

7 Zusammenfassung

Grundlegende reaktionskinetische Aspekte sind für die Copolymerisation von Monomeren mit differierenden funktionellen Gruppen von großer Bedeutung. Um bestimmte Produkteigenschaften gezielt einstellen zu können. In der Vorliegenden Arbeit sind vor allen Produkteigenschaften des Polymerlatex vom Interesse, wie eine hydrophile und funktionelle Oberfläche der Latexteilchen aber auch Filmeigenschaften wie die mechanische Festigkeit. Da sind, für die mechanische Festigkeit des Polymerfilms, mit zunehmender Masse, hydrophile oder funktionelle Oberflächen der Latex-Teilchen erforderlich.

In einer Emulsionspolymerisation liegen meist drei Phasen, in denen das Monomer verteilt wird, im Gleichgewicht nebeneinander vor. Daher müssen bei einer Copolymerisation die unterschiedlichen Verhältnisse der Monomerkonzentrationen und die Konzentrationen der Substanzen in den einzelnen Phasen berücksichtigt werden. Wenn ein Monomer stärker wasserlöslich ist oder wenn das Polymer die Phasen-Verteilung beeinflusst, dann entspricht das Massenverhältnis tatsächlich der Monomere im Latexteilchen nicht mehr dem eingesetzten Massenverhältnis der Monomere.

Die Verhältnisse der Wasserlöslichkeit von n-Butylacrylat und der relativ großen Wasserlöslichkeit von Acrylnitril sind in bisherigen Ansätzen, wie der Smith/Ewart-Theorie mit den verschiedenen Erweiterungen zahlreicher Autoren, nur unvollständig beschrieben. Diese vernachlässigen die Reaktionen in der wässrigen Phase und die Stoffübergänge zwischen den Monomertropfen, der wässrigen Phase und den Latex-Teilchen.

Während der Polymerisation ist das wasserunlösliche Monomer Styrol in der Monomerphase und der Polymerphase des Reaktionssystems gelöst. Dagegen werden die wasserlöslichen Monomeren n-Butylacrylat und Acrylnitril nicht nur in der Monomer- und Polymerphase, sondern auch in der Wasserphase verteilt. Diese Verteilungsgleichgewichte der Monomere können in der Dispersion den Verlauf der Polymerisation entscheidend beeinflussen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Kinetik der Copolymerisation von Styrol, n-Butylacrylat und Acrylnitril in Emulsion experimentell untersucht und in einem neuen Modell vorgestellt. Dabei wurde auf ein Modell von Brooks und Li zurückgegriffen, das neben den Materialbilanzen für die einzelnen Phasen die zeitabhängige Lösung der Radikalbilanz enthält und die Rekursionsformel der Populationsbilanz aus der Smith-Ewert-Theorie ersetzt. Zudem berücksichtigt das Modell die Verteilung der wasserlöslichen Monomere zwischen Wasser- und Latexphase, den Stoffübergang von Monomertropfen zu Wasserphase und Latexteilchen, die chemischen Reaktionen in der Wasserphase und in den Latex-Teilchen, die Veränderung der kinetischen Parameter der Wachstums- und der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten, die infolge der Diffusionshemmung in den Latex-Teilchen auftreten, Dieser Gel- und Glaseffekt wird nach der Theorie von Soong beschrieben.

In dieser Arbeit wurde sowohl die Semi-Batch-Fahrweise, als auch die Batch-Fahrweise untersucht. Ziel dieser Untersuchungen ist eine Verkürzung der Dosierzeit beim Semi-Batch-Prozess, so dass die Reaktorkapazität maximiert werden kann.

Diese Verkürzung der Dosierzeit erfolgt durch die Erhöhung der Dosiergeschwindigkeit der Monomere und muss die sicherheitstechnischen Aspekte berücksichtigen, ohne eine Veränderung der chemischen und morphologischen Zusammensetzung des Polymers.

Die Bestimmung des Reaktionsverlaufes durch den Einsatz von verschiedenen Analysetechniken und der Aufbau einer Polymerisationsanlage sind allein eine Herausforderung und stellen einen zusätzlichen Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Dazu zählt neben dem Aufbau einer Polymerisationsanlage die Aufstellung eines Steuerungsprogramm mit Test-Point zur on-line Reaktionsverfolgung.

Anhand des freigesetzten Wärmestroms kann ein Rückschluss auf die Reaktivität der Emulsion oder genauer auf die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit gemacht werden.

Eine separate Bestimmung der Monomerumsätze sowie der Restmonomerkonzentrationen während der Reaktion wurde mittels gaschromatographischer Analyse zur Überprüfung der ausgewerteten kalorischen Daten durchgeführt.

Die Aussagekraft der experimentell ermittelten Ergebnisse wurde auch durch die Reproduktion der Wärmestrom-Kurven wiederum bestätigt, so dass die Reaktionsanlage mit dem Glas-

Reaktor als eine zufriedene Analyse­methode für die kinetische Untersuchung der Emulsions­Polymerisation eingesetzt werden kann.

Bei einer Änderung der Grundrezeptur und der Reaktionsführung wurden zahlreiche Versuche im Semi-Batch-Betrieb durchgeführt. Dabei wurde grundsätzlich mit den relativ kurzen Dosierzeiten gefahren, um den Reaktionsverlauf deutlicher zu beobachten. Mit den kurzen Dosierzeiten und den Reaktionsbedingungen ist der Vergleich mit ähnlichen Systemen von anderen Arbeiten schwierig geworden. Da die vorigen Arbeiten ihre kinetischen Untersuchungen grundsätzlich mit längeren Dosierzeiten gefahren haben, wie es in der Literatur zu finden ist.

Die untersuchten Einflussfaktoren, wie die Dosiergeschwindigkeit, die Zusammensetzung des Monomerzulaufs, die Reaktionstemperatur, die Emulgatorkonzentration, die Initiator­konzentration, die Saat-Menge, die Rührdrehzahl, und der Monomergehalt, können die Reaktions­geschwindigkeit bei der Semi-Batch-Emulsionspolymerisation unterschiedlich beeinflussen. Einen sehr großen Einfluss auf den Verlauf des Wärmestroms übt die Zusammensetzung des Monomerzulaufs aus. Es zeigt sich, dass die Erhöhung des Styrol-Anteils in der Monomer­mischung eine Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang der Dosierung verursacht, die zur Akkumulation der Monomere führt. Dagegen ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem höheren n-Butylacrylat-Anteil von Anfang an von der Dosiergeschwindigkeit abhängig. Anders hat Sun beim System Styrol/BMA festgestellt, dass die Erhöhung des BMA-Anteils eine Verlängerung der Inhibierungsphase zu Beginn der Dosierung im Semi-Batch-Betrieb bedeutet.

Zusätzlich steigt die Viskosität bei der fortgeschrittenen Polymerisation mit höheren n-Butylacrylat-Anteil an, und die Polymerisationsgeschwindigkeit lässt nach. Dabei werden Monomere akkumuliert. In diesem Stadium der Polymerisation ist die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante von der Diffusion der Monomere und der Polymerkette abhängig. Anders ist dies bei der Polymerisation mit einem Acrylnitril-Anteil. Da verläuft die Polymerisation am Anfang der Dosierung mit einer Inhibierungsphase, vergrößert sich der Acrylnitril-Anteil gegenüber Styrol und n-Butylacrylat dauert die Inhibierungsphase entsprechend länger an.

Im allgemeinen können die Eigenschaften der einzelnen Monomere in dem Comonomerenge­misch und die Polymereigenschaften die Reaktionsgeschwindigkeit stark beeinflussen. So

Emulsionspolymerisation

kann zum Beispiel die Löslichkeitseigenschaft des Monomers und deren Verteilung unter den verschiedenen Phasen die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen. Und die Viskosität des Polymers kann die Reaktionsgeschwindigkeit verändern, weil die Diffusion von Monomeren und Polymerketten aufgrund großer Viskositätsänderungen sehr stark beeinflusst wird.

Desweiteren kann die schnellere Dosiergeschwindigkeit vor dem Auftreten der Teilchenwachstumsperiode eine Absenkung der Viskosität im Latexteilchen verursachen, die durch die Zunahme der Monomerkonzentration im Latexteilchen entsteht. Demzufolge kann die Abbruchkonstante erhöht werden und entsprechend die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt werden.

Ebenfalls spielt die Dauer des Dosierens der Monomeren im Verlauf der Semi-Batch-Emulsionspolymerisation eine sehr bedeutende Rolle. So kann die Verkürzung der Dosierzeit ohne weiteres eine Akkumulation von Monomeren, die zu einer heftigen Abreaktion dieser Monomere führen kann, verursachen. Deshalb wurden neue Dosierregelungen im Rahmen dieser Arbeit entwickelt, die möglichst solche Probleme im Laufe der Polymerisation beheben oder zumindest verringern können. Danach folgen die Dosiergeschwindigkeiten nahezu den Reaktionsgeschwindigkeiten und berücksichtigen die sicherheitstechnischen Aspekte der Reaktion, so dass das thermische Durchgehen des Reaktors bei den kritischen Punkten der Reaktion verhindert werden kann.

Das vorgestellte beschriebene Modell bietet eine sehr gute Grundlage für die Entwicklung der sehr komplizierteren Modellierung der Emulsionspolymerisation, die Monomere mit unterschiedlichen Wasserlöslichkeiten enthalten und den Gel- und Glaseffekt bei höheren Umsätzen berücksichtigt.

Zur Auswertung dieses vorgestellten Modells ist die Ermittlung der kinetischen Konstanten, wie z. B. die Verteilungskoeffizienten der drei Monomeren in der drei Phasen, notwendig.