

1 Zusammenfassung

Terpolymerisationen von Styrol (STY), Methylmethacrylat (MMA) und Glycidylmethacrylat (GMA) in homogener Phase mit überkritischem CO₂ wurden mit dem Ziel untersucht, ein Polymer relativ niedriger Molmasse, $M_n \sim 2500 \text{ g mol}^{-1}$, und einer Polydispersität von etwa 2.0 bei kontinuierlicher Reaktionsführung mit vollständigem Monomerumsatz herzustellen. Es wurde vorwiegend eine Monomermischung mit $f_{\text{STY}} = 0.07$, $f_{\text{MMA}} = 0.51$ und $f_{\text{GMA}} = 0.42$ eingesetzt. Das bei vollständigem Umsatz entstehende Terpolymer dient als Modellsubstanz für ein Pulverlackbindemittel. Die Anwesenheit von 20 Gew.% CO₂ soll es ermöglichen, in einem Folgeschritt nach Zufügen weiterer Komponenten eine gewünschte Morphologie der Pulverlackpartikel zu erzeugen.

Das Zielpolymer kann in einem Rohrreaktor bei 120 °C durch Molmassenkontrolle über einen Kettenüberträger oder über Initiatoren erhalten werden. Die attraktivste Methode stellt die Verwendung des katalytischen Kettenüberträgers CoMBF dar. Hierbei wird Polymer ohne Initiator-Endgruppen erhalten. Es wird gezeigt, dass CoMBF nur in Verbindung mit Azoinitiatoren erfolgreich eingesetzt werden kann. Sie aktivieren den Kettenüberträger, während peroxidische Initiatoren die Reglerwirksamkeit einschränken und ihre Zerfallsprodukte zudem als Endgruppen in das Polymer eingebaut werden. Für die Molmassenkontrolle nur mit Hilfe von Initiatoren wurden zwei Verfahren erprobt, bei denen entweder ein Initiator in recht hoher Konzentration oder ein aus zwei Komponenten bestehender Initiator-Cocktail verwendet wurden. Die Peroxidkonzentration im Cocktail liegt unter der bei Verwendung nur eines Initiators.

Weiterhin wurden Terpolymerisationen bei Temperaturen bis 180°C durchgeführt, um die Depropagationsreaktion zur Molmassen-Regelung zu nutzen. Depropagation bewirkt allerdings auch eine Begrenzung des maximal erreichbaren Monomerumsatzes, so dass ein Zielpolymer geringer Molmasse mit vollständigem Umsatz nur in einem Rohrreaktor hergestellt werden kann, bei dem der heißen Reaktionszone ein bei etwa 120°C gehaltener Reaktorabschnitt folgt.

Die Experimente wurden durch Simulationsrechnungen mit dem Programm PREDICI[®] begleitet. Das entwickelte Modell erlaubt die Bestimmung von Umsatz-Zeit-Verläufen sowie von Molmassenverteilungen für Fluidphasen-Terpolymerisationen in Lösung, aber auch in Substanz bei erheblicher Variation von Temperatur und Monomerzusammensetzung sowie in Abhängigkeit von der Art und Konzentration an Initiatoren und Kettenüberträgern.

2 Einleitung

Die industrielle Produktion von Lacken hat in den letzten Jahren eine große Wandlung erfahren. Wurden zunächst Lacke mit hohen Anteilen an organischem Lösungsmittel verwendet, wird aus Gründen der Nachhaltigkeit und des zunehmenden Umweltbewusstseins der Konsumenten intensiv nach Alternativen geforscht. Vorschriften in den Vereinigten Staaten fordern beispielsweise, dass der Lösungsmittelgehalt in Lackformulierungen von 480 g L^{-1} im Jahr 1990 auf weniger als 300 g L^{-1} bis zum Jahr 2010 reduziert werden muss^[1]. Als vielversprechende Alternative zu herkömmlichen, lösungsmittelbasierten Lacken haben sich Pulverlacke gezeigt. Ihre Anwendung erfordert keine organischen Lösungsmittel. Sie bestehen aus einem Binder, einem Härter sowie Farbpigmenten und anderen Auxiliaren. Diese Lacke werden in Form eines Pulvers auf das elektrostatisch geladene Werkstück aufgebracht, um anschließend beim Erhitzen eine feste Deckschicht zu bilden. Auf den Einsatz umweltschädigender und teurer Lösungsmittel kann bei ihrer Applikation verzichtet werden. In Tabelle 7.1 sind einige Beispiele für Pulverlackbindesysteme aufgeführt.

Binder	Härter	Einbrenntemperatur	Anwendung
Epoxidharz	COOH-Polyesterharz	120 – 240 °C	vorwiegend innen
	Dicyanamid		
	Phenolhärter		
	Imidazolderivate		
	Anhydridaddukte		
COOH-Polyesterharz	Trisglycidylisocyanurat	160 – 200 °C	vorwiegend außen
OH-Polyesterharz	Isophorondiisocyanat-Addukt	180 – 220 °C	
OH-Acrylharz	Isocyanat-Addukt	180 – 220 °C	
Glycidylarylharz	Dodecandicarbonsäure	180 – 220 °C	

Tabelle 7.1 Beispiele von wärmehärtenden Pulverlacksystemen^[2]

Der Markt für Pulverlacke zeigt ein großes Potential. 2001 wurden 900000 Tonnen Pulverlacke produziert. Der Marktwert betrug rund 3.6 Milliarden €^[3]. Es wird davon ausgegangen, dass aufgrund der Vorschriften zur Vermeidung leichtflüchtiger organischer

Substanzen die Nachfrage nach Pulverlacken weiter steigen wird. Weiterhin kann bei Nutzung von Pulverlacken der beim Aufbringen des Lackes entstehende Overspray, also der Anteil an Polymer, der nicht auf das Werkstück aufgebracht wird, wiederverwendet werden und schont so Umwelt und Budget.

Aktuell erfolgt die Herstellung von Pulverlackbindemitteln nach dem Semi-Batch-Verfahren, bei welchem Lösungsmittel und einige Monomere vorgelegt und die übrigen Monomere samt Initiator zudosiert werden. Die Synthese nach dem Semi-Batch-Verfahren erfordert die Nutzung organischer Lösungsmittel, um die Viskosität der Reaktionsmischung gering zu halten und die Polymerisation bis zu vollständigem Umsatz ablaufen zu lassen. Die anschließende Entfernung des Lösungsmittel geschieht normalerweise durch Destillation. Um auch bei der Pulverlacksynthese auf die Verwendung organischer Lösungsmittel verzichten zu können, wird nach alternativen Herstellungsverfahren geforscht. Aufgrund der Durchstimbarkeit ihrer Eigenschaften bieten sich überkritische Fluide als Lösungsmittel für chemische Prozesse an. Sie haben eine gasähnliche Viskosität und Diffusivität bei einer Dichte, die einer Flüssigkeit ähnelt. Ihr Lösungsvermögen ist durch Änderung von Druck und Temperatur kontinuierlich durchstimbar. Von großem Interesse ist hierbei überkritisches CO₂, da es umweltfreundlich, preiswert und ungiftig ist^[4]. CO₂ gilt als Treibhausgas, dementsprechend soll seine Produktion verringert werden^[5]. Es kann jedoch aus natürlichen Reservoiren oder als „Abfallprodukt“ in chemischen Reaktionen gewonnen werden, so dass für die Verwendung als Lösungsmittel keine weitere Produktion notwendig ist. Die Nutzung ist bilanzneutral, es ist weder die Herstellung von CO₂ erforderlich, noch wird CO₂ verbraucht.

Die kritischen Daten von CO₂ liegen bei $T_{\text{krit}} = 31 \text{ °C}$ und $p_{\text{krit}} = 74 \text{ bar}$. Der überkritische Zustand ist damit leicht zugänglich. Durch Erniedrigung des Druckes lässt sich das Kohlendioxid leicht vom Polymer trennen. Aufgrund dieser Eigenschaften ist CO₂ sehr attraktiv für die „Green Chemistry“. DeSimone et al. zeigten, dass überkritisches CO₂ ein geeignetes Reaktionsmedium für radikalische Polymerisationen ist^[6]. Erste Polymerisationen in homogener Phase wurden mit fluorierten Monomeren und Siloxanen durchgeführt.

Auch Polymerisationen anderer industriell wichtiger Polymere wie Polystyrol und verschiedener (Meth)acrylate in homogener Phase wurden untersucht^[7]. Es konnte gezeigt werden, dass es bei niedrigen Polymermolmassen, wie sie für das gewünschte Produkt gefordert sind, möglich ist, die Polymerisationen in homogener Phase bis zu hohen Umsätzen durchzuführen. So ist es möglich, CO₂ als Reaktionsmedium in der kontinuierlichen Synthese zu verwenden und damit die Menge an benötigten organischen Lösungsmitteln zu reduzieren

oder sogar vollständig auf sie zu verzichten. Nach Ablauf der Reaktion lässt sich das CO₂ durch Expansion einfach und nahezu vollständig aus dem Produkt entfernen.

Ein weiterer Vorteil der Verwendung von überkritischem CO₂ liegt in der Partikelbildung während der Expansion des erhaltenen Polymers. Als Alternative zur Zermahlung nach dem Extrusionsverfahren, nach welchem die momentane Verarbeitung der Pulverlacke erfolgt^[2], bietet sich das Versprühen der Polymer/CO₂-Schmelze nach einem dem PGSS-Verfahren (Particels from Gas Saturated Solutions) ähnlichen Verfahren an^[8]. Hierbei wird eine mit überkritischem CO₂ gesättigte Polymerschmelze durch eine Düse expandiert. Durch den schnellen Druckabfall expandiert das in der Schmelze gelöste Gas und zerreißt diese. Die Schmelze wird bei der Expansion abgekühlt, so dass sie sich verfestigt. Man erhält damit ein pulverförmiges Polymer. Die Verbindung der kontinuierlichen Polymersynthese mit einem Sprühverfahren bietet ein großes Potential, da hierbei auf das energie- und kostenintensive Aufschmelzen und Zerkleinern des Polymers verzichtet wird und die Verwendung umweltschädigender organischer Lösungsmittel vermieden werden kann.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung von Synthesestrategien zur Darstellung eines niedermolekularen Terpolymers aus Glycidylmethacrylat (GMA), Methylmetacrylat (MMA) und Styrol (STY) bei kontinuierlicher Reaktionsführung. Dieses Polymer dient als Modellsubstanz für Pulverlackbindemittel. GMA ist aufgrund seiner Epoxy-Funktionalität notwendig, um eine spätere Vernetzung des Polymers zu ermöglichen. Die Comonomere MMA und STY dienen zur Erhöhung der Witterungsstabilität, weiterhin sind sie vergleichsweise billig. Es sollte ein Polymer mit einer mittleren Molmasse von $M_n \sim 2500 \text{ g mol}^{-1}$ und einer Polydispersität von $D \sim 2.0$ erhalten werden.

Die Polymerisationen sollten hierbei bis zu vollständigem Monomer- und Initiatorumsatz durchgeführt werden. Als Lösungsmittel wurde aufgrund der oben genannten Vorteile überkritisches CO₂ in einer Konzentration von 20 Gew.% verwendet. Aufgrund der niedrigen Polymermolmassen um $M_n \sim 2500 \text{ g mol}^{-1}$ ist die Polymerisation bei diesem CO₂-Gehalt im betrachteten Druck- und Temperaturbereich bis zu vollständigem Monomerumsatz in homogener Phase durchführbar^[7] und die Viskosität der Polymerisationsmischung niedrig genug, um eine Förderbarkeit im verwendeten kontinuierlichen Aufbau zu ermöglichen. Weiterhin liegt dieser CO₂-Gehalt nahe dem, der für das PGSS-Verfahren benötigt wird^[8].

Kapitel 3 behandelt die für das Verständnis der Arbeit erforderlichen theoretischen Grundlagen, Kapitel 4 und 5 stellen die experimentellen Anlagen vor und beschreiben den Ablauf der durchgeführten Messungen. In Abschnitt 6 werden Polymerisationen bei diskontinuierlicher Reaktionsführung vorgestellt. Kapitel 7 zeigt Modellierungen mit dem

Programm PREDICI[®], in Kapitel 8 werden Ergebnisse aus Polymerisationen bei kontinuierlicher Reaktionsführung vorgestellt.

Literatur

- [1] R. S. Reisch, *Chem. Eng. News*, **1993**, 71, 34.
- [2] W. Baumann, A. Muth, *Farben und Lacke*, Springer Verlag, Berlin, **2000**.
- [3] <http://www.specialchem4coatings.com/tc/powder-coatings/index.aspx?id=market>.
- [4] J.L. Young, J.M. DeSimone, *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 1357.
- [5] www.ufnccc.inf.
- [6] J.M. DeSimone, Z. Guan, C.S. Elsbernd, *Science*, **1992**, 257, 945.
- [7] S. Beuermann, M. Buback, M. Jürgens, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, 42, 6338.
- [8] E. Weidner, M. Petermann, K. Blatter, *C.I.T.*, **2000**, 7, 743.

3 Theoretische Grundlagen

In den folgenden Abschnitten werden die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit erläutert. Abschnitt 3.1 beschäftigt sich mit der idealen Polymerisationskinetik, 3.2 mit der Depropagation und 3.3 mit der Kinetik der Terpolymerisationen. In 3.4 wird auf das Programm PREDICI eingegangen.

3.1 Ideale Polymerisationskinetik

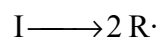
Zur Beschreibung der idealen radikalischen Polymerisation werden drei Annahmen gemacht^[1]:

- alle Reaktionen verlaufen irreversibel
- Monomeres wird nur im Wachstumsschritt verbraucht
- alle Radikale haben die gleiche Reaktivität, unabhängig von ihrer Kettenlänge

Unter Berücksichtigung dieser Vereinfachungen wird die Kinetik der radikalischen Polymerisation durch den Kettenstart (Initiierung), das Kettenwachstum (Wachstum) und den Kettenabbruch (Terminierung) charakterisiert. Im Folgenden steht M für das Monomer, I für einen Initiator, X für einen Kettenüberträger, $R_n\cdot$ für ein Radikal der Kettenlänge n, und P für das Polymere.

Initiierung

Die Initiierung kann durch thermische, chemische oder photochemische Anregung des Initiators I oder des Monomeren M erfolgen.



Bei der Initiierung reagiert nur ein Teil der primär gebildeten Initiatorradikale in der Startreaktion mit einem Monomermolekül und initiiert hierdurch eine radikalische Kette. Dieser Anteil wird durch die Initiatoreffektivität f beschrieben.

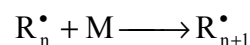
Die Radikalbildungsgeschwindigkeit bei thermischer Initiierung wird durch das folgende Geschwindigkeitsgesetz für eine Kinetik erster Ordnung beschrieben:

$$\frac{d c_{R,I}}{d t} = 2 \cdot k_d \cdot f \cdot c_I \quad (3.1)$$

wobei $c_{R,I}$ die Initiatorradikalkonzentration, k_d der Geschwindigkeitskoeffizient des Initiatorzerfalls und c_I die Initiatorkonzentration sind.

Kettenwachstum

Im Wachstumsschritt lagert sich ein Monomermolekül an ein Radikal an.



Die Änderung der Monomerkonzentration wird durch folgendes Geschwindigkeitsgesetz beschrieben:

$$-\frac{d c_M}{d t} = k_p \cdot c_M \cdot c_R \quad (3.2)$$

k_p : Geschwindigkeitskoeffizient der Wachstumsreaktion

c_R : Radikalkonzentration

c_M : Monomerkonzentration

Für die Beschreibung der Wachstumsreaktion bei einer Copolymerisation existieren verschiedene Modelle. Hier sollen das Terminal- und das Penultimate-Modell behandelt werden. Bei Hutchinson et al.^[2] findet sich eine umfangreiche Beschreibung beider Modelle. Im Folgenden werden nur die wichtigsten Aspekte kurz erläutert werden.

Terminal-Modell

Beim Terminal-Modell wird davon ausgegangen, dass nur das endständige Kettenglied die Kinetik des wachsenden Polymerradikals bestimmt. Je nach Art des endständigen Kettenglieds und des angelagerten Monomeren ergeben sich für Copolymerisationen mit zwei Monomeren vier Wachstumsschritte. Für viele Copolymerisationssysteme können die Copolymerzusammensetzung und die Sequenzlängenverteilung des Copolymeren gut durch das Terminal-Modell beschrieben werden. Allerdings reicht dieses Modell in der Regel nicht zur Beschreibung des mittleren Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten $\bar{k}_{p,Copo}$ aus^[3,4]. Für differentiellen Umsatz lässt sich die Copolymerzusammensetzung bei Kenntnis des Konzentrationsverhältnisses der Monomere nach der folgenden Gleichung berechnen:^[5]

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (3.3)$$

wobei f_1 und f_2 die Molenbrüche der Monomere 1 und 2 in der Monomermischung sind; F_1 ist der Molenbruch von Monomer 1 im Copolymer. Gleichung 3.3 wird auch als Lewis-Mayo-Gleichung bezeichnet.

Die Größen r_1 und r_2 werden als Copolymerisationsparameter bezeichnet. Sie sind über das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten für den Homowachstumsschritt ($k_{p,11}$ bzw. $k_{p,22}$) und den Kreuzwachstumsschritt ($k_{p,12}$ bzw. $k_{p,21}$) definiert:

$$r_i = \frac{k_{p,ii}}{k_{p,ij}} \quad \text{mit } i, j = 1, 2 \text{ und } i \neq j \quad (3.4)$$

Dabei ist $k_{p,ij}$ der Kreuzwachstumsgeschwindigkeitskoeffizient für die Anlagerung von Monomer j an ein Makroradikal, das mit einer Einheit i endet.

Der Ausdruck für den Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten der Copolymerisation lautet:

$$k_{p, \text{Copo}} = \frac{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}{r_1 f_1 / k_{p,11} + r_2 f_2 / k_{p,22}} \quad (3.5)$$

Während die Copolymerzusammensetzung (Gleichung 3.3) nur eine Funktion der Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 ist, werden zur Bestimmung von $k_{p, \text{Copo}}$ alle vier Wachstumskoeffizienten benötigt.

Penultimate-Modell

Falls die Reaktivität des Makroradikals nicht nur von der endständigen sondern auch von der vorletzten (penultimate) Monomereinheit bestimmt wird, spricht man vom Penultimate-Modell. Bei zwei Monomeren resultieren hieraus acht Wachstumsreaktionen. Die zugehörigen Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{p,ijk}$ bezeichnen die Reaktion zwischen einem Makroradikal mit i als vorletzter und j als endständiger Monomereinheit und einem Monomer k . Die Copolymerisationsparameter sind wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} r_{11} &= \frac{k_{p,111}}{k_{p,112}} & r_{22} &= \frac{k_{p,222}}{k_{p,221}} \\ r_{21} &= \frac{k_{p,211}}{k_{p,212}} & r_{12} &= \frac{k_{p,122}}{k_{p,121}} \\ s_1 &= \frac{k_{p,211}}{k_{p,111}} & s_2 &= \frac{k_{p,122}}{k_{p,222}} \end{aligned}$$