Kurzfassung

Latexdispersionen werden im industriellen Maßstab durch Emulsionspolymerisation hergestellt. Dabei werden Monomere, z.B. Vinylacetat, oder Monomermischungen, wie Ethylen-Vinylacetat, in Wasser als kontinuierliche Phase emulgiert und durch die Zugabe des Initiators zu kugelförmigen Polymerpartikeln polymerisiert, die dann in der Dispersion suspendiert vorliegen. Der Polymerisationsprozess wird oft von Ablagerungen des Polymers auf den wärmeübertragenden Oberflächen, z. B. den Innenwänden der Reaktoren, begleitet. Dadurch zusätzlicher Wärmeleitwiderstand, entsteht ein wodurch der Wirkungsgrad des Wärmeübertragers reduziert wird. Die Ablagerung, die während der Synthese von Polymeren auftritt, wird als Polymerisationsfouling, die Ablagerung einer bereits ausreagierten Polymerdispersion als Polymerfouling bezeichnet. Bei den Ablagerungen, die beim Polymerisationsfouling auftreten, kann es sich zum einen um die partikuläre Ablagerung von Latexpartikeln, zum anderen um eine Oberflächenpolymerisation von Edukten handeln. Die Ablagerung des Polymerfoulings wird dem Partikelfouling zugeordnet. Die Mechanismen des Polymerisationsfoulings werden in dieser Arbeit untersucht.

Aus vorangegangenen Arbeiten ist bereits bekannt, dass die während der Emulsionspolymerisation auftretenden Beläge durch Partikel- und Reaktionsfouling entstehen und die Belagbildung insbesondere durch entstehende Koagulate begünstigt wird. Durch einen direkten Vergleich eines reagierenden Stoffsystems mit einer ausreagierten Polymerdispersion gleicher chemischer Zusammensetzung konnte diese Annahme in dieser Arbeit bestätigt und um eine zeitliche Zuordnung der Ablagerungsmechanismen entlang des Reaktionsverlaufs erweitert werden.

Latexdispersionen ändern ihre stofflichen Eigenschaften entlang des Reaktionsverlaufs, was einen Einfluss auf die Belagbildung hat. Es konnte gezeigt werden, dass der sich während der Reaktion ändernde Feststoffgehalt, die Bulktemperatur sowie der Emulgator- und Vinylacetatanteil einen Einfluss auf die Belagbildung haben. Die sich ändernde Viskosität und Dichte sowie die daraus resultierende Änderung der Reynolds- und Stokes-Zahl wurden als weniger relevante Einflussfaktoren identifiziert.

Das Ablagerungsverhalten eines reagierenden Stoffsystems zeigte im Vergleich zu dem Ablagerungsverhalten einer ausreagierten Polymerdispersion eine andere Ablagerungstopografie, einen anderen Verlauf der Foulingwiderstandskurve und neigt insgesamt zu einer deutlich verstärkten Belagbildung. Die Ablagerungstopografie des reagierenden Stoffsystems weist eine tropfenförmige, konvexe Topografie auf, während die Ablagerungstopografie der ausreagierten Polymerdispersion kraterförmig, also konkav erscheint. Die Foulingwiderstandskurve des reagierenden Stoffsystems kann mit einem Polynom 3. Grades beschrieben werden, während die Foulingkurve der ausreagierten Polymerdispersion den typischen asymptotischen Foulingwiderstand abbildet. Die Unterschiede hinsichtlich der Ablagerungsmechanismen konnten über die Ablagerung von reaktiven Edukten erklärt werden. Anhand einer Gegenüberstellung der Ablagerungsrate beim Polymer- und Polymerisationsfouling konnte der Reaktionsfoulinganteil beim Polymerisationsfouling in Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs berechnet werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Ablagerung zu Reaktionsbeginn und zum Reaktionsende stärker durch Reaktionsfouling und in der Reaktionsmitte stärker durch Partikelfouling bestimmt wird. Dieser Effekt korreliert mit der Dosierrate des Initiators.

Abstract

Latex dispersions are produced in industrial scale by emulsion polymerization. In this process, monomers, e.g. vinyl acetate, or monomer mixtures such as ethylene-vinyl acetate, are emulsified in water as the continuous phase and are polymerized by addition of the initiator into spherical polymer particles, which are suspended in the dispersion. The polymerization process is often accompanied by deposition of polymer on the heat transfer surfaces e.g. the inner walls of the reactors, which creates an additional thermal resistance, reducing the efficiency of the heat exchangers. The deposition which occurs during the synthesis of polymers is named polymerization fouling, the deposition of an already reacted polymer dispersion is referred to as polymer fouling. The deposition which occur during polymerization fouling can be formed by particulate deposition of latex particles and surface polymerization of reaction components. The deposition of polymer fouling is classified as particle fouling. The mechanisms of polymerization fouling are investigated in this work.

It is already known from previous work that the deposits that occur during emulsion polymerization are caused by particle and reaction fouling, and that deposit formation is favoured by the formation of coagulates. By a direct comparison of a reacting material system with a reacted polymer dispersion of the same chemical composition, this assumption could be confirmed in this work and extended by a time-related allocation of the deposition mechanisms along the reaction course.

Latex dispersions change their material properties along the reaction course, which has an influence on the fouling formation. It was shown that the changing solids content during the reaction, the bulk temperature, as well as the emulsifier and vinyl acetate content have an influence on fouling formation. The changing viscosity and density as well as the resulting change in Reynolds and Stokes number were identified as less relevant influencing factors.

Compared to the deposition behavior of a reacted polymer dispersion, the deposition behavior of a reacting material system showed a different deposition topography, a different course of the fouling resistance curve and overall tends to a significantly increased deposit formation. The deposition topography of the reacting material system exhibits a drop-shaped, convex topography, while the deposition topography of the reacted polymer dispersion appears crater-shaped, concave. The fouling resistance curve of the reacted polymer dispersion represents the typical asymptotic fouling resistance. The differences with respect to the deposition mechanisms could be explained by the deposition of reactive components. By comparing the deposition rate in polymer and polymerization fouling, it was possible to calculate the reaction fouling rate in polymerization fouling as a function of the reaction course. It could be shown that the deposition at the beginning and at the end of the reaction is more determined by reaction fouling and in the middle of the reaction more by particle fouling. This effect correlates with the dosing rate of the initiator.

IV

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchsta	lben		
В	m	Breite	
С	gi gges ⁻¹	Versuchskonzentration	
Cb	g g ⁻¹	Bulkkonzentration	
Cs	g g ⁻¹	Konzentration der angrenzenden Flüssigkeit	
d	m	Durchmesser	
E	J mol ⁻¹	Aktivierungsenergie	
h	m	Höhe	
kt	1 mol ⁻¹ s ⁻¹	Geschwindigkeitskoeffizienten	
1	m	Länge	
lchar	m	charakteristische Länge	
\dot{m}_i	g/s	Massenstrom	
n _{rot}	rpm	Rührerdrehzahl	
N	-	Partikelanzahl	
ģ	J s ⁻¹	Wärmestrom	
r	m	Radius	
R	kg m ² s ⁻² mol ⁻¹ K ⁻¹	ideale Gaskonstante	
\mathbb{R}^2	-	Bestimmtheitsmaß	
Ra	μm	mittlere Rauheit	
Rz	μm	maximale Rautiefe	
R _f	$m^{2} K W^{-1}$	Foulingwiderstand	
S	g 1 ⁻¹	Löslichkeit	
Sa	μm	mittlere arithmetische Höhe	
Sf,I	m	Foulingschichtdicke	
Sw	m	Wandstärke	
Sz	μm	maximale Höhe	
Tg	K	Glasübergangstemperatur	
Tn	K	Temperatur	
ΔT_m	K	mittlere logarithmische Temperaturdifferenz	
t	S	Zeit	
ī	S	mittlere Zeit	
VBr	mol 1 ⁻¹ s ⁻¹	Bruttoreaktionsgeschwindigkeit	
Vfl	m ³ mol ⁻¹	Molvolumen	
Vges	m ³	Gesamtvolumen	
V _H	m ³	Hohlraumvolumen	
Ϋ́	1 s ⁻¹	Volumenstrom	
$\overline{\mathbf{v}}$	m s ⁻¹	mittlere Geschwindigkeit	
W	gn gges ⁻¹	Gewichtsanteil	
Xn	gn gges ⁻¹	Anteil	
$\overline{\mathbf{x}}$	gn gges ⁻¹	mittlerer Feststoffanteil	
Z	S	Versuchszeitpunkt	
Griechische Buchstaben			
α	W m ⁻² K ⁻¹	Wärmeübergangskoeffizient	
γ̈́	s ⁻¹	Scherrate	

Δ ε η	- - kg m ⁻¹ s ⁻¹	Differenz Hohlraumanteil dynamische Viskosität
$ \begin{array}{c} \theta \\ \theta_D \\ \lambda \end{array} $	。 - W m ⁻¹ K ⁻¹	Kontaktwinkel Initialisierungsphase Wärmeleitfähigkeit
ρ τ τ _F τ _P φ	$\begin{array}{c} kg \ m^{-3} \\ kg \ m^{-1} \ s^{-2} \\ s \\ s \\ m_i^{-3} \ m_{ges}^{-3} \end{array}$	Dichte Wandschubspannung charakteristische Zeit der Strömung Partikelrelaxationszeit Volumenanteil
Indizes a b char f, F fl ges HO h HS i j k krit m n oF p Max Min W O	außen bulk charakteristisch Fouling Fluid gesamt Hohlraumanteil hydraulisch Heizseite innen Komponente 1 Komponente 2 kritisch Masse Zählvariable ohne Fouling Partikel Maximal Minimal Wand	
∞	bezogen auf die Ker	rnströmung

Abkürzungen

a	Jahr
AS	Ameisensäure
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek
Ι	Initiator
М	Monomer
Mrd.	Milliarden
Р	Polymer
PI	Polymer + Initiator
PIM	Polymer + Initiator + Monomer
	-

PR	Polymerisationsreaktion
PVOH	Polyvinylalkohol
Re	Reynolds-Zahl
REM	Rasterelektronenmikroskop
St	Stokes Zahl
TBHP	tert-Butylhydroperoxid
VAc	Vinylacetat
vdW	Van-der-Waals
VV10	VeoVa10, Vinylester der Neodecansäure

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.