

1 Zusammenfassung

Es wurden die Copolymerisationen von Styrol und Methacrylaten, insbesondere das Terpolymerisationssystem, in homogener Phase bei Anwesenheit von überkritischem CO₂ bei diskontinuierlicher und kontinuierlicher Reaktionsführung untersucht.

Diskontinuierliche Polymersynthesen wurden bei 350 bar, 120 °C und einem CO₂-Gehalt von 20 Gew.% bis zu nahezu vollständigen Monomerumsatz durchgeführt. Die Reaktion wurde chemisch mit Di-*tert*-Butylperoxid (DTBP) initiiert. Mit Kettenübertragungsreagenzien (CTA), wie *n*-Dodecylmercaptan (DDM) oder katalytischen CTA (Bis(methanol)-Komplex von Bis(fluoroboryl)diphenylglyoximato-Kobalt(II) bzw. Bis-(Diacetyldioximato)-Kobalt(III)-Komplex), wurden Zahlenmittelwerte der Molmasse von $M_N = 2000$ bis $6000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten. Niedrige Molmassen und der Einbau von GMA in das Polymer ermöglichen eine Reaktion in homogener Phase bis zu hohen Umsätzen.

Die Copolymerzusammensetzung der in den Experimenten erhaltenen Polymere wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Auf Grundlage des Terminal-Modells und der Copolymerisationsparameter der binären Systeme Styrol/MMA, Styrol/GMA und MMA/GMA wurde die kumulative Copolymerzusammensetzung der Terpolymere aus Styrol, MMA und GMA gut vorhergesagt. Die berechnete differentielle Copolymerzusammensetzung zeigte, dass die Reaktionsmischung an Styrol verarmt, so dass am Ende der Reaktion überwiegend binäre MMA/GMA-Copolymere gebildet werden.

Es wurden Experimente in einem Strömungsrohr bei 350 bar, einem CO₂-Gehalt von 20 Gew.% und Temperaturen zwischen 120 und 160 °C durchgeführt. Zur Beschreibung des Reaktors wurden das Fließverhalten und die Verweilzeitverteilung des Strömungsrohres untersucht. Obwohl die Strömung aufgrund der Reynoldszahlen laminar ist, wird keine für eine laminare Strömung typische Verweilzeitverteilung bestimmt. Die Verweilzeiten lagen zwischen 540 s und 1530 s. Die Initiierung erfolgte mit *tert*-Butyl-peroxy-2-ethyl-hexanoat (TBPO) und mit DTBP bei Initiatorkonzentrationen von 0.2 bis 5.5 Gew.%. DDM wurde als Kettenüberträger bei Konzentrationen zwischen 0.9 und 6.4 Gew.% verwendet. Die Zahlenmittelwerte der Molmasse der gebildeten Polymere lagen zwischen 2000 und $7000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Reaktionsmischung konnte bis zu Umsätzen größer 90 % durch das Strömungsrohr gefördert werden.

Modellierungen der Reaktionen im Strömungsrohr wurden mit dem Programm PREDICI[®] unter Verwendung unabhängig bestimmter kinetischer Koeffizienten durchgeführt. Es wurden

die Molmassenverteilungen, Umsätze und die Copolymerzusammensetzung untersucht, wobei für das Strömungsrohr drei Fälle angenommen wurden: ideale laminare Strömung, reale Strömung (experimentelle Verweilzeitverteilung) und ideale Pfropfenströmung. Die Ergebnisse wurden durch Faltung der Molmassenverteilung, der Umsätze und der Copolymerzusammensetzung mit den entsprechenden Verweilzeitverteilungen erhalten. Das ideale und das reale Strömungsrohr gaben die experimentellen Ergebnisse am besten wieder. Die Modellierung mit einem laminaren Strömungsprofil zeigte eine gute Übereinstimmung bei den Molmassenverteilungen, die Umsätze und Copolymerzusammensetzungen wichen leicht vom Experiment ab. Modellierungen von Dosierstrategien zeigen, dass eine optimale Dosierung durch eine einmalige Zugabe von Monomer nicht möglich ist. Zusätzlich zu den Simulationen der Betriebsführung des Reaktors wurden Rechnungen für die Molmassenkontrolle einer Terpolymerisation bei 60 °C mit einem Bis-(Diacetyldioximato)-Kobalt(III)-Komplex durchgeführt. Der verwendete Komplex muss für die Transferreaktion in die Kobalt(II)-Spezies überführt werden.

Die Terpolymerisation kann in homogener Phase bei Anwesenheit von 20 Gew.% CO₂ bis zu hohen Umsätzen in einem Strömungsrohrreaktor durchgeführt werden. Die Molmasse kann dabei durch den Einsatz eines Initiatorcocktail oder des Kobalt(III)-Komplexes kontrolliert werden.

2 Einleitung

Der Begriff „Lack“ ist gemäß DIN 55 945 [1] wie folgt definiert: „Lack ist ein Sammelbegriff für eine Vielzahl von Beschichtungsstoffen auf Basis organischer Bindemittel. Er nimmt unter den Beschichtungsstoffen eine Sonderstellung ein....“ Lacke können gemäß der Art der Lösungsmittel als Spirituslack, Wasserlack usw. eingeteilt werden; lösungsmittelfreie Lacke werden als Pulverlacke bezeichnet.

Die ersten Hinweise auf Lacke werden den Chinesen zugeschrieben, die schon vor über 2000 Jahren Lacke aus dem Milchsaft des Lackbaumes gewannen. In Europa wurden ab dem 16. Jahrhundert Lacke erstmals durch Mischen von einheimischen Rohstoffen (Harze und pflanzliche Öle) hergestellt. Erst mit der wissenschaftlichen Erforschung der Lacke und Lackrohstoffe kam es zu der Entwicklung neuer Lackrohstoffe auf künstlicher Basis [2]. Die ersten wärmehärtenden Pulverlacke waren Epoxidharze, die in Kugelmøhlen hergestellt wurden.

Ein wichtiger Aspekt in der kontinuierlichen Entwicklung von Pulverlacken und High-Solid-Lacksystemen ist der Gehalt an leichtflüchtigen Verbindungen (Lösungsmittel, Restmonomer) in den Lacksystemen, welcher in Hinblick auf die Umweltverträglichkeit erniedrigt werden soll. Pulverlacke sind vom diesem Standpunkt aus ideal, da auf den Einsatz von Lösungsmitteln bei der Anwendung verzichtet werden kann [3]. Kommerziell erhältliche Pulverlacke bestehen aus dem Bindemittel, Pigmenten (oder Farben als farbgebende Substanzen) und Additiven (zur Einstellung des Fließverhaltens). Die Aushärtung der Pulverlacke erfolgt weitgehend fremdvernetzend, d.h. das Bindemittel setzt sich aus einer Basiskomponente (Binder) und einer Härterkomponente zusammen. In Tabelle 2.1 sind verschiedene Bindemittelsysteme aufgeführt.

Binder	Härter	Einbrenntemperatur	Anwendung
Epoxidharz	COOH-Polyesterharz	120 – 240 °C	vorwiegend innen
	Dicyandiamid		
	Phenolhärter		
	Imidazolinderivate		
	Anhydridaddukte		
COOH-Polyesterharz	Trisglycidylisocyanurat	160 – 220 °C	vorwiegend außen
OH-Polyesterharz	Isophorondiisocyanat-Addukt	180 – 220 °C	
OH-Acrylharze	Isocyanat-Addukt	180 – 220 °C	
Glycidylacrylharz	Dodecandicarbonsäure	180 – 220 °C	

Tab. 2.1: Beispiele von wärmehärtenden Pulverlacksysteme [2]

Die in Tabelle 2.1 wiedergegebenen Pulverlacksysteme sind nur ein Ausschnitt möglicher Härter/Binder-Kombinationen. Die Lacksysteme, die für Beschichtungen im Innenbereich eingesetzt werden, haben zwar gute bis sehr gute mechanische, chemische und elektrische Eigenschaften, sind aber witterungsempfindlich; so werden Kühl- und Gefrierschränke schon seit über 20 Jahren mit Pulverlacken beschichtet. Im Gegensatz dazu zeichnen sich die Außenlacke (z.B. Autolacke, Fassadenlacke) vor allem durch ihre sehr gute Wetterbeständigkeit aus. Pulverlackbinder sind typische Vertreter von Vielkomponenten-Copolymeren, die von hohem wirtschaftlichem Interesse sind. In Vielkomponenten-Copolymeren können die Eigenschaften (z.B. Witterungs- oder Säurebeständigkeit) und die Funktionalität (Epoxid- und Hydroxylgruppen) des Copolymeren über die Auswahl der Monomere gesteuert werden, während preiswerte Monomere die Basis der Polymerkette bilden. So werden Terpolymerisationen von α -Methylstyrol (AMS), Acrylnitril (AN) und Styrol (S) durchgeführt, um zum einen die Hitzebeständigkeit von AN/S-Copolymeren zu erhöhen und zum anderen den Effekt der niedrigen Ceilingtemperatur von AMS (61 °C) umgehen zu können [4].

Das zurzeit gebräuchlichste Verfahren zur Herstellung von Pulverlacken ist das Extrusionsverfahren [2]. Dieses Verfahren ist mit einer thermischen und mechanischen Belastung des Pulverlacksystems verbunden. Bezüglich der mechanischen Beanspruchung sind Hochdruckverfahren zur Pulverisierung von Polymeren schonender, da die Polymerpartikel nicht wie bei der herkömmlichen mechanischen Zerkleinerung durch Kontaktkräfte beansprucht werden.

Von Petermann wurde eine auf dem PGSS-Verfahren (Particles from Gas Saturated Solutions) basierende Methode entwickelt, bei der das Pulver kontinuierlich durch Entspannung einer mit überkritischem Kohlendioxid (scCO_2) gesättigten Polymerschmelze über eine Düse oder eine Kapillare gebildet wird [5]. Dabei entweicht das vorher eingelöste Gas schlagartig aus der Schmelze. Die flüssige Phase wird in feine Tröpfchen zerrissen. Gleichzeitig kommt es durch den Joule-Thomson-Effekt des expandierenden Gases (CO_2) zu einer starken Abkühlung der Schmelze, so dass der Schmelzpunkt unterschritten wird und feines Pulver anfällt. Jedoch wird auch bei diesem Verfahren das zu zerkleinernde Substrat beim Aufschmelzen thermisch beansprucht.

Im herkömmlichen Herstellungsverfahren wird der Pulverlackbinder in einem Feed-Batch-Verfahren hergestellt, bei dem ein Lösungsmittel vorgelegt und Monomer sowie Initiator zugegeben werden. Die Reaktion kann so bis zu sehr hohen Monomerumsätzen bei chemischer Einheitlichkeit des entstehenden Produktes durchgeführt werden. Das gebildete Polymer muss nach der Synthese vom Lösungsmittel befreit werden. Für die Formulierung des kompletten Pulverlacks nach dem Extrusionsverfahren oder nach der modifizierten PGSS-Methode von Petermann, die als CPCSP-Verfahren (Continuous Powder Coating Spraying Process) bezeichnet wird, müssen dann alle Komponenten wieder aufgeschmolzen werden, damit sie miteinander vermischt und homogenisiert werden können. Ein integrales Verfahren aus einer Synthese des Pulverlackbinders in Gegenwart von CO_2 und dem CPCSP-Verfahren hätte den Vorteil, dass im Gegensatz zu herkömmlichen Verfahren auf den Einsatz von organischen Lösungsmitteln verzichtet werden kann und außerdem vor der Formulierung und Versprühung des fertigen Lackes die Binderkomponente nicht mehr aufgeschmolzen werden muss.

In den letzten Jahren fand der Einsatz von flüssigem und überkritischem CO_2 als umweltfreundliches Lösungsmittel für chemische Reaktionen und Polymerisationen ein immer größer werdendes wissenschaftliches und wirtschaftliches Interesse [6]. CO_2 ist ungiftig, nicht brennbar und in der Anschaffung sehr preiswert. Auch wenn CO_2 ein „Treibhausgas“ ist, kann es aus natürlichen Reservoiren oder als Nebenprodukt in chemischen Prozessen gewonnen werden, so dass keine Neuproduktion von CO_2 notwendig ist und kein zusätzliches Treibhausgas freigesetzt wird. Überkritisches CO_2 ist – wie viele andere überkritische Fluide – für zahlreiche Anwendungen interessant, da es günstige Eigenschaften aufweist (Viskosität und Diffusivität wie die eines Gases sowie Löslichkeiten eines guten, organischen Lösungsmittels), wobei die Lösungsmiteleigenschaften des überkritischen Fluids durch Änderungen von Druck und Temperatur kontinuierlich durchstimbar sind, ohne dabei die

Zusammensetzung der Lösung ändern zu müssen. CO₂ hat günstige kritische Daten. Die kritische Temperatur liegt knapp oberhalb der Zimmertemperatur ($T_{kr} = 31 \text{ °C}$), was eine Anwendung auch im Fall temperaturempfindlicher Stoffe ermöglicht. Der kritische Druck liegt bei $p_{kr} = 74 \text{ bar}$ und die kritische Dichte bei $\rho_{kr} = 0.468 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [7]. Im Gegensatz zu herkömmlichen Lösungsmitteln lässt sich CO₂ mit geringem Energie- und Kostenaufwand vollständig von den Produkten abtrennen, so dass keine Lösungsmittelrückstände zurückbleiben.

DeSimone et al. haben gezeigt, dass CO₂ ein ideales Lösungsmittel für radikalische Polymerisationen in homogener und heterogener Phase ist [8]. Aufgrund der begrenzten Löslichkeit von Polymeren in CO₂ konzentrieren sich die Untersuchungen vor allem auf Polymerisationen in heterogener Phase. Polymerisationen in homogener Phase von CO₂ wurden erstmals von DeSimone et al. [8] mit fluorierten Monomeren und Siloxanen durchgeführt. In letzten Jahren wurde der Einfluss von CO₂ auf die kinetischen Koeffizienten für die Homo- und Copolymerisationen von Styrol und (Meth)acrylaten untersucht [9,10,11,12,13]. So wurde z.B. für die Homopolymerisation von Butylacrylat ein deutlicher Einfluss des CO₂ auf die Wachstums- und Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten festgestellt [9]. Ein Einfluss auf die Zusammensetzung von Copolymeren wurde nicht beobachtet [10,11].

Die Untersuchungen in dieser Arbeit fokussieren sich auf Glycidylacrylharze, da diese Pulverlacksysteme schon technisch angewendet werden und außerdem die Copolymerisationen von Styrol und vielen Methacrylaten in der Literatur gut beschrieben sind [10,11]. Diese Lacke werden wegen ihrer Oberflächenhärte und Witterungsbeständigkeit als Deckschicht bei Autolacken eingesetzt. Die Modellschubstanz ist ein Terpolymer aus Styrol, Methylmethacrylat (MMA) und Glycidylmethacrylat (GMA), wobei GMA die reaktive Gruppe für die Aushärtereaktion enthält. Die Verbindung wird im Folgenden als Glycidylacrylharz bezeichnet. Die Polymerisationskinetik der Copolymerisationen von Styrol und (Meth)acrylaten lässt sich gut durch das „Implizite Penultimate“-Modell beschreiben [10,11]. MMA und GMA bilden ein nahezu ideales Copolymerisationssystem [14,15].

Ziel dieser Arbeit ist es, ein kontinuierliches Verfahren zur Synthese von Polymeren in Gegenwart von CO₂ zu entwickeln, in dem das Polymer bis zu nahezu vollständigem Umsatz hergestellt wird. In anschließenden Produktionsschritten eines integralen Verfahrens sollen die Komponenten – zusätzlich zum Binder sind dies Härter, Additive und Pigmente – zum fertigen Lack formuliert und versprüht werden. Zunächst wurde das Phasenverhalten eines

Glycidylacrylharzes in CO₂ untersucht, um festzustellen, unter welchen Reaktionsbedingungen (Temperatur, CO₂-Gehalt) die Reaktionen in homogener Phase von CO₂ bei einem Druck von maximal 500 bar bis zu hohen Umsätzen möglich sind. Daher werden im Rahmen dieser Arbeit Trübungsdrücke bis zu einem CO₂-Gehalt von 50 Gew.% gemessen sowie Terpolymerisationen in 40 Gew.% CO₂ durchgeführt. Nur so konnte festgestellt werden, bis zu welchem Umsatz die Reaktion für Polymere mit einer Molmasse von $M_N \approx 2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei höheren CO₂-Gehalten in homogener Phase möglich sind. In der Zwischenzeit wurden Messungen [5] bekannt, in denen gezeigt wurde, dass sich bei 350 bar und 100 bis 120 °C etwa 20 Gew.% CO₂ in dem Glycidylacrylharz lösen.

Zusätzlich zu den Trübungspunktmessungen werden Synthesen von Styrol, MMA und GMA in überkritischem CO₂ durchgeführt, um zu untersuchen, wie sich die Zusammensetzung der Monomermischung, Druck und Temperatur auf die in maximal in homogener Phase Umsätze auswirken. Es werden weitere Copolymerisationssysteme (Styrol, MMA und Hydroxypropylmethacrylat (HPMA) sowie Styrol, MMA, *iso*-Bornylmethacrylat (*i*BoMA) und GMA) betrachtet, um so andere Pulverlackssysteme zu untersuchen. HPMA bietet durch die Hydroxygruppe eine Alternative zum GMA für die Vernetzungsreaktion, durch die Zugabe von *i*BoMA kann die Glasübergangstemperatur der Binderkomponente variiert werden.

Hohe Umsätze sind bei nicht-idealen Copolymerisationssystemen wie Styrol und Methacrylaten mit einer umsatzabhängigen Änderung der Copolymerzusammensetzung verbunden. Da die Reaktion bis zu sehr hohen Umsätzen durchgeführt werden soll, wurde die Zusammensetzung der Terpolymere bei verschiedenen Umsätzen bestimmt und mit den Vorhersagen aus dem Terminal-Modell verglichen. Die Copolymerisationsparameter (*r*-Werte) für die binären Copolymerisationssysteme Styrol/MMA [11] und MMA/GMA [14,15] wurden der Literatur entnommen. Für das System Styrol/GMA wurden die *r*-Werte in CO₂ ermittelt, um den Einfluss des Lösungsmittels zu studieren. Zum Vergleich wurden die Copolymerisationsparameter auch in Toluol, einem für das Terpolymer guten Lösungsmittel, bestimmt.

Die Polymerisationen werden in einem Strömungsrohr als kontinuierlich betriebenen Reaktor durchgeführt, da in diesem Reaktor bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen und gleicher mittlerer Verweilzeit der höchste Umsatz erreicht wird. Der Umsatz wird über die Variation von Initiatorkonzentration, Verweilzeit und Temperatur geändert. Zur Charakterisierung des Strömungsrohres wird die Verweilzeitverteilung bestimmt.

Pulverlackbinderkomponenten sind niedermolekulare Copolymere. Um niedrige Molmassen zu erhalten, werden entweder Kettenübertragungsreagenzien (CTA) oder hohe

Initiatorkonzentrationen benötigt. Es wurden beide Vorgehensweisen der Molmassenkontrolle untersucht.

Für die Umsetzung einer Reaktion in größere Maßstäbe ist es wichtig, Modellierungen durchzuführen. Sie liefern wertvolle Informationen zur Planung, so dass die Anzahl der erforderlichen Experimente deutlich reduziert werden kann. Von Gadermann [16] wurde ein Modell für die Terpolymerisation von Styrol, MMA und GMA aufgestellt, mit dem unter Verwendung des Programmpaketes PREDICI[®] (Polyreaction Distribution by Countable System Integration) Simulationsrechnungen durchgeführt werden. Es wurde der Einfluss des Fließverhaltens und der Verweilzeit auf die Ergebnisse der Polymerisationen im Strömungsrohr untersucht. Außerdem werden mit Hilfe von Simulationen Dosierstrategien von GMA und Styrol ausprobiert. Für die Vernetzungsreaktion bei Aushärten des Lackes ist es notwendig, dass in jeder Polymerkette mindestens zwei GMA-Moleküle eingebaut werden. Des Weiteren werden Simulationen zur Molmassenkontrolle mit Initiatoren und katalytischen CTA gezeigt.

2.1 Literatur

- [1] DIN 55 945: Beschichtungsstoffe, Deutsches Institut für Normierung (1988)
- [2] W. Baumann, A. Muth, *Farben und Lacke 1*, Springer-Verlag, Berlin 2000
- [3] A.H. Tullo, *Chemical & Engineering News*, **78** (2000) 19
- [4] K.R. Sharma, *Polymer*, **41** (2000) 1305
- [5] M. Petermann, *Herstellung von Pulverlacken durch Versprühen gashaltiger Schmelzen*, Dissertation, Erlangen 1999
- [6] J.L. Young, J.M. DeSimone, *Pure Appl. Chem.*, **72** (2000) 1357
- [7] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, Inc., New York 1987
- [8] J.M. DeSimone, Z. Guan, C.S. Elsbernd, *Science*, **257** (1992) 945
- [9] C. Schmaltz, *Radikalische Polymerisation von Butylacrylat in fluidem Kohlendioxid bis zu hohen Drücken*, Klaus Bielefeld Verlag, Göttingen 1998
- [10] A. Wahl, *Radikalische Homo- und Copolymerisation von Styrol und Butylacrylat in überkritischem CO₂*, Dissertation, Göttingen 2000