

0|1. Einleitung und Ziele

Polyvinylacetat (pVAc) ist ein wichtiges Polymer für die Industrie und das alltägliche Leben. Es ist ein verzweigtes thermoplastisches Polymer aus der Gruppe der Polyvinylester, das mittels radikalischer Polymerisation von Vinylacetat (VAc) hergestellt wird. Mit seinen adhäsiven Eigenschaften eignet sich das Produkt als Klebstoff und als Bindemittel in Anstrichen und Lacken,¹ aber auch als Granulat oder Folienmaterial. Durch die Unbedenklichkeit wird der Kunststoff auch als Bestandteil von Kaugummimassen,¹ oder als Beschichtung von Käse- oder Wurstwaren eingesetzt. Die wasserabweisende Wirkung gibt Anwendungsgebiete in der Papierbeschichtung oder der Textilimprägnierung (Copolymerisat). Außerdem findet das Polymer Anwendungen in der Putz- und Betonmodifizierung. Von großer technischer Bedeutung sind ebenso viele Co- und Terpolymere.¹

Weiterhin dient pVAc als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Polyvinylalkohol (pVOH),^{2,3} welches in der Industrie als Schutzkolloid bei Suspensions- und Emulsionspolymerisationen⁴ weit verbreitete Verwendung findet.¹ pVOH ist in industriell bedeutenden Polymerisationsgraden nur über die Hydrolyse von pVAc erreichbar, wobei die Verzweigungsdichte aufgrund von hydrolysierbaren Verzweigungsstellen abnimmt. Dabei steigt die Wasserlöslichkeit mit dem Hydrolysegrad. Mit einem Hydrolysegrad von 88% gilt das Polymer als vollständig wasserlöslich.¹ Obwohl sich die Substituenten unterscheiden, haben pVOH und pVAc ähnliche Anwendungsgebiete, wie als Klebstoff oder als Leimungsmittel in der Papierherstellung. Vor allem seine wasserlöslichen Eigenschaften sind von großem Interesse für das alltägliche Leben, insbesondere, weil es in seiner vollständig wasserlöslichen Form biodegenerativ ist.^{1,5} Da sich pVOH ebenso wie pVAc für die Herstellung von Folien eignet, werden solche Folien für die Ummantelung von Geschirrmittel-Tabs, Waschmittel-Pods oder auch als Kunstdärme für Wurstwaren verwendet, um nur einige Anwendungen zu nennen.

Im Allgemeinen werden die Eigenschaften von Polymeren durch die spezifischen Polymerisationsbedingungen, wie Temperatur, Initiatorotyp oder Polymerisationsverfahren, geprägt. Sie beeinflussen nicht nur die endgültige Molekulargewichtsverteilung und dadurch die mechanischen Eigenschaften,⁶ sondern auch die mikrostrukturellen Merkmale (z. B. Verzweigungsdichte, Monomerverteilung usw.), die wiederum eine Schlüsselrolle für die resultierenden Polymereigenschaften spielen.^{6–10} Die Variation von Prozess- und

Rezepturparametern ermöglicht die Entwicklung maßgeschneiderter Produkte und macht die Polymertechnologie damit äußerst wichtig und wertvoll für die Gesellschaft.

Um Polymere mit den gewünschten Eigenschaften zu erhalten, ist genaueste Kenntnis aller Vorgänge während der Synthese erforderlich.^{11–14} Spezielle Techniken, wie angepasste Setups bei der Puls laserinitiierten Polymerisation (PLP), zum Beispiel in Kombination mit der Größenausschlusschromatographie (PLP-SEC)¹⁵ oder in Kombination mit der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (SP-PLP-EPR),^{16,17} ermöglichen die Bestimmung einzelner kinetischer Koeffizienten, wie den Wachstums- oder den Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten. Darüber hinaus haben die enormen Fortschritte bei der Entwicklung von Simulationsmethoden in den letzten Jahren wesentlich zu einem besseren Verständnis des detaillierten Reaktionsmechanismus beigetragen, zum Beispiel wird durch den Vergleich von experimentellen und simulierten Daten ein besseres Verständnis der Backbiting-Reaktion bei Acrylatpolymerisationen erreicht.^{6,8,18–31} Insbesondere *in-silico*-Monte-Carlo-Methoden^{6,8,9,12,18–24,27,28,30–33} (kMC) ermöglichen die Vorhersage der Mikrostruktur eines Ensembles von isolierten Polymerketten.³⁴

Die kMC-Simulationen beruhen auf dem GILLESPIE-Algorithmus,^{35,36} bei dem Reaktionswahrscheinlichkeiten mithilfe von kinetischen Koeffizienten und der Konzentration der Reaktanden berechnet werden.

Die kMC-Methoden gehören in den Bereich der stochastischen Methoden, die gewöhnlich mehr Rechenzeit benötigen als die deterministischen Methoden, bei denen Differentialgleichungen verwendet werden, um die Konzentrationsverläufe und die Molmassenverteilungen zu berechnen. Allerdings ist die Detailtiefe der Ergebnisse von kMC-Simulationen um ein Vielfaches höher. Nur mit solchen Techniken ist die Abbildung von individuellen Mikrostrukturen möglich. Um die Rechenzeit zu verkürzen wurden einige Techniken entwickelt.^{37–39}

kMC-Simulationen lieferten bereits Hilfe bei der Aufklärung bestimmter Problemstellungen in der chemischen Technik.^{6,37,40–42} Im Hinblick auf Polymerisationsprozesse wurden zum Beispiel Massen-,^{18,23,43} Lösungs-^{12,18,39} oder Emulsions^{44–46} Polymerisationen, sowie Copolymerisationen²¹ untersucht.

Diese Arbeit ist unterteilt in zwei Teile. Im ersten Teil wird die Entwicklung eines kinetischen Modells gezeigt, mit dem die Simulation der freien radikalischen Lösungsmittelpolymerisation von VAc unter industriell relevanten Bedingungen möglich ist. Insbesondere die Semi-Batch-

Reaktionsführung resultiert in speziellen Anforderungen an die Prozessmodellierung. Da die Herstellung von pVAc in einer Semi-Batch-Fahrweise unter Rückflussbedingungen durchgeführt wird, sind kontinuierliche Korrekturen des Volumens, der Molekülanzahl und der Temperatur erforderlich.

Eine weitere Fragestellung ergibt sich durch den hohen Feststoffgehalt, der sich über den Reaktionszeitraum entwickelt. Es ist bekannt, dass die Terminierung eine diffusionskontrollierte Reaktion ist. Dementsprechend hat die Viskosität einen entscheidenden Einfluss auf die Terminierungsreaktion. Zudem ist die Terminierung von der Kettenlänge der Radikale abhängig.¹⁶ In einer bereits veröffentlichten Studie wurde ein neues Modell entwickelt, welches die Feststoffabhängigkeit der Reaktion beschreibt.⁴⁷ Dieses wurde von einem umsatzabhängigen Modell für die Styrolpolymerisation adaptiert.⁴⁸ Die für Batch-Polymerisation etablierte Beschreibung der Kettenlängen- und Umsatzabhängigkeit wurde für die Semi-Batch-Betriebsweise in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt überprüft.

Durch den Vergleich der simulierten mit den experimentellen Daten wurde das Modell parametrisiert. Für die Validierung stehen umfangreiche experimentelle Daten des Industriepartners WACKER Chemie AG zur Verfügung. Das Ziel ist es, ein allgemeingültiges robustes Modell zu entwickeln, welches alle Experimente gut beschreiben kann.

In dem zweiten Teil der Arbeit wird die Hydrolyse von pVAc betrachtet. Hierbei werden die virtuellen Polymermoleküle, die aus der Polymerisationssimulation *in silicio* entstanden sind, virtuell hydrolysiert. Dazu wird ein neues Modell entwickelt, welches sowohl die experimentellen Ergebnisse des Industriepartners als auch Literaturdaten beschreiben kann. Aus den Ergebnissen der Hydrolyse soll die Dichte der hydrolysierbaren Verzweigungspunkte abgeleitet werden, um das kinetische Modell aus dem ersten Teil der Arbeit weiter zu validieren. Außerdem sollen Analysemethoden entwickelt werden, durch die die Mikrostruktur der Polymere individuell oder gemittelt aufgeklärt werden kann.

Somit ergibt sich aus beiden Teilen der Arbeit die zusammengefasste Aufgabenstellung der Modellierung der Polymerisation von VAc mit anschließender Hydrolyse, Analyse und Mikrostrukturaufklärung.

0|2. Stand der Wissenschaft

0|2.1 Freie radikalische Polymerisation

Allgemein

Die freie radikalische Polymerisation (FRP) ist eine wichtige Polymerisationstechnik für die Industrie und umfasst vier grundlegende Stufen: die Initiierung, der Kettenwachstum, die Terminierung und der Transfer.

Initiierung

Die Initiierung verläuft in zwei Schritten: der Initiatorzerfall und der Kettenstart. Der Initiatorzerfall kann thermisch, chemisch oder photochemisch erfolgen. Thermische Initiatoren zerfallen mit dem Koeffizient k_d in zwei Radikale. Durch beide entstandenen Radikale kann (im Normalfall) ein Kettenstart erfolgen. Der Kettenstart ist ein Angriff des Initiatorfragmentradikals auf die π -Bindung eines Monomers, mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_i , wodurch das Monomer an das Initiatorfragmentradikal addiert wird. Die Radikalfunktionalität verbleibt im neu gebildeten Molekül meist an der Kopfseite des vormaligen Polymers, wo das ungepaarte Elektron besser stabilisiert wird. Die so gebildeten sekundären propagierenden Radikale (SPR) können die folgenden Reaktionen durchführen.

Kettenwachstum

Der Kettenwachstum ist eine Addition eines Monomers an das SPR. Mechanistisch ist die Reaktion identisch mit dem Kettenstart, wobei nur das angreifende Radikal ausgetauscht wurde. Die Radikalfunktionalität bleibt demnach vorhanden, sodass weitere Additionsschritte mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_p ausgeführt werden können. Auf diese Weise entstehen lange Ketten, bis es zu einer Terminierung kommt, oder die Monomerkonzentration abgebaut ist. Das durch OLAJ et al. entwickelte Prinzip der Puls laserinitiierten Polymerisation in Kombination der Größenausschlusschromatographie PLP-SEC lieferte eine Technik, um k_p -Werte der meisten Polymere sicher zu bestimmen.^{15,49}

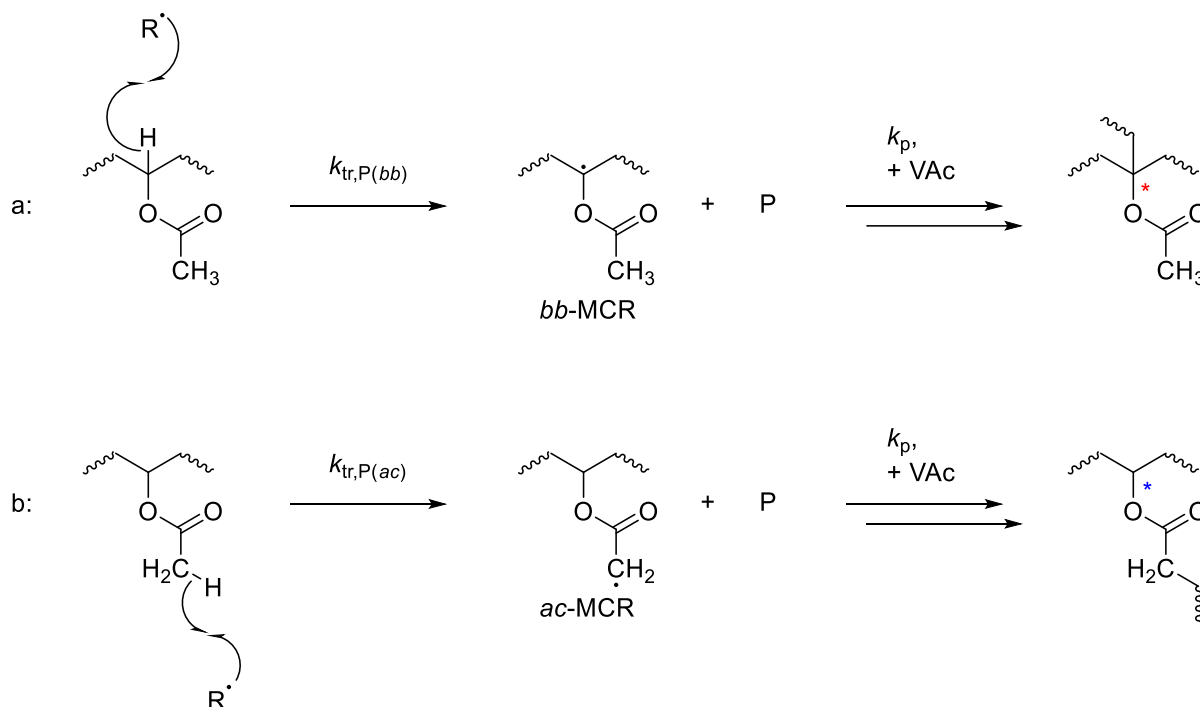
Ein Sonderfall des Kettenwachstums bei der Polymerisation von VAc ist der Einbau eines Makromonomers, welches durch den Transfer zum Monomer entsteht (siehe *Transfer*). Solche

Makromonomere sind Polymere mit noch intakten und dadurch reaktiven Doppelbindungen.^{50–53} Beide Formen der Kettenfortpflanzung sind mechanistisch identisch und unterscheiden sich nur in der Größe der Seitengruppe.⁵³

Transfer

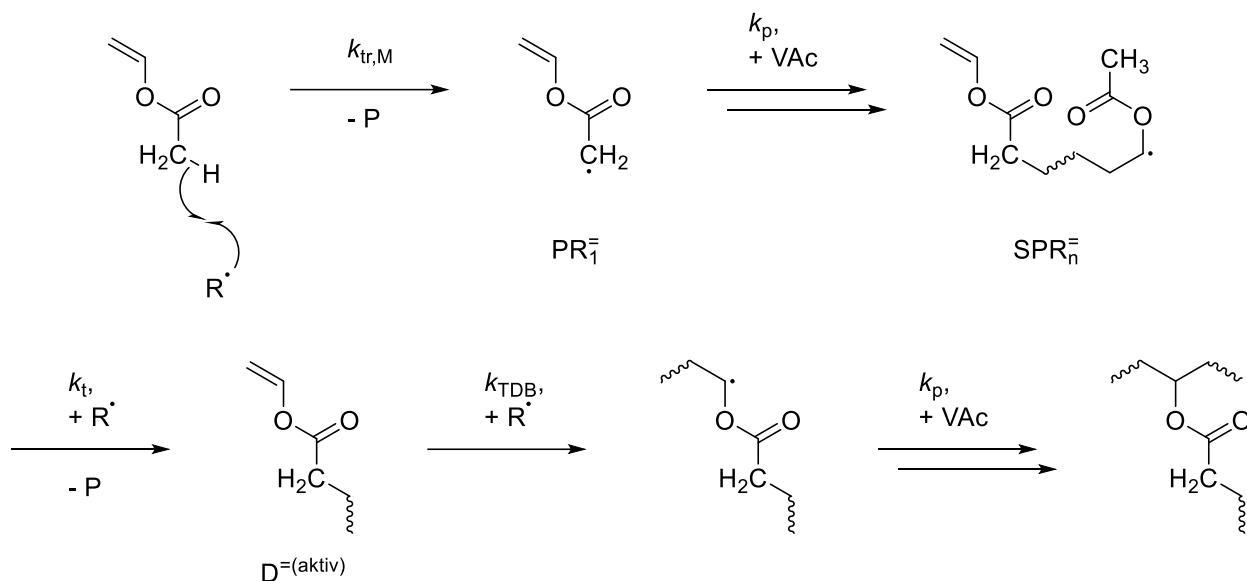
Durch den Transfer wird eine Radikalfunktionalität auf ein anderes Molekül oder Atom, häufig durch eine Wasserstoffabstraktion, übertragen. Da das Kettenwachstum eine Radikalfunktionalität voraussetzt, ist der Transfer eine Form der Terminierung, wobei die Radikalbilanz nicht beeinflusst wird. Für die FRP relevant sind der Transfer zum Polymer mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{tr,P}$, der Transfer zum Monomer mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{tr,M}$ und der Transfer zum Lösemittel mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{tr,S}$.

Die Homopolymerisation von VAc ist mit einigen Besonderheiten verbunden. Es ist wichtig, zwischen der Übertragung der Radikalfunktionalität auf das Rückgrat (Schema 1a) oder auf die Acetatgruppe (Schema 1b) zu unterscheiden. Die Übertragung auf eine Acetatgruppe ist mechanistisch identisch, ob die besagte Gruppe an ein Polymer oder an ein Monomer gebunden ist.⁵³ Makromonomere, die durch Übertragung auf das Monomer entstanden sind, haben eine noch aktive Doppelbindung (siehe $D^{(aktiv)}$ in Schema 2). Daher können sie an eine wachsende Kette addiert werden: Eine Langkettenverzweigung LCB wird in nur einem Wachstumsschritt in das Polymer eingeführt (Schema 2).⁵⁴ Außerdem können je nach Art der Übertragungsreaktion zwei verschiedene Arten von Verzweigungspunkten entstehen: persistente oder hydrolysierbare. Findet die Transferreaktion an der Acetatgruppe statt, wird eine hydrolysierbare Verzweigungsstelle gebildet. Im Produkt ist nicht unterscheidbar, ob die Verzweigungsstelle durch einen Transfer zum Monomer oder zum Polymer entstanden ist. Die Übertragung auf die Methin- und Methylengruppen des Polymerrückgrats ist die einzige Möglichkeit zur Bildung einer persistenten Verzweigungsstelle.



Schema 1: Transfer zum Polymer (a) auf das Rückgrat führt zu einer langkettigen Verzweigung, die über eine persistente Verzweigungsstelle verbunden ist (mit einem roten Sternchen markiert), und (b) auf die Acetatgruppe führt zu einer langkettigen Verzweigung, die über eine hydrolysierbare Verzweigungsstelle verbunden ist (mit einem blauen Sternchen markiert). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Verzweigungspunkte im Detail dargestellt, die radikalische Funktionalität am Kettenende ist nicht berücksichtigt.

Wie bereits erwähnt, ergeben die verschiedenen Übertragungsreaktionen unterschiedliche Radikale: Die Übertragung auf das Polymerrückgrat bildet ein Mittelkettenradikal, das in Schema 1 als *bb*-MCR bezeichnet wird, während die Übertragung auf die Acetatgruppe des Polymers und des Monomers ein primäres Radikal neben einer Carbonylgruppe bildet, das in Schema 1 als *ac*-MCR bzw. in Schema 2 als $PR_1^\bullet$ bezeichnet wird. Der Einbau der Makromonomere in eine wachsende Kette wird durch den Koeffizienten k_{TDB} beschrieben. Durch die Unterscheidung der Reaktionsorte auf dem Polymer, an dem eine Übertragung stattfindet, muss auch eine Unterscheidung der Geschwindigkeitskoeffizienten stattfinden. Dabei wird der Geschwindigkeitskoeffizient für den Transfer auf das Polymerrückgrat als $k_{tr,P(bb)}$ bezeichnet und der auf die Acetatgruppe als $k_{tr,P(ac)}$.



Schema 2: Bildung von Makromonomeren ($\text{D}^{=(\text{aktiv})}$) durch Transfer zum Monomer, gefolgt von mindestens einer Wachstumsreaktionen (+ Terminierung). Der Abbau erfolgt durch die Addition des Makromonomers an eine wachsende Kette.

Die kinetischen Koeffizienten der Transferreaktionen können durch die Bestimmung der Verzweigungsdichte von Polymeren erhalten werden. Dadurch sind diese kinetischen Koeffizienten nicht direkt erreichbar, sondern in Relation zu der Wachstumsgeschwindigkeit.

Terminierung

Die Terminierung ist eine Reaktion zweiter Ordnung und findet zwischen zwei Radikalen statt. Dabei kommt es zu einem Abbau der beiden Radikalfunktionalitäten, was auf zwei Arten geschehen kann. Bei der Kombination bilden die beiden ungepaarten Elektronen eine σ -Bindung aus, wobei die beiden Ketten zu einer verbunden werden. Die Disproportionierung ist eine Wasserstoffabstraktion eines Protons, das neben einer Radikalfunktionalität lokalisiert ist. Die beiden ungepaarten Elektronen am Ende einer Kette bilden eine Doppelbindung aus, sodass die Produkte der Reaktion ein gesättigtes und ein ungesättigtes Polymer sind.

Die Terminierungsreaktion verläuft diffusionskontrolliert, wodurch der kinetische Koeffizient k_t stark von den Radikalkettenlängen und von der Viskosität abhängt.^{55,56} Als Reaktion zweiter Ordnung wird eine räumliche Nähe zwischen den Reaktionspartnern benötigt. Eine Steigerung der Viskosität der Reaktionsmischung und die Masse der SPR beeinflussen die

Bewegungsfähigkeit beider Reaktionspartner, wodurch die Häufigkeit der Kontakte abnimmt. Die Masse von Polymerketten erhöht sich mit der Kettenlänge. SMITH et al. beschrieb diese Kettenlängenabhängigkeit mithilfe des sogenannten Kompositmodells, bei dem einem Kurz- und einem Langkettenteil eine Funktion zugeordnet wurde.⁵⁷

$$k_t^{n,n} = k_t^{1,1} \cdot n^{-\alpha_s} \quad n \leq n_c \quad (1)$$

$$k_t^{n,n} = k_t^{1,1} \cdot n^{-\alpha_s + \alpha_l} \cdot n^{-\alpha_l} = k_t^0 \cdot n^{-\alpha_l} \quad n > n_c \quad (2)$$

wobei sich α_s und α_l auf kurze bzw. lange Radikale beziehen. $k_t^{1,1}$ bezieht sich auf Terminierung von Radikalen der Kettenlänge 1 und n_c ist die Kettenlänge, bei der die beiden Gleichungen (1) und (2) ineinander übergehen. Die kurzen Radikale ($n \leq n_c$) weisen eine stärkere Abnahme von $k_t^{n,n}$ auf als die längeren Radikale ($n > n_c$). Zur Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten für ungleiche Kettenlängen wird in dieser Arbeit Gleichung (3) angewendet.⁵⁷

$$k_t^{n,m} = \frac{1}{2} (k_t^{n,n} + k_t^{m,m}) \quad (3)$$

Durch das Kompositmodell kann die Kettenlängenabhängigkeit des Terminierungskoeffizienten gut beschrieben werden. Da die Viskosität die Diffusion (ebenso) entscheidend beeinflusst, ist eine Erweiterung für die Berücksichtigung der Umsatz- bzw. Feststoffabhängigkeit notwendig, um relevante Polymerisationsprozesse beschreiben zu können. Dazu wurden zwei verschiedene Ansätze erstellt. Der erste Ansatz der Beschreibung stammt von JOHNSTON-HALL et al. (J-H-Modell).⁴⁸ In diesem Modell bleibt die ursprüngliche Formulierung des Kompositmodells, wie es durch die Gleichungen (1) und (2) beschrieben wird, bestehen, während ein dritter Gel-Bereich, eingeführt wurde. Der Gel-Bereich ist mit derselben Funktionsart beschrieben, wie der Lang- und Kurzkettenbereich, wobei aber der Exponent α_{gel} umsatzabhängig ist. Die Kettenlänge n_{gel} für das Einsetzen des Gel-Bereichs wird mit steigendem Umsatz zu kleineren Werten verschoben. Für die VAc-Polymerisation sind die Parameter nur für 80 °C in Substanz verfügbar.

BUBACK et. al verwendeten die Einzelpuls-Pulslaser-Initiierungs-Polymerisation mit anschließender Inline-Elektronenresonanz-spektroskopie SP-PLP-EPR, um detaillierte

Informationen über die Kettenlängenabhängigkeit von k_t zu erhalten.¹⁶ Die Parameter für die VAc-Polymerisation bei einem Umsatz von $X=0$ lauten: $n_c = 20 \pm 10$; $\alpha_s = 0.57 \pm 0.05$; $\alpha_l = 0.16 \pm 0.07$, und $k_t^{1,1} = 3.24 \cdot 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \exp(-9.05 \text{ kJ mol}^{-1} / RT)$.¹⁶ Das Modell wurde für die Berücksichtigung des Viskositätsanstiegs durch den Umsatz von Monomer erweitert. In diesem Modell bleibt ebenso der ursprüngliche Ansatz bestehen, jedoch wird durch den steigenden Umsatz $k_t^{1,1}$ und α_s beeinflusst.¹⁷

Das J-H-Modell⁴⁸ ist für die freie radikalische Polymerisation mit hohen Feststoffgehalten nicht nutzbar, da das Modell ab einem bestimmten Umsatz dazu führt, dass der k_t -Wert einiger Kettenlängen ansteigt, was physikalisch nicht sinnvoll ist. Daher wurde der Ansatz von BUBACK et al.¹⁷ adaptiert und für das VAc-MeOH-System parametrisiert. Die Vorgehensweise dieser Parametrisierung wird im Kapitel 4.1.1 umfassend erklärt.

0|2.2 Diffusion

Die theoretischen Grundlagen für alle Diffusionsprozesse sind in den FICK'schen Gesetzen durch den Diffusionsstrom j beschrieben, bei dem es sich um den Nettoteilchenstrom handelt, der die Bewegung der Teilchen in eine Richtung x und gleichzeitig in die Gegenrichtung $-x$ beschreibt. Die treibende Kraft ist dabei der Gradient des chemischen Potentials μ , welches in einfachen Fällen durch die Konzentration c ersetzt werden kann, wodurch das erste FICK'sche Gesetz erhalten wird: $j(x) = -D \frac{\partial c}{\partial x}$. Wobei D der Diffusionskoeffizient die Auslenkung der Diffusion beschreibt.

Das zweite FICK'sche Gesetz beschreibt die zeitliche Änderung der Konzentration $\partial c / \partial t$ und ist durch Einsetzen des ersten FICK'schen Gesetzes gegeben durch: $\partial c / \partial t = D(\partial^2 / \partial x^2)$. Die Lösungen der FICK'schen Gesetze sind meist nur numerisch erhältlich. Analytische Lösungen beruhen im Normalfall auf statistischen Verteilungen wie der Gaußfunktion.⁵⁸ Daher wird in dieser Arbeit auf eine Standardlösung auf Grundlage der GAUß'schen Verteilungsfunktion zurückgegriffen (Gleichung 4):⁵⁹