66.29	3.50	51.92	1.42	1.09	0.999890
	3.74	60.91	3.97	56.45	1.39	0.96	0.999774
	4.11	64.14	3.73	54.11	1.41	1.02	0.999750
7	4.67	69.45	3.88	55.35	1.42	0.96	0.999838
8	4.39	66.58	3.85	54.74	1.55	1.06	0.999934
9	3.94	62.01	4.19	57.87	1.41	1.13	0.999049
10	5.27	74.81	3.52	52.49	1.40	0.88	0.999827
11	4.86	69.22	3.22	48.35	1.73	1.34	0.999633

Tab. 2: Parametersätze der formalkinetischen Auswertung

schwarz: temperaturprogrammierte Messungen, blau: isotherme Messungen, rot: gemischt

- Dieser scheinbare Widerspruch resultiert notwendigerweise aus den fehlerbehafteten Messungen (Abb. 2) und der mathematischen Struktur der Arrhenius-Gleichung. Die im mehrdimensionalen Raum zu minimierende Fehlerquadratsumme befindet sich in einem engen, langgestreckten Tal. Zu jeder "besten Lösung" für einen Datensatz existiert eine Vielzahl anderer Parametersätze mit fast gleich guten Lösungen.
- Die Korrelationsmatrix zeigt die als scheinbarer Kompensationseffekt bekannte extrem hohe Korrelation zwischen präexponentiellem Faktor und Aktivierungsenergie einer Reaktion (Abb. 3) und eine immer noch ausgeprägte Korrelation zwischen den Aktivierungsparametern und den Reaktionsordnungen n und m.

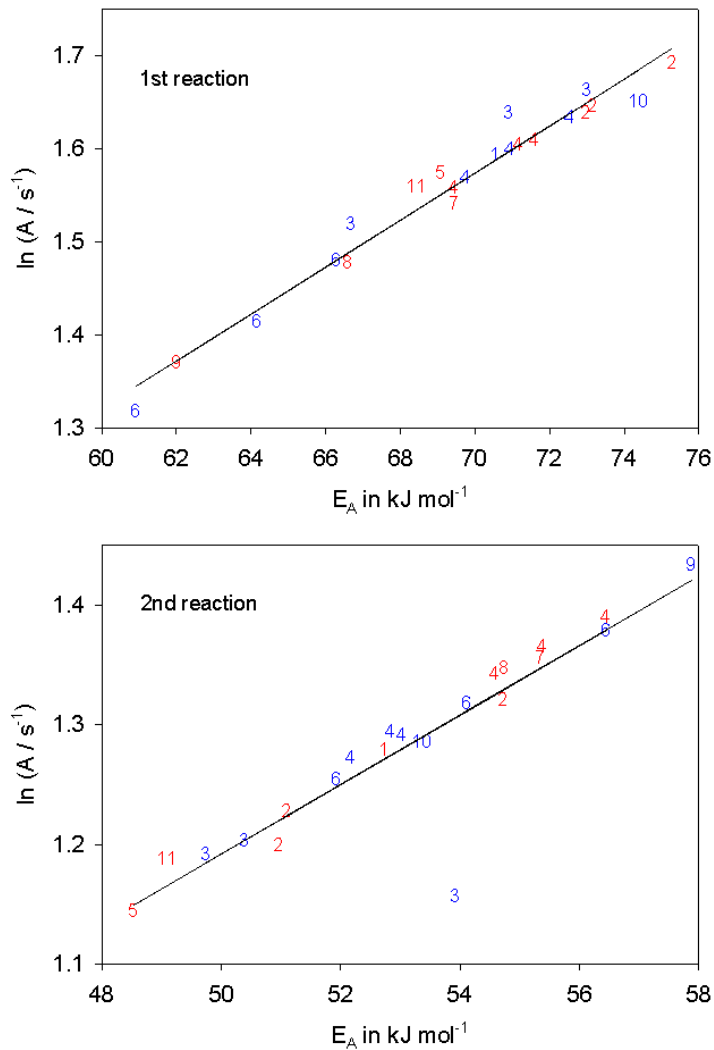


Abb. 3 Scheinbarer Kompensationseffekt zwischen E_A und A
 blau power compensated DSC, rot heat flux DSC

Mehrfachnennungen einer Nummer. Getrennte Auswertung isothermer und temperaturprogrammierter Messungen bzw. von deren Kombination

- In der Folge können beispielsweise n und m konstant auf 1.5 bzw. 1 gesetzt werden, ohne daß sich die Anpassungsgüte mit etwas anderen Aktivierungsparametern deutlich ändert.
- Vom wissenschaftlichen Standpunkt her ist diese Situation zweifellos sehr unbefriedigend. Ist sie das deshalb aber auch für den Praktiker?
- Eine erste Antwort ist, daß in den meisten Fällen mit dem Parametersatz eines Versuchsteilnehmers der Datensatz eines anderen Versuchsteilnehmers noch sehr gut beschrieben werden kann.
- Aufschlußreicher sind die in den Abbildungen 4 und 5 dokumentierten Ergebnisse. Sowohl die für eine mittlere Reaktionstemperatur berechneten Wärmestromkurven (Abb. 4) als auch die Umsatz-Zeit-Kurven (Abb.5, oberer Teil) stimmen sehr gut überein. Im unteren Teil der Abb. 5 sind in Abhängigkeit vom Umsatz die maximalen prozentualen Umsatzdifferenzen zwischen allen Versuchsteilnehmern aufgetragen. Erwartungsgemäß ist die Differenz in der Nähe des Wärmestrommaximums bei $\alpha = 0.2$ am größten. Bei Einbeziehung aller Datensätze findet man 9%, ohne den besonders herausfallenden 3. Datensatz 5% und ohne den Datensatz 5 nur noch 3%!

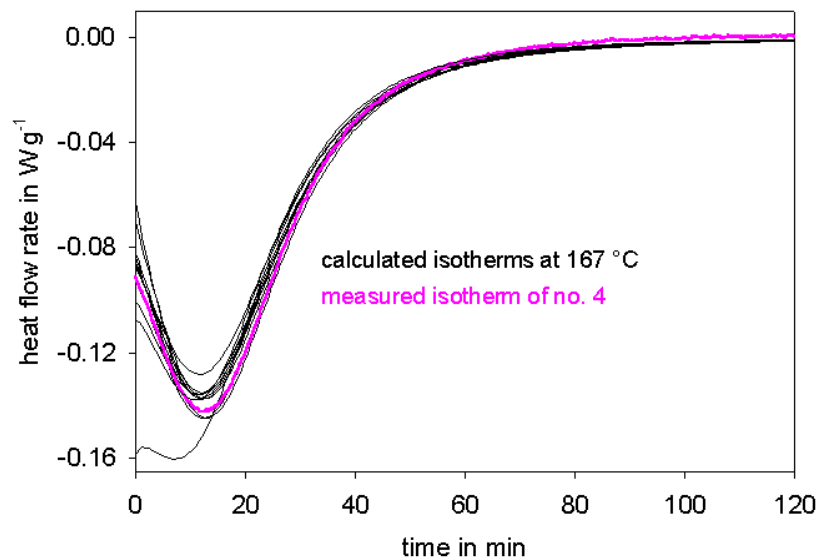


Abb. 4: mit den Parametern der Tab. 2 berechnete Wärmestromkurven für $\theta = 167^\circ\text{C}$

Abb. 4: mit den Parametern der Tab. 2 berechnete Wärmestromkurven für $\theta = 167^\circ\text{C}$

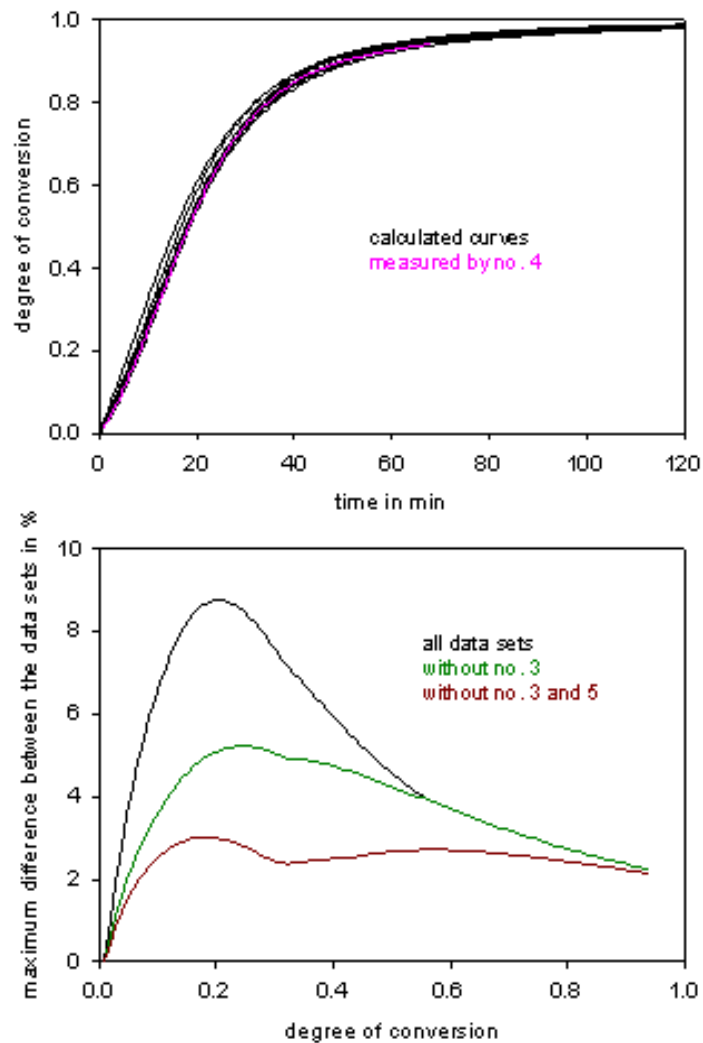


Abb. 5: mit den Parametern aus Tab. 2 berechnete Umsatz/Zeitkurven (oben), und maximale, umsatzabhängige Differenzen zwischen den Versuchsteilnehmern (unten)

- Bei der Planung der Experimente für den Ringversuch wurde von vornherein auf mindestens drei unterschiedliche Heizraten orientiert, weil eine Einzelkurvenauswertung sinnlos ist. Daran ändert sich auch dann nichts, wenn Meßkurven gleicher Heizrate aus unterschiedlichen Laboratorien zu einem Datensatz vereint werden. Je nach Kombination (Zahl der Meßkurven, Herkunft, Heizrate) kommt man zu unterschiedlichsten und extrem streuenden Ergebnissen. Bezieht man in derartige Auswertungen mindestens zwei unterschiedliche Heizraten ein, erhält man sofort

wieder Lösungen, die mit den Werten in Tab. 2 vergleichbar sind. Natürlich ist die Anpassungsgüte derartiger Kurvenfits deutlich schlechter als bei Verwendung von Datensätzen aus nur einem Labor, weil jeder Datensatz auch Anteile eines systematischen Fehlers enthält.

5. Resümee

Die derzeit zur Verfügung stehende Meßtechnik und die Auswertesoftware gestatten im Routinebetrieb:

- Messungen von polymerbildenden Reaktionen mit mehreren Heizraten innerhalb eines akzeptablen Zeitraums von 2 bis 3 Tagen
- das einfache und schnelle Finden eines optimalen formalkinetischen Reaktionsmodells und des dazugehörigen Parametersatzes
- daraus resultierend zuverlässige Voraussagen für beliebige Temperatur-Zeit-Bedingungen.

Statistische und systematische Meßfehler sind für formalkinetische Auswertungen und darauf fußende Vorhersagen von deutlich geringerer Bedeutung als beim Versuch einer echten mechanistischen Interpretation.

Literatur

- [1] J. E. Klee, R. E. Grützner, H. H. Hörhold, H. J. Flammersheim, *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998) 1603
- [2] J. Opfermann, G. Wilke, J. Jung, W. Ludwig, S. Hagen, M. Gebhardt, E. Kaisersberger, in: *Therm. Analysenverf. in Industrie und Forschung*, FSU Jena, (1991), S. 51 ff
- [3] J. Opfermann, *J. Therm. Anal. Cal.*, im Druck
- [4] S. Sourour, M. R. Kamal, *Thermochim. Acta*, 14 (1976) 41

Versuchsteilnehmer (Reihenfolge nicht identisch mit Code.Nummer):

Benzler, Gießen; Born, Bremen; Dohn, Dingolfing; Flammersheim, Jena; Gedan-Smolka, Dresden; Häußler, Dresden; Hempel, Halle; Knappe, Selb; Könnecke, Frankfurt; Schick, Rostock; Utschick, Alzenau