

# **Modellbasierte Optimierung einer Acrylatcopolymerisation**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades des

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

an der

Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Nathalie Meisel**

Hamburg

**2021**



Datum der Disputation: 20.08.2021

Erstgutachter: Prof. Dr. H.-U. Moritz

Zweitgutachter: Prof. Dr. G. A. Luinstra



## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen Personen bedanken, die es mir durch ihre Unterstützung ermöglicht haben, die hier vorliegende Arbeit zu verfassen.

Herrn Prof. Dr. H-U. Moritz danke ich für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Möglichkeit eine Dissertation anzufertigen. Herrn Prof. Dr. G. Luinstra danke ich für die Übernahme des zweiten Gutachtens.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises Moritz/Pauer danke ich für die freundliche Aufnahme und die vielen Kuchenspenden sowie den lustigen Abenden in der Teeküche. Besonderer Dank gilt Herrn Dr. W. Pauer für die Anregungen und Gespräche, auch in Bezug auf die Themenwechsel, sowie Susanne Grieser und Michael Gröger für die tatkräftige Unterstützung bei den analytischen Experimenten.

Ein großes Dankeschön für die Durchsicht von Teilen der Arbeit und der allgemeinen Hilfsbereitschaft geht an Christian, Felix, Kai, Nicole und Waldemar.

Die schönste Zeit hatte ich mit Nicole in unserem gemeinsamen Büro im Erdgeschoss – Danke für die Albernheiten, das gemeinsame Teetrinken, Kekse naschen, Sportsessions und vielen anregenden Gespräche sowohl privater als auch wissenschaftlicher Natur.

Weiterhin möchte ich jenen danken, die für mich da waren und auch an mich glaubten als die Zeiten schwieriger wurden. Ihr wisst bestimmt, wenn ihr gemeint sein.

Spezieller Dank gilt meinen Eltern: Danke für alles – eure Liebe und Unterstützung haben mir Sicherheit gegeben. In diesem Zuge danke ich auch Martin für viele lustige Momente und Hilfen mit den Graphen sowie Jan für die immerwährende Unterstützung.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Summary</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>9</b>
<b>4</b>	<b>Stand des Wissens</b>	<b>11</b>
4.1	Radikalische Lösungspolymerisation von Acrylaten	11
4.2	Beeinflussung der Polymerisation durch die Reaktionsfahrweise	17
4.3	Prozessmodellierung und -simulation	18
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>20</b>
5.1	Polymersynthese im Labormaßstab	20
5.1.1	Reaktoranlage	20
5.1.2	Allgemeine Versuchsvorschrift zur Synthese im Maßstab von 1 L	21
5.2	Synthesen zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter	22
5.2.1	Aufbau der Reaktionsapparatur	22
5.2.2	Allgemeine Versuchsvorschrift zur Bestimmung der Parameter	23
<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>24</b>
6.1	Sicherheitstechnische Aspekte der Acrylatpolymerisation	24
6.2	Modellierung des Polymerisationsverlaufs und Modellvalidierung	28
6.2.1	Implementierung des Reaktionsmechanismus in Predici	28
6.2.2	Bestimmung der Copolymerisationsparameter von <i>n</i> -Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat	41
6.2.3	Schätzung von unbekanntem Geschwindigkeitsparametern	48
6.2.4	Sensitivitätsanalyse der kinetischen Parameter	59
6.2.5	Molmassenveränderung bei Temperaturschwankungen	63
6.2.6	Aufbau des modifizierten kinetischen Modells	65
6.3	Prozessoptimierungen mittels Simulation	68
6.3.1	Verkürzung der kontinuierlichen Dosierweise	68
6.3.2	Prozessoptimierung auf Basis des kinetischen Modells	70
6.3.3	Dosierveränderung des zu dosierenden Reaktionsgemisches	71
6.3.4	Trennung der Dosierung von Monomeren und Initiator	73
6.3.5	Erhöhung der Initiatorvorlage im Reaktor	76
6.3.6	Erhöhter Initiatorgehalt in der Dosierung	79

6.3.7	Fazit der optimierten Rezepturen	81
6.4	Simulierte Maßstabsvergrößerung der Polymerisation	83
<b>7</b>	<b>Ausblick</b>	<b>94</b>
<b>8</b>	<b>Sicherheitshinweise</b>	<b>95</b>
<b>9</b>	<b>Literaturangabe</b>	<b>97</b>
<b>10</b>	<b>Anhang</b>	<b>107</b>
10.1	Geräte und Methoden	107
10.2	Ergänzende Tabellen	109
10.3	Ergänzende Abbildungen	110
10.4	Einwaagen zu den Experimenten	121
	<b>Abkürzungs- und Symbolverzeichnis</b>	<b>128</b>



# 1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die freie radikalische Acrylatcopolymerisation von *n*-Butylacrylat (BA) und 2-Ethylhexylacrylat (EHA) im Lösungsmittel 2-Propanol (IPA) untersucht. Bei IPA handelt es sich um kein inertes Lösungsmittel. Es wird in geringen Mengen bei Acrylatpolymerisationen als Kettenregler eingesetzt, um die Molekularmasse zu kontrollieren. Die Anwendung als Lösungsmittel ermöglicht in vorliegendem Fall die Begrenzung auf geringe Polymermolekularmassen. Die letztendliche Anwendung der Polyacrylate wird bereits bei bzw. durch die Synthese bestimmt. Diese Besonderheit macht Polymere nicht nur durch Reaktionsmechanismus und -kinetik, sondern ebenso durch Reaktorwahl und Reaktionsführung zu „*products by process*“, also prozessabhängige Produkte. Dabei werden die Eigenschaften der Produkte maßgeblich durch die Reaktionsbedingungen, wie bspw. die Monomerkonzentrationen gesteuert. In der Literatur sind zahlreiche Arbeiten zur Modellierung, Simulation und Optimierung komplexer Polyreaktionen hinsichtlich bestimmter Produkteigenschaften zu finden. Die Kombinationen von Zielgrößen, insbesondere gewünschter Polymereigenschaften mit wirtschaftlichen und sicherheitstechnisch relevanten Gesichtspunkten sowie Effizienz- und Nachhaltigkeitsaspekten, sind in bisher jedoch nur unzureichend behandelt.

Die vorliegende Dissertation dokumentiert evidenzbasiertes methodisches Vorgehen (Modellierung, Verwendung experimentell verifizierter Konstanten, Simulationen) am Beispiel einer komplexen radikalischen Copolymerisation mit dominierender Übertragungsreaktion auf das Lösungsmittel. Weiterhin wird die Maßstabsübertragung vom Labor- zum Technikumreaktor mit den für die Praxis relevanten Beschränkungen der TRAS 410 behandelt (sicherheitstechnischer Aspekt). Dies erweitert den Stand des Wissens und der Technik hinsichtlich der Optimierung einer relevanten Kombination von Zielgrößen (Polymer-eigenschaften, Raum-Zeit-Ausbeute, Maßstabsübertragung, Sicherheitstechnik).

Als Ausgangspunkt für die weiteren Untersuchungen wurde eine Richtrezeptur festgelegt. In einem halbkontinuierlichen Reaktionsverfahren wurde ein Anteil des Peroxidinitiators 15 min vor Dosierbeginn vorgelegt, eine Dosierzeit von 180 min für die Monomere und den verbliebenen Initiator sowie eine Nachreaktionsphase nach dem Dosierende von 60 min gewählt. Die Reaktionstemperatur betrug 80 °C, und ein Monomeranteil von 80 % sowie ein Gesamtinitiatoranteil von 1 % bezogen auf die Gesamtreaktionsmasse wurden gewählt.

Die konkrete Aufgabe war die Optimierung der Reaktionsführung mit dem Fokus auf einer Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute. Sie steht exemplarisch für das methodische Vorgehen und dokumentiert die Systematik der Übertragung vom Experiment zum Modell und *vice versa* sowie maßstäblich vom Labor- zum Technikumsreaktor. Als ressourcenschonende Herangehensweise wurde die mathematische Simulation gewählt. Dafür ist es wichtig die Reaktion zu verstehen und ein Modell zu erstellen, das das Reaktionssystem hinreichend gut wiedergibt. Es wurden erfolgreich vier Variationsmöglichkeiten in der Rezeptur und der Durchführung aufgezeigt und experimentell validiert.

Zunächst wurde in einer sicherheitstechnischen Betrachtung festgestellt, dass die Copolymerisation von BA und EHA anhand der gewählten Reaktionsparameter gefahrlos bis zu einer Monomerakkumulation von 500 g im Laborreaktor durchgeführt werden kann. Ein adiabatischer Temperaturanstieg gemäß der in der Praxis verpflichtenden Technischen Regel für Anlagensicherheit TRAS 410 von 50 K würde dabei nicht überschritten.

Die ressourcenschonende Reaktionsuntersuchung erfolgte mittels kinetischer Simulationen mit dem Programm Predici11<sup>®</sup>. Anhand kinetischer Daten aus der Literatur war die Entwicklung eines Modells für die Copolymerisation von BA und EHA nicht möglich. Lediglich zwei mit allen Seitenreaktionen aufgestellte Homopolymerisationen der Monomere konnten modelliert werden. Für die Verknüpfung der separaten Homopolymerisationen zu einer Copolymerisation wurden die Copolymerisationsparameter ( $r$ -Werte) des Monomerenpaares BA/EHA für eine Reaktionstemperatur von 80 °C experimentell bestimmt. Der  $r$ -Wert für BA betrug  $0.59 \pm 0.11$  und lag für EHA bei  $1.19 \pm 0.18$ . Weiterhin stehen beide in sehr guter Übereinstimmung mit den über das  $Q/e$ -Schema semiempirisch berechneten  $r$ -Werten, mit einer Abweichung von 3 % für  $r_{BA} = 0.61$  und 5 % für  $r_{EHA} = 1.13$ . Mit der weiterhin ermittelten Initiatoreffektivität  $f$  von 0.25, welche im typischen Bereich für Peroxidinitiatoren liegt, wurde bereits eine deutliche Verbesserung des kinetischen Modells hinsichtlich der Molekularmasse und des Umsatzes bewirkt. Für die Radikalübertragungsreaktion auf das Lösungsmittel wurden Arrheniusparameter für die Übertragung von einem sekundären Polymerradikal von  $E_a = 1.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $A_0 = 3.36 \cdot 10^2 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$  sowie die Übertragung von einem tertiären Polymerradikal von  $E_a = 265 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $A_0 = 1.26 \cdot 10^3 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$  bestimmt. Damit wurde im Gegensatz zu konventionell verwendeten Übertragungskonstanten erfolgreich eine objektive, temperaturabhängige Verwendung des Modells für die Reaktionsimulation ermöglicht. Weiterhin wurden die bisher noch nicht veröffentlichten Arrheniusparameter  $E_a = 81.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $A_0 = 7.18 \cdot 10^4 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$  für die intermolekulare

Radikalübertragungsreaktion des Polymeren mit einem endständigen EHA ermittelt. Das Modell wurde in Bezug auf die Reaktionsparameter verfeinert, so dass es sehr gut in der Lage war, die in dieser Arbeit experimentell durchgeführten Reaktionen nachzustellen und so evaluiert noch unbekannte Reaktionsverläufe korrekt vorherzusagen. Durch das beschriebene methodische Vorgehen bei der Modellbildung und experimentellen Konstantenverifizierung war es möglich, die zahlenmittlere Molekularmasse  $M_n$  mit einer mittleren Abweichung von maximal 8 % zu simulieren. Die Abweichung der gewichtsmittleren Molekularmasse  $M_w$  lag je nach betrachteter Rezeptur maximal 14 % über dem experimentell ermittelten Wert. Es wurde möglich, schnell und effizient verlässliche Aussagen über die simulierten Versuche durchzuführen. Anhand der in dieser Arbeit bestimmten experimentellen Daten konnte ein robustes Modell erstellt werden, das eine experimentell tatsächlich aufgetretene, aufgezeichnete Abweichung der Reaktionstemperatur deutlich als Beeinflussung des Reaktionsverlaufs wahrnehmen konnte und den gemessenen Unterschied zum isothermen Verlauf sehr gut wiedergab. Infolgedessen konnten auch die dadurch verursachten Änderungen in Umsatz und Molekularmasse gut wiedergegeben werden. Abschließend zur Modellerstellung und -evaluierung wurde in einer Sensitivitätsanalyse anhand der Richtrezeptur untersucht, in welchem Maße die kinetischen Parameter den Reaktionsverlauf beeinflussen indem eine Variierung der Geschwindigkeitskonstanten in 0.1 Sigma-Schritten erfolgte. Den mit Abstand stärksten Einfluss auf die Molekularmasse zeigte die Geschwindigkeitskonstante der Übertragung eines sekundären Polymerradikals auf das Lösungsmittel. Dies bewies den signifikanten Einfluss von IPA als Kettenregler. Den geringsten Einfluss auf die zahlenmittlere Molekularmasse zeigte die Übertragung des Polymerradikals auf das Monomer.

Auf Basis dieses Modells wurden ressourcenschonend und effizient dosierkontrollierte Optimierungen durchgeführt, um unter Beibehaltung der Molmassen und Viskositäten des Produktes die Raum-Zeit-Ausbeuten und damit die wirtschaftliche Effizienz der Polymerisation zu steigern. Mit der Einführung eines vierstufigen Dosierprofils konnte bereits eine Zeiteinsparung von 27 min erhalten werden, ohne große Änderungen der angestrebten Richtwerte für das Produkt von  $M_n \approx 4000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , einem PDI von 2 sowie einer Viskosität von rund 20 Pa·s hinnehmen zu müssen. Die Gesamtreaktionszeit konnte zielorientiert von um ca. 11 % reduziert werden. In weiteren Untersuchungen wurde das Dosiergemisch zwischen Monomeren und Initiator in Einzeldosierungen beider Komponenten getrennt. Besonders bei Änderungen der eingesetzten Initiatormenge sowohl in der Vorlage als auch in der

Dosierung, wurde rechnerisch und experimentell eine große Zeiteinsparung von bis zu 41 % erreicht. Durch einen erhöhten Initiatorgehalt folgte eine Reduzierung der zahlenmittleren Molekularmasse des Produktes bis auf  $3400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , was einer Abweichung von 17 % zum Zielwert entspricht. Der PDI blieb jedoch immer bei ca. 2. Die gemessene Viskosität verhielt sich entsprechend und schwankte zwischen  $18.4\pm 0.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  bis  $20.9\pm 0.7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Somit ist es gelungen, eine maßgebliche Steigung der Raum-Zeit-Ausbeute und damit der wirtschaftlichen Effizienz zu erreichen. Insgesamt werden vier Variationsmöglichkeiten aufgezeigt.

Weiterhin wurde eine Maßstabsvergrößerung der Richt- und einer optimierten Rezeptur in der Simulation unter sicherheitstechnischem Aspekt durchgeführt. Der Ansatz wurde vom 1 L-Labor- auf einen 153 L-Technikumsreaktor linear skaliert. Für eine aussagekräftige Simulation ist neben einem robusten kinetischen Modell auch die Kenntnis der genauen Reaktorparameter notwendig. Mit dieser Arbeit wurde ein evaluiertes und funktionierendes kinetisches Reaktionsmodell des zu betrachtenden Reaktionsschemas erstellt. Das Modell bietet die Möglichkeit Abschätzungen für den Reaktionsverlauf im schlimmsten Fall, *worst case*-Szenarien, zu treffen. Die Parameter des betrachteten Reaktors wurden einem kommerziellen Reaktor entnommen und Fehlendes abgeschätzt. Die Maßstabsvergrößerung der Richtrezeptur verzeichnete im ersten Viertel der Reaktionszeit einen Temperaturanstieg. Es können der freigesetzte Reaktionswärmestrom, die spezifische Wärmeabfuhrate und die absolute Kühlleistung der Reaktion simuliert werden. Die finale  $M_n$  des Produktes wurde mit einer Abweichung von 5 % sehr gut getroffen. Die finale  $M_w$  lag 22.5 % über dem Richtwert. Dadurch stieg der PDI auf 2.3 und das Polymer war disperser als das der 1 L-Richtrezeptur. Der Umsatz war nahezu vollständig. Eine Polymerisation der Richtrezeptur im technischen Maßstab kann unter Herstellung eines ähnlichen Produktes durchgeführt werden, wenn die Bedingungen der Wärmeabfuhr im Sollbetrieb gegeben sind. Eine optimierte Rezeptur im 153 L-Maßstab konnte ebenfalls erfolgreich simuliert werden. Die Reaktionstemperatur betrug am Maximum  $119 \text{ }^\circ\text{C}$ , wodurch der Wärmestrom, die Kühlleistung sowie die spezifische Wärmeabfuhrate im Vergleich zur 153 L-Richtrezeptur deutlich stiegen. Die finalen Molekularmassen wuchsen auf ca. +20 % für  $M_n$  bzw. +80 % für  $M_w$  im Vergleich zu den Richtwerten. Damit resultierte ein breiter verteiltes Polymer gegenüber dem 1 L-Maßstab. Der Umsatz lag bei 88 %. Aus den Simulationen wurde ersichtlich, dass bei großen Veränderungen des Reaktionsvolumens, individuelle Optimierungen durchgeführt werden müssen. Hier wurde ein effektiver und effizienter Weg zur ersten Abschätzung einer sicherheitstechnisch möglichen Maßstabsvergrößerung gezeigt.

## 2 Summary

In the present work, the free radical acrylate copolymerization of *n*-butyl acrylate (BA) and 2-ethylhexyl acrylate (EHA) in the solvent 2-propanol (IPA) was studied. IPA is not an inert solvent. It is used in small amounts in acrylate polymerizations as a chain regulator to control the molecular mass. In the present case, its use as a solvent allows the polymerization to be limited to low molecular masses. The final application of the poly acrylates is already determined during or by the synthesis. This characteristic makes polymers "products by process", i.e. process-dependent products, not only by reaction mechanism and reaction kinetics, but also by reactor selection and reaction control. The properties of the products are largely controlled by the reaction conditions, such as the monomer concentrations. Numerous works on modeling, simulation and optimization of complex poly reactions with respect to specific product properties can be found in the literature. However, the combination of target parameters, in particular desired polymer properties with economic and safety-relevant aspects as well as efficiency and sustainability aspects, has not been sufficiently addressed in the literature to date.

This dissertation documents evidence-based methodological procedures (modeling, use of experimentally verified constants, simulations) using the example of a complex radical copolymerization with a dominant transfer reaction to the solvent. Furthermore, the transfer of scale from the laboratory to a pilot plant reactor with the restrictions of TRAS 410 relevant for practice is dealt with (safety aspect). This extends the state of knowledge and technology with regard to the optimization of a relevant combination of target variables (polymer properties, space-time yield, scale transfer, safety engineering).

As a starting point for further investigations, a guide formulation was defined. In a semi-continuous reaction process, a portion of the peroxide initiator was added 15 min before dosage, a feed time of 180 min was selected for the monomers and the remaining initiator, and a post-reaction phase of 60 min was selected after the end of dosing. The reaction temperature was 80 °C, a monomer content of 80 % and a total initiator content of 1 % based on the total reaction mass were selected.

The specific task was to optimize reaction control with a focus on increasing space-time yield. It exemplifies the methodical approach and documents the systematic transfer from experiment to model and vice versa, as well as from laboratory to pilot plant reactor. Mathematical simulation was chosen as a resource-saving approach. For this purpose, it is important to understand the reaction and to create a model that represents the reaction system

sufficiently well. Four possible variations in the formulation and execution were successfully demonstrated and experimentally validated.

First it was found in a safety consideration that the copolymerisation of BA and EHA can be carried out safely in the laboratory reactor up to a monomer accumulation of 500 g based on the selected reaction parameters. An adiabatic temperature rise of 50 K in accordance with the Technical Rule for Plant Safety TRAS 410, which is mandatory in practice, would not be exceeded.

The resource-saving reaction investigation was carried out by means of kinetic simulations with Predici11<sup>®</sup>. Based on kinetic data from the literature, it was not possible to develop a model for the copolymerization of BA and EHA. Only two homo polymerizations of the monomers with all side reactions could be modeled. For linking the separate homo polymerizations to a copolymerization, the copolymerization parameters ( $r$  values) of the monomer pair BA/EHA were determined experimentally for a reaction temperature of 80 °C. The  $r$  value for BA was  $0.59 \pm 0.11$  and for EHA was  $1.19 \pm 0.18$ . Both are in very good agreement with the  $r$  values calculated semi empirically via the  $Q/e$  scheme, with a deviation of 3 % for  $r_{BA} = 0.61$  and 5 % for  $r_{EHA} = 1.13$ . With the further determined initiator efficiency  $f$  of 0.25, which is in the typical range for peroxide initiators, a significant improvement of the kinetic model in terms of molecular mass and turnover was already effected. For the radical transfer reaction to the solvent, Arrhenius parameters for the transfer from a secondary polymer radical of  $Ea = 1.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $A_0 = 3.36 \cdot 10^2 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$  were determined. The transfer from a tertiary polymer radical were calculated to  $Ea = 265 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $A_0 = 1.26 \cdot 10^3 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ . This successfully enabled an objective, temperature-dependent use of the model for reaction simulation, in contrast to conventionally used transfer constants. Furthermore, the previously unpublished Arrhenius parameters  $Ea = 81.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $A_0 = 7.18 \cdot 10^4 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$  were determined for the intermolecular radical transfer reaction of the polymer with a terminal EHA. The model was refined in terms of reaction parameters so that it was very well able to simulate the reactions experimentally carried out in this work. Thus they were evaluated to correctly predict reaction processes that were still unknown. It became possible to simulate the number-average molecular mass  $Mn$  with an average deviation of maximum 8 %. The deviation of the weight-average molecular mass  $Mw$  was a maximum of 14 % above the experimentally determined value, depending on the formulation considered. It became possible to make quick and efficient reliable statements about the simulated reactions. On the basis of the experimental data determined in this work, it was

possible to obtain a robust model which was able to clearly perceive a recorded deviation in the reaction temperature which had actually occurred experimentally. The course of the reaction was influenced and the simulation reproduced the measured difference from the isothermal temperature course very well. As a result, the subsequent change in conversion and molecular mass could also be successfully reproduced. Finally, in a sensitivity analysis based on the guide formulation, the extent to which the kinetic parameters influence the course of the reaction was investigated by varying the rate constants in 0.1 sigma steps. The strongest influence on the molecular mass was shown by the rate constant of the transfer of a secondary polymer radical to the solvent. This proved the enormous importance and influence of IPA as a chain transfer agent. The least influence on the number-average molecular mass was shown by the transfer of the polymer radical to the monomer.

Based on this model, resource-conserving and efficient feed-controlled optimizations were carried out to increase the space-time yields and thus the economic efficiency of the polymerization while maintaining the molar masses and viscosities of the product. With the introduction of a four-stage dosing profile, a time saving of 27 min could already be obtained without having to accept major changes in the target guide values for the product of  $M_n \approx 4000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , a PDI of 2, and a viscosity of around 20 Pa·s. The total reaction time could be reduced from target by about 11 %. In further investigations, the dosage mixture between monomers and initiator was separated into individual dosages of both components. Particularly with changes in the amount of initiator used, both in the feedstock and in the dosage, a large time saving of up to 41 % was achieved both mathematically and experimentally. Increased initiator content was followed by a reduction of the number average molecular mass of the product down to  $3400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , corresponding to a deviation of 17 % from the target value. However, the PDI always remained at about 2. The measured viscosity behaved accordingly and varied between  $18.4 \pm 0.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  to  $20.9 \pm 0.7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Thus, it was possible to achieve a significant increase in the space-time yield and thus in the economic efficiency. In total, four possible variations are shown.

Furthermore, a scale-up of the guide and an optimized formulation was carried out in the simulation and the safety feasibility has been examined. The dimension was linearly scaled from a 1 L laboratory reactor to a 153 L pilot plant scale. For a significant simulation, knowledge of the exact reactor parameters is necessary in addition to a robust kinetic model. In this work, an evaluated and working kinetic reaction model of the reaction was laid out. The model also provides the possibility to make estimations for the reaction process in worst

case scenarios. The parameters of the considered reactor were taken from a commercial reactor and missing ones were estimated. The scale-up of the guide formulation showed a temperature increase in the first quarter of the reaction time. The released reaction heat flux, specific heat removal rate and absolute cooling capacity of the reaction can be simulated. The final  $M_n$  of the product was very well hit with a deviation of 5 %. The final  $M_w$  was 22.5 % above the guide value. As a result, the PDI increased to 2.3. The product was more disperse than that of the 1 L guide formulation. The conversion was almost complete. Polymerization of the guide formulation on a technical scale can be carried out to produce a similar product if the conditions of heat dissipation in the target operation are given. An optimized formulation on a 153 L scale was also successfully simulated. The reaction temperature was 119 °C at the maximum, which significantly increased the heat flux, cooling capacity and specific heat removal rate compared to the 153 L guide formulation. The final molecular masses grew to about +20 % for  $M_n$  and +80 % for  $M_w$ , compared to the guide values. This resulted in a wider distributed polymer compared to the 1 L scale. The conversion was 88 %. From the simulations, it became apparent that individual optimizations must be carried out for large changes in the reaction volume. Here, an effective and efficient way for the first estimation of a safety-related possible scale-up was shown.

### 3 Einleitung und Aufgabenstellung

Seit ihrer Entdeckung im 20. Jahrhundert sind polymere Acrylate ein zentraler Teil einer Reihe von Industriezweigen und finden Verwendung in einer Vielzahl von Applikationen. Darunter fallen unter Anderem Autolacke, Klebemittel, biomedizinische Materialien und Textilien.<sup>[1,2]</sup> Vielfältige chemische Modifikationen bieten ferner die Möglichkeit das Anwendungsspektrum auf eine bestimmte Fragestellung hin zu verbreitern. Diese Besonderheit macht diese Polymerart zu „*products by process*“, also prozessabhängigen Produkten, bei denen die Produkteigenschaften bereits durch die Synthesebedingungen bestimmt werden. Die letztendliche Anwendung der Polyacrylate wird daher bereits bei bzw. durch die Synthese vorgegeben.

Generell ist in der Industrie üblich Acrylatpolymerisationen in einem halbkontinuierlichen Reaktionsverfahren herzustellen. Diese Methode der Reaktionsführung soll auch hier durchgeführt werden. Die Kinetik von Acrylatpolymerisationen ist sehr komplex und wird erst seit dem späten 20. Jahrhundert allmählich verstanden.<sup>[3]</sup> Einzigartig ist, dass die Produkte dieser Polymerisationsart maßgeblich durch die bei der Synthese ablaufenden Übertragungsreaktionen gesteuert werden.<sup>[4]</sup> Diese reaktionskinetische Besonderheit blieb lange Zeit unentdeckt und führt auch heute noch zu unerwarteten Reaktionsverläufen sowie Produktzusammensetzungen und Eigenschaften. Allerdings besteht mit der Kenntnis dieser ablaufenden Reaktionen und ihrer Parameter heute nunmehr die Möglichkeit auch durch Simulationen diese Reaktionsverläufe nachzustellen.<sup>[3]</sup> Schon die Homopolymerisation eines Acrylats umfasst eine Reihe an Reaktionsschritten und wird damit über eine Vielzahl an Reaktionsparametern definiert. Die Copolymerisation mit einem weiteren Monomer erhöht die Anforderungen an ein theoretisches Modell, mit dem die Polymerisationsreaktion beschrieben werden soll. Für die Homopolymerisation von *n*-Butylacrylat liegen in der Literatur einige verlässliche kinetische Parameter vor und auch Modellierungen haben bereits stattgefunden. Da die kinetischen Parameter stoffabhängig sind, wird allerdings für jedes Stoffsystem sein eigenes Modell benötigt. Mit einem passenden Modell können ressourcen- und umweltschonend neue Rezepturen und Reaktionsverläufe des modellierten Stoffsystems simuliert werden. Dies war die Aufgabenstellung dieser Arbeit.

Es sollte erstens ein entsprechendes kinetisches Modell erstellt werden, mit dem der Reaktionsverlauf simuliert werden kann. Zweitens sollten die Modellvorhersagen durch experimentelle Untersuchungen in einem im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten halbkontinuierlichen Reaktor validiert werden. Dafür sollen in eingehender Literaturrecherche die benötigten

Reaktionsparameter der ablaufenden Reaktionen ermittelt und auf ihre Eignung im Modell validiert werden. Es soll ein kinetisches Modell für die Copolymerisation des in diesem Werk betrachteten Stoffsystems von *n*-Butylacrylat (BA) und 2-Ethylhexylacrylat (EHA) als Lösungspolymerisation in 2-Propanol (IPA) erstellt werden. Um die Modellierung als Copolymerisationsmodell zu ermöglichen, sollen zuvor die Copolymerisationsparameter (*r*-Werte) der reagierenden Monomere bestimmt werden. Das Monomer EHA ist ein vielseitig verwendeter Reaktand, jedoch sind die kinetischen Daten dazu in der Literatur nur wenig untersucht. Für nicht publizierte Daten sollen kinetische Parameter über Parameterschätzung berechnet und validiert werden.

Nach Ermittlung aller notwendigen kinetischen Daten soll ein robustes kinetisches Modell erstellt werden, mit dem anhand von Simulationen Reaktionsoptimierungen und eine Maßstabsvergrößerung vorgenommen werden können. Potentiell gefährliche Reaktionsführungen sollen untersucht werden können, ohne dass dabei eine Gefährdung für Mensch und Umwelt besteht. Das Modell soll dazu noch so evaluiert werden, um noch unbekannte Reaktionsverläufe, die im Rahmen dieser Arbeit experimentell ermittelt wurden, korrekt vorherzusagen. Die in dieser Arbeit bestimmten experimentellen Daten sollen in das kinetische Modell einfließen, so dass ein robustes Modell erhalten wird.

Etablierte, konservative Reaktionsführungen benötigen unter Umständen einige Stunden um das gewünschte Produkt zu erhalten. Produzenten streben durchweg danach ein Produkt mit gleichen Eigenschaften und Zusammensetzungen in kürzerer Zeit herzustellen. Gleichbleibende Eigenschaften sind ein sehr wichtiges Kriterium, da die letztendliche Anwendung auf diesen beruht. Im Zuge dieser Reaktionszeitoptimierung sollen Polymerisationsreaktionen mit unterschiedlichen Dosierstrategien und -zeiten sowohl in der Simulation als auch experimentell untersucht werden, inwieweit sich ein gleichwertiges Produkt in kürzerer Zeit herstellen lässt. Damit soll eine gewählte Reaktion bezüglich der Raum-Zeitausbeute unter ähnlichen Produktbedingungen erhöht werden ohne eine Vielzahl von Reaktionen unter hohem Ressourcenverbrauch und zusätzlichen Umweltbelastungen durchzuführen. Die Produkte der durchgeführten Synthesen sollen hinsichtlich ihres Umsatzes, der Molmassenverteilung, der Zusammensetzung und rheologischen Eigenschaften untersucht werden.

Abschließend soll gezeigt werden, dass die vorgeschlagene Reaktionsführung auch für eine Maßstabsvergrößerung geeignet ist. Somit kann progressiv eine Zeit-, Ressourcen- und Kostenersparnis erreicht werden, ohne Mitarbeiter und Umwelt potenziell gefährlichen Situationen auszusetzen.

## 4 Stand des Wissens

### 4.1 Radikalische Lösungspolymerisation von Acrylaten

Die freie radikalische Polymerisation ist seit den 1930er Jahren ein wichtiger technologischer Bereich in der Chemie. Mitte der 1980er Jahre begannen das Verständnis und die profitable Nutzung von radikalisch polymerisierten Acrylaten rasant zu steigen. Die Reaktionsführung wird unterschieden in Masse-, Lösungs-, Suspensions-, Dispersions- und Emulsionspolymerisation. Die starke Wärmeentwicklung in Massepolymerisation ist in Lösung insgesamt kleiner. Vor allem bei Monomeren mit schnellen Reaktionsraten wie zum Beispiel die in dieser Arbeit genutzten Acrylate ist also eine Polymerisation in Lösung empfehlenswert.<sup>[5]</sup> Polyacrylate sind so genannte „*products by process*“, also prozessabhängige Produkte, bei denen die Funktionalität der Produkte maßgeblich durch die Reaktionsbedingungen gesteuert werden. Dabei entscheidend sind vorrangig die Reaktionstemperatur und die Monomerkonzentration.<sup>[6]</sup>

Erst gegen Ende des 20. Jahrhunderts wurde der komplexe Mechanismus der Acrylatpolymerisation angefangen tatsächlich zu verstehen.<sup>[3]</sup> Vor allem die Reaktionen der tertiären Radikale bzw. die Entstehung dieser in der Polymerkette sowie deren Reaktivität bereiteten große Probleme in der Analyse.<sup>[7]</sup> Auch, wenn der intramolekulare Radikaltransfer des eher unreaktiven Polymerradikals bei den industriell genutzten Fahrweisen nicht sehr häufig auftritt, ist es der entscheidende Reaktionsschritt, die in der Acrylatpolymerisation dem Polymer seine Struktur und damit seine entsprechenden Eigenschaften verleiht.<sup>[1,8]</sup> Der Unterschied in der Reaktivität des endständigen sekundären Polymerradikals sowie des tertiären Polymerradikals, das sich inmitten der Polymerkette befindet, liegt sowohl in der Kinetik als auch in der Polymermikrostruktur. Simultan ablaufende, kompetitive Reaktionsprozesse bieten die Möglichkeit einer Reihe von Polymerstrukturen, die über die Reaktionsparameter zielgerichtet realisiert werden können.<sup>[4]</sup> Aus diesen Gründen ergibt sich bei Polyacrylaten die Eigenschaften des „*products by process*“.

Im Folgenden wird auf den Mechanismus der Polymerreaktionen von Acrylaten eingegangen. Die Vielzahl von Studien bezüglich Geschwindigkeitsparametern und Mechanismus gehen auf die Untersuchung des Verhaltens des Monomeren *n*-Butylacrylat (BA) zurück. Abhängig von der Seitenkette des Acrylatmonomers ist es durchaus möglich, dass einige Unterschiede in den Seitenreaktionen vorliegen.<sup>[4]</sup> Funktionelle Gruppen wie Hydroxyl- oder Säurereste an den Acrylaten beeinflussen maßgeblich die Reaktionsfähigkeit des Monomers

in Bezug auf das Copolymerisationsverhalten.<sup>[9-11]</sup> Das Comonomer 2-Ethylhexylacrylat (EHA) hat eine längere sowie eine zusätzliche Carbonylgruppe im Vergleich zu *n*-Butylacrylat. Folgende Betrachtungen sollen für BA und EHA gelten.

So wurde bspw. für das Verhältnis zwischen der Monomerstruktur und der Wachstumsrate herausgefunden, dass mit wachsender Alkylgruppe eines linearen Acrylatmonomers die Polymerwachstumsgeschwindigkeit steigt.<sup>[12-16]</sup> Auch diverse Lösungsmittel<sup>[11,14,17]</sup> und Seitenreaktionen<sup>[18]</sup> können maßgeblich Einfluss auf den Reaktionsverlauf haben. Ob die Polymerisationsreaktion in Lösung oder in Masse durchgeführt wird, steuert unter anderem ebenfalls die Kettenlänge des Produktes.<sup>[9,14,17,19,20]</sup>

Radikalische Polymerisationsreaktionen sind aufgeteilt in die drei Hauptreaktionen Initiierung, Wachstum und Terminierung sowie den intermolekularen Seitenreaktionen Radikaltransfer auf das Monomer, das Lösungsmittel oder das Polymer. Darüber hinaus finden noch die acrylatspezifischen polymerintramolekularen Reaktionen *Backbiting* und  *$\beta$ -Scission* statt. Durch diese Prozesse entstehen, wie bereits oben angesprochen, sekundäre und tertiäre Polymerradikale. An beiden Radikalen finden entsprechende Haupt- und Seitenreaktionen statt. Zunächst werden die Reaktionen für die sekundären, endständigen Polymerradikale erläutert und im Anschluss die tertiären Polymerradikale konkretisiert.

Vor der Initiierung der Polymerisationsreaktion findet der Initiatorzerfall statt. Im Falle des in dieser Arbeit hauptsächlich genutzten thermischen Initiators PEROXAN PO<sup>[21]</sup> (*t*-Butylperoxy-2-ethylhexanoat) wird von einem Zerfall in zwei Initiatorradikale ausgegangen.<sup>[22]</sup> Es folgt die Initiierung durch Reaktion des Initiatorradikals mit dem Monomer. Dieser Kettenstart bildet den Anfang der in der Propagationsreaktion weiter wachsenden Polymerkette. Entscheidend für das Verständnis der Kinetik und infolgedessen der Simulation der Polymerisation ist die Kenntnis über die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen ablaufenden Reaktionen. Abb. 1 stellt die Mehrheit dieser zu berücksichtigenden Reaktionen schematisch dar.

Bis in die späten 1990er Jahre wurde bspw. die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion von BA stets um mindestens eine Größenordnung unterschätzt und hat in den Publikationen stark gestreut.<sup>[23]</sup> Aktuelle Parameter werden gemäß IUPAC über Polymerisation mit gepulster Laserstrahlung, der *pulsed laser polymerisation* (PLP) erhalten. Die anschließende Polymeranalyse erfolgt über Gelpermeationschromatographie. Die Kombination dieser beiden Methoden wird mit PLP-SEC abgekürzt.<sup>[24]</sup>

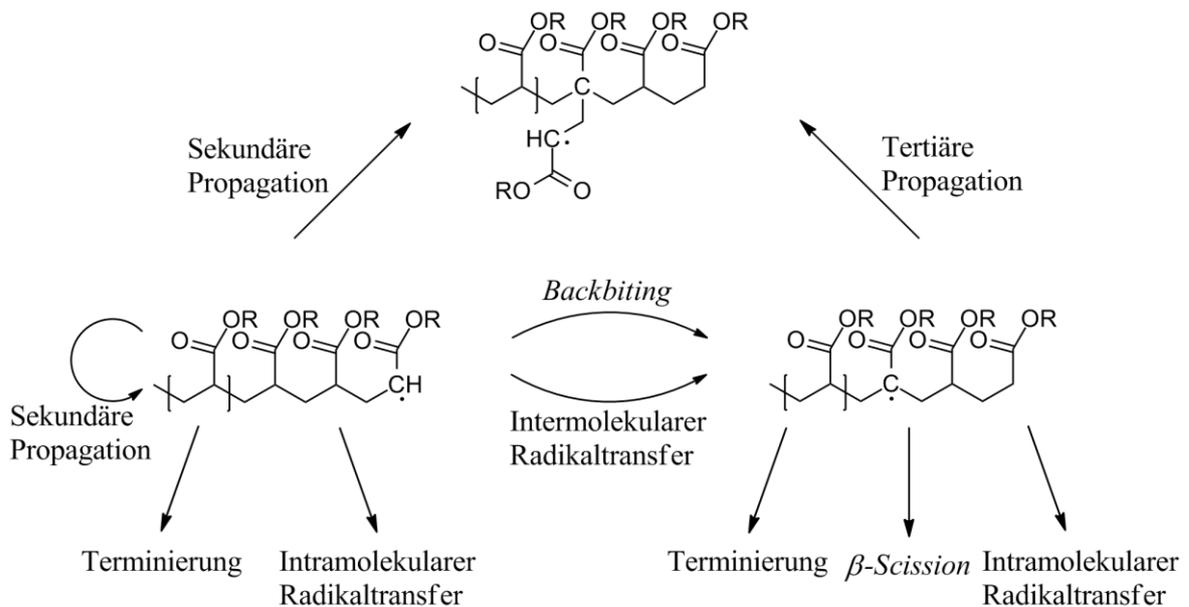


Abb. 1: Darstellung einer Reihe der ablaufenden Reaktionen in der radikalischen Polymerisation von Acrylaten. <sup>nachgestaltet aus [4]</sup>

Es hat sich herausgestellt, dass die große Diskrepanz dieser fundamentalen Konstante auf die einzigartige Reaktivität von Acrylaten zurückzuführen ist. Dieses so genannte *Backbiting* der sekundären Polymerradikalkette führt zu einem tertiären Polymerradikal, das mit einer Monomereinheit wieder zu einem sekundären Radikal propagiert. Somit stehen die sekundäre und tertiäre Radikalspezies in der Acrylatpolymerisation im Gleichgewicht (vgl. Abb. 2).

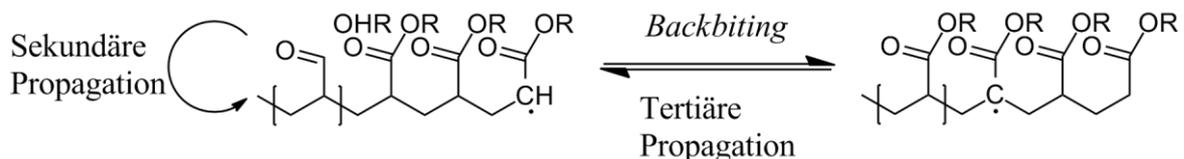


Abb. 2: Darstellung des Gleichgewichts zwischen der sekundären und tertiären Radikalspezies in der Polymerisation von Acrylaten ausgelöst durch die *Backbiting*reaktion. <sup>gemäß [4]</sup>

Diese *Backbiting*reaktion führt zu breiten Molekulargewichtsverteilungen. Der Einsatz von Hochfrequenzlasern ermöglichte den Zusammenhang zwischen Monomerstruktur und Propagationsgeschwindigkeit zu analysieren. <sup>[25,26]</sup> Die *Backbiting*reaktion erfolgt in zwei Schritten. <sup>[27]</sup> Dabei ist der 1,5-Wasserstoffübertragung mit einem sechsgliedrigen Übergangszustand bevorzugt. <sup>[28,29]</sup>

Eine weitere Seitenreaktion des Polymerisationsprozesses, das zu einem tertiären Polymerradikal führt, ist der intramolekulare Radikaltransfer auf das Polymer. Diese Reaktion kann auf zwei Weisen stattfinden: durch das Abstoßen eines Wasserstoffatoms im Rückgrat der propagierenden Polymerkette über einen intramolekularen Radikaltransfer oder intermolekular durch Abstrahierung eines Wasserstoffatoms an einer weiteren Polymerkette. Dabei ist

die intramolekulare Reaktion die bevorzugte.<sup>[30-34]</sup> Tertiäre Radikale spielen im Polymerisationsprozess eine bedeutende Rolle.<sup>[35]</sup>

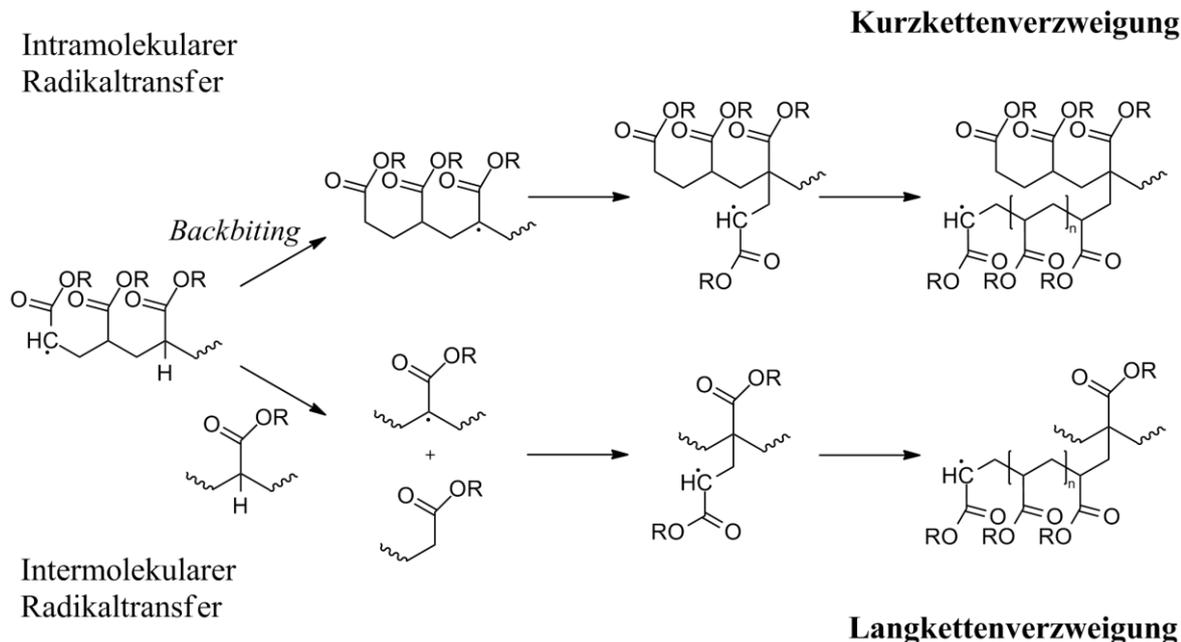


Abb. 3: Darstellung der möglichen Reaktionswege des Radikaltransfers auf das Polymer für die radikalische Polymerisation von Acrylaten.<sup>gemäß [4]</sup>

Der intermolekulare Radikaltransfer auf das Polymer ist die weniger bevorzugte Reaktion im Gegensatz zum *Backbiting*, hat allerdings starke Auswirkungen auf die Mikrostruktur und damit auch auf die Anwendung des Polymerproduktes.<sup>[36]</sup> Wird eine nicht mehr lösliche Polymerphase gebildet, ist dies auch auf den intermolekularen Radikaltransfer zurückzuschließen, da aus dieser Reaktion lange Ketten resultieren (vgl. Abb. 3). Diese hochverzweigte Phase wird als Gel bezeichnet.<sup>[37]</sup> Dies findet vor allem häufig in halbkontinuierlichen Reaktionen, bei denen lokale Monomerkonzentrationsmaxima auftreten können, statt.<sup>[34,38]</sup>

Bei Reaktionen in Lösung finden auch intermolekulare Radikaltransferreaktionen zum Monomer und zum Lösungsmittel statt. Die Rate dieser Reaktionen ist üblicherweise größer als die der Terminierung durch Kombination und Disproportionierung. Abgesehen von der Bildung von tertiären Polymerradikalen, initiieren diese Transferreaktionen durch die Generierung neuer kleiner Molekülradikale die meisten neuen Polymerketten.<sup>[32,39,40]</sup> Gleichzeitig findet die Terminierung der ursprünglich gewachsenen Ketten statt.

Wie oben bereits angesprochen, propagieren tertiäre Polymerradikale durch Reaktion mit freiem Monomer, wie auch die sekundären. Allerdings verläuft sie um zwei Größenordnungen langsamer im Vergleich zur Propagation sekundärer Polymerradikale. Die *Backbiting*-

aktion per se ist demnach nicht für den enormen Effekt auf die Reaktionskinetik verantwortlich, sondern die aus der Propagation am tertiären Polymerradikal herabgesetzte Gesamtreaktionsrate. Eine Seitenreaktion, die nur am tertiären Polymerradikal stattfindet, ist die intramolekulare  $\beta$ -Scission-Reaktion, die Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung der Polymerkette an der  $\beta$ -Stelle zum Radikal (vgl. Abb. 4). Die Produkte dieser Reaktion sind ein sekundäres Radikal sowie ein Makromonomer mit einer terminalen Doppelbindung.<sup>[41-43]</sup>

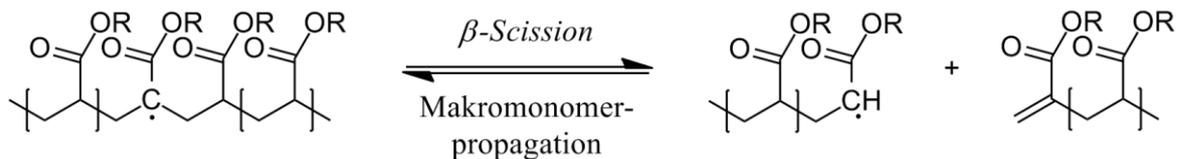


Abb. 4: Darstellung der  $\beta$ -Scission-Reaktion von einem tertiären Polymerradikal, das zu einem sekundären Polymerradikal sowie einem Makromonomer reagiert, das durch Reaktion mit einem Polymerradikal im Anschluss propagieren kann.<sup>gemäß [4]</sup>

Da diese Reaktion unimolekular abläuft, findet sie entsprechend vermehrt bei niedrigen Monomerkonzentrationen statt. Das Makromonomer propagiert wiederum durch Reaktion mit einem weiteren Radikal (vgl. Abb. 4).<sup>[44,45]</sup> Allerdings ist nicht geklärt welche Produkte durch die  $\beta$ -Scission-Reaktion bevorzugt gebildet werden: ein großes Radikal mit einem kurzem Makromonomer oder umgekehrt. Bevorzugt soll die Reaktion aber in Polymerketten mit einem mittig lokalisierten tertiären Radikal stattfinden.<sup>[46]</sup>

Abschließend finden noch die Terminierungsreaktionen statt, die das Wachsen der Polymerkette beenden. Diese kann über Kombination oder Disproportionierung stattfinden. Dabei reagieren in beiden Fällen zwei Polymerradikale miteinander. Durch das Vorhandensein sekundärer und tertiärer Radikale führt das zu mehreren möglichen Reaktionen. Es können sekundäre mit sekundären, sekundäre mit tertiären sowie tertiäre mit tertiären Radikalen reagieren. Insgesamt existieren also sechs mögliche Terminierungswege (vgl. Abb. 5).

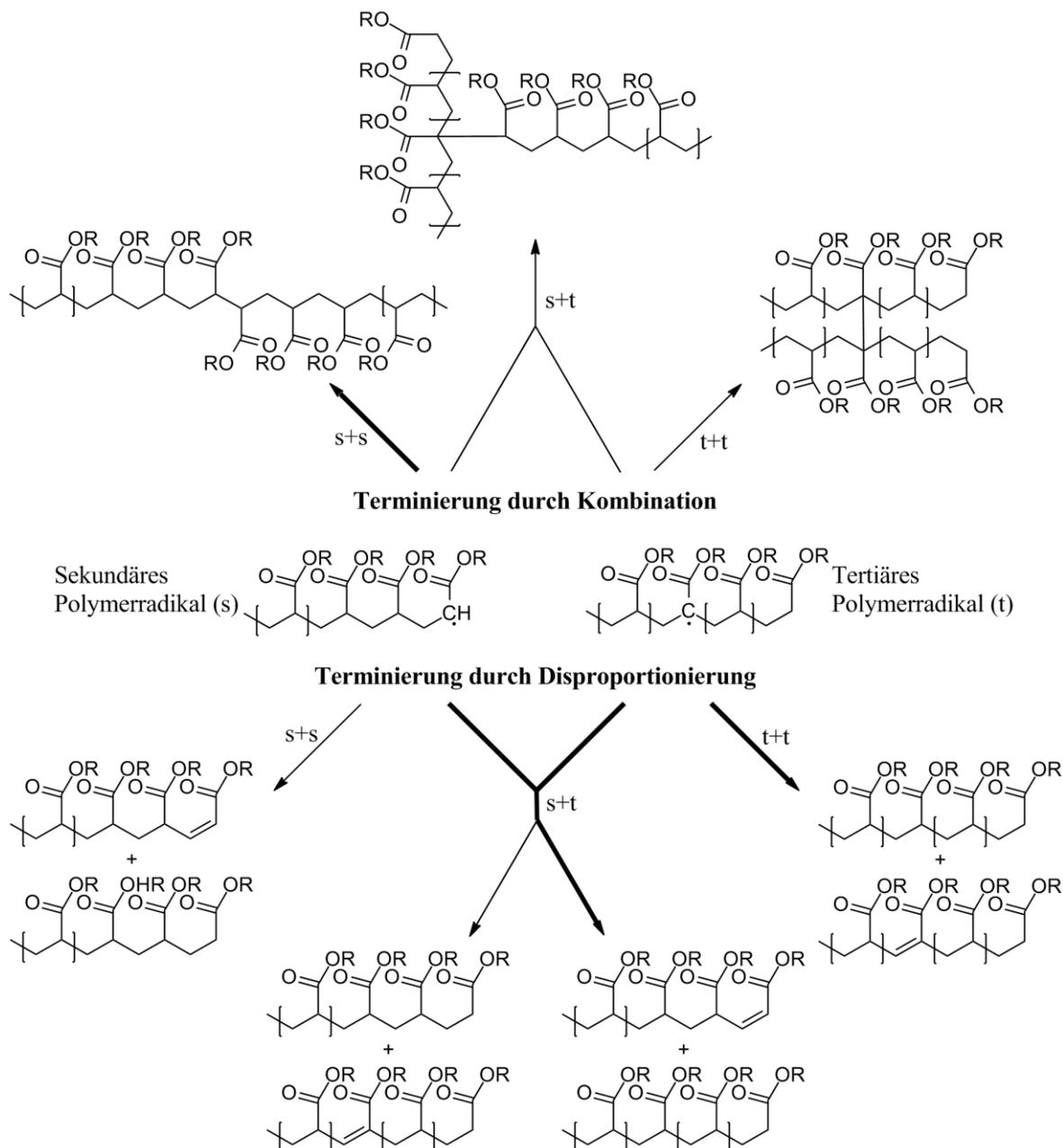


Abb. 5: Darstellung der möglichen Reaktionswege der Terminierungsreaktion in der radikalischen Polymerisation von Acrylaten. Die fett gekennzeichneten Reaktionspfeile weisen auf die bevorzugten Reaktionswege<sup>[47]</sup> hin. nachgestaltet aus [4]

Durch die erhöhte sterische Hinderung am tertiären Radikal und den an dieser Stelle vermehrt auftretenden Wasserstoffbindungen, die einen Transfer eingehen können, ist die Disproportionierung die bevorzugte Art der Terminierung. Bei sekundären Radikalen untereinander dagegen wird die Kombinationsreaktion primär beobachtet.<sup>[47]</sup> In Abb. 5 sind die bevorzugten Wege durch fette Reaktionspfeile gekennzeichnet.

## 4.2 Beeinflussung der Polymerisation durch die Reaktionsfahrweise

Chemische Reaktionen sind sehr komplex und daher existieren eine Vielzahl verschiedener Bau- und Betriebsformen der chemischen Reaktionsapparate, der Reaktoren. Neben der Art des gewählten Reaktors ist auch dessen Betriebsweise entscheidend für die Qualität und Eigenschaften der darin produzierten Produkte. In Bezug auf die Reaktionsdurchführung kann zwischen der Art der Betriebsweise, der Anzahl der Phasen sowie der Temperaturführung unterschieden werden. Besonders die Betriebsweise ist ein interessantes Feld und bietet viele Variationsmöglichkeiten innerhalb einer gewählten. Im diskontinuierlichen Rührkessel müssen bereits vor bzw. zu Reaktionsbeginn alle Monomere, Initiator, Lösungsmittel und sonstige Additive in den Reaktor gegeben werden. Weder die Mikrostruktur noch die makromolekularen Eigenschaften des Polymers können dabei wirklich kontrolliert werden.<sup>[48]</sup> Besonders bei unterschiedlichen Reaktivitäten der Comonomere reagiert überwiegend erst das reaktivere und später das weitere Comonomer.

Da im diskontinuierlichen Rührkessel auch zu keinem Zeitpunkt ein stationärer Zustand vorhanden ist, können die Copolymer- und weitere Produkteigenschaften mit jeder Durchführung stark variieren.<sup>[49,50]</sup> In der halbkontinuierliche Betriebsweise wird mindestens eines der Monomere und/oder der Initiator dosiert. So können unter anderem Makromoleküle mit definierter Mikrostruktur trotz unterschiedlicher Reaktivitäten der Comonomeren hergestellt werden.<sup>[50-52]</sup> In vorliegender Arbeit wurde ebenfalls die halbkontinuierliche Betriebsweise für die Copolymerisation zweier Acrylate gewählt. Die Art und Weise welche Reaktanden dosiert werden und welche vorgelegt werden, beeinflussen maßgeblich die Produkteigenschaften, was vor allem bei einer so komplexen Polymerisation wie der von Acrylaten von Vorteil ist. Die Reaktionen können so dosierkontrolliert werden. Mit einer hohen Initiatorvorlage und langer Monomerdosierung wird bspw. eine Reduktion der zahlenmittleren Molekularmasse des Produktes erwirkt.<sup>[53]</sup> Mit einer so genannten *starved-feed* Dosierung, bei der genau die Menge an Monomer dosiert wird, die im Reaktionsgemisch auch direkt umgesetzt wird, können ebenfalls die Copolymerzusammensetzung sowie die Molekularmasse kontrolliert werden. Werden zu den geringen Monomerkonzentrationen hohe Reaktionstemperaturen gewählt, ändert sich der Umsatz und Molekularmassenverlauf zu den klassischen Acrylatpolymerisationen, da die Seitenreaktionen begünstigt werden.<sup>[54]</sup> Wird der Initiator anstatt kontinuierlich zu dosieren in mehreren Schüssen dem Reaktionsgemisch über den Reaktionszeitverlauf hinzugeführt, steigt die Dispersität des Polymers. Das Molekulargewicht des Produkts und der PDI können verdoppelt werden, wenn der Initiator in vier statt

einem Schuss dem Reaktionsgemisch hinzugeführt wird. Dabei sinkt die Reaktionszeit um 5 %.<sup>[55]</sup> Mit der richtigen Dosierstrategie für das Stoffsystem kann die mittlere Molekularmasse im Reaktionsverlauf erhöht, verringert oder konstant gehalten werden.<sup>[56]</sup> Ein Einfluss auf die Copolymerisation kann auch über unterschiedliche Lösungsmittel und deren Wechselwirkungen mit den Monomeren ausgeübt werden.<sup>[57]</sup> Dies fällt dann aber nicht mehr in die Kategorie der Beeinflussung der Polymerisation durch die Reaktionsfahrweise, da diese dabei nicht im Fokus steht.

### 4.3 Prozessmodellierung und -simulation

Die Simulation eines Prozesses, zum Beispiel einer Polymerisationsreaktion, ist ein „Experiment am Modell“. Die Simulation ist in vielen Bereichen zu einem unverzichtbaren Werkzeug geworden, die wissenschaftliche und auch technische Erkenntnis fördert und „schnell, billig und bequem“ durchzuführen ist. Viele der durchführbaren Untersuchungen wären an realen Prozessen gar unmöglich durchzuführen.<sup>[58]</sup>

Eines der kommerziell erhältlichen Programme, das besonders in der Simulation der Kinetik von Polymerisationsreaktionen vielfach Anwendung findet und auch maßgeblich in dieser Arbeit genutzt wurde, ist Predici.<sup>[59,60]</sup> Unterschieden wird in eine ressourcenschonenden Berechnung kompletter Molmassenverteilungen zwischen niedermolekularen und polymeren Spezies, bis hin zur Simulation der genauen Verteilung der Monomereinheiten im Polymer. Letzteres gibt die Information über die kettenlängenabhängige Konzentration der Polymerespezies und damit den genauen Aufbau der polymeren Spezies aus (Verteilungsmodus). Werden diese Informationen nicht benötigt, können die zahlenmittlere und gewichtsmittlere Molekularmasse sowie der Dispersitätsindex auch in einer zeitsparenderen Simulationsvariante erhalten werden (Momentenmodus). Es gilt abzuschätzen, welche Information für die Lösung der persönlichen Aufgabenstellung benötigt wird.<sup>[59,61]</sup> Dabei wird der Reaktionsmechanismus mithilfe von Modulen eingebettet, mit denen sich die einzelnen kinetischen Reaktionsschritte abbilden lassen. Der Stand der Technik ist vom Ersteller des Programms, WULKOW, persönlich publiziert.<sup>[62–65]</sup>

Zur Durchführung einer solchen Simulation ist ein Modell erforderlich, das die Grundlage der Berechnungen darstellt. Chemische Polymerreaktionen sind sehr komplex. Je genauer die Simulation die Reaktion abbilden soll, umso komplexer muss also auch das Modell sein. Dies erhöht im Umkehrschluss jedoch die Rechenzeit der Simulationen. Approximationsmodelle beschreiben die Reaktion unter minimalem Ressourceneinsatz ausreichend gut.<sup>[66]</sup>

Generell ist ein Modell also eine vereinfachte Darstellung eines komplexen Systems. Ein System entspricht verbundenen, wechselwirkenden Elementen. Das Verständnis und die Quantifizierung der Elemente sowie die Verbindung dieser ist Teil der Modellerstellung, die Modellierung genannt wird. Modelle in der Chemie bestehen aus dem System der chemischen Reaktion. Es gibt dabei allerdings nicht nur ein einziges Modell für ein System.<sup>[58]</sup> Modelle desselben Systems unterscheiden sich in Bezug auf die Fragestellung in der Komplexität, der Kenntnisse und der Erfahrungen sowie auch maßgeblich von dem betriebenen Aufwand des Modellierers.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Polymersynthese im Labormaßstab

#### 5.1.1 Reaktoranlage

In Abb. 6 ist das Fließdiagramm für die zur Polymersynthese im Labormaßstab verwendete Reaktoranlage dargestellt. Die Laborsynthesen wurden alle in demselben Reaktor durchgeführt. Die genauen Bezeichnungen der verwendeten Geräte und Software sind in Kap. 10.1 aufgelistet. Der 1 L-Glasreaktor mit Mantel wurde über einen Thermostaten mit Thermoöl (Marlotherm® SH) beheizt. Gerührt wurde über einen Motor mit dem wandgängigen Impeller-Rührer EKATO Paravisc<sup>[67]</sup>. Der Reaktordeckel hatte Öffnungen für die Temperaturfühler zur Reaktionstemperaturmessung T, einen Intensivrückflusskühler mit Überdruckventil, den Stickstoffzustrom N<sub>2</sub> und für die Probenahme mithilfe einer langen Stahlkanüle durch ein Septum. Die Temperaturen und die tatsächlichen Dosierungen wurden digital ausgelesen. Die Dosierung der Monomere *n*-Butylacrylat (BA) und 2-Ethylhexylacrylat (EHA) und dem Initiator (Ini in Lösungsmittel LM) erfolgte in *Fall 1* über Membranpumpen und in *Fall 2* über Verdrängerpumpen (vgl. Abb. 6). Die wichtigen Maße des verwendeten Reaktorsystems sind in Tab. 1 dargestellt.

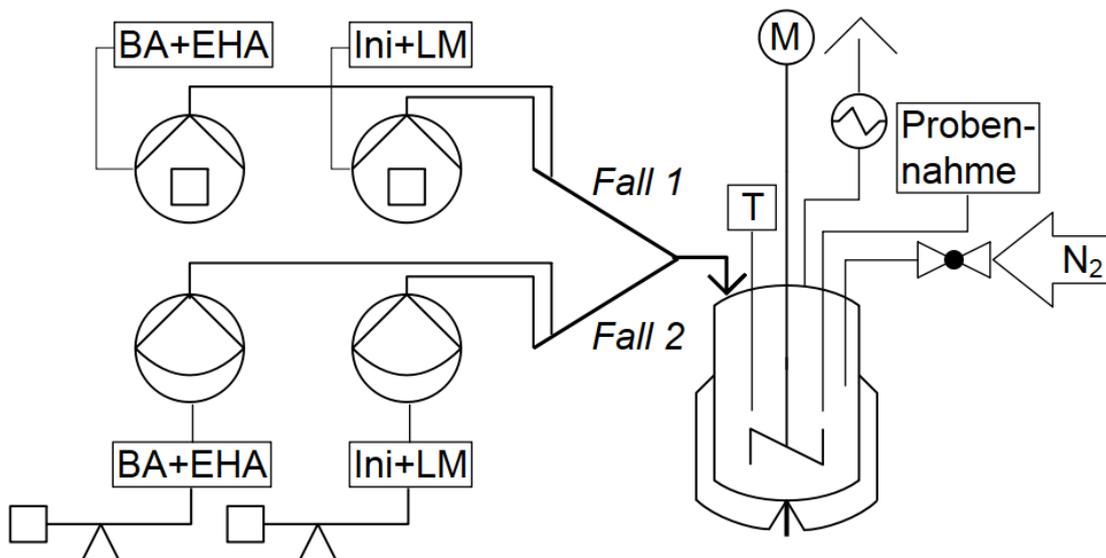


Abb. 6: Fließdiagramm des aufgebauten und verwendeten Versuchsaufbaus im Labor für die Nutzung von Membranpumpen (*Fall 1*) oder Verdrängerpumpen (*Fall 2*).

Tab. 1: Abmessungen und charakteristische Längen des verwendeten Reaktorsystems.

Reaktordurchmesser	0.120 m
Höhe	0.140 m
Wandstärke	0.005 m
Rührerdurchmesser (außen)	0.115 m
Manteldurchmesser	0.01 m
Manteleinlauffläche	$7.85 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$

### 5.1.2 Allgemeine Versuchsvorschrift zur Synthese im Maßstab von 1 L

Im Folgenden ist die Durchführung der Richtrezeptur I exemplarisch dargelegt. Die weiteren Experimente wurden entsprechend durchgeführt. Die genauen Einwaagen, Dosier- und Reaktionszeiten aller Versuche sind im Anhang in Kap. 10.4 aufgeführt.

Vor Reaktionsbeginn wurde der Sauerstoff aus den Reinstoffen und den Chemikaliengemischen mind. 30 min durch Entgasen mit Stickstoff ausgetrieben.

Es wurden 171.00 g (2.85 mol) des Lösungsmittels 2-Propanol (IPA) in den Reaktor vorgelegt, der Sauerstoff durch Entgasen mit Stickstoff ausgetrieben und unter Rühren (100 rpm) auf 80 °C temperiert. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Rührgeschwindigkeit auf 90 rpm reduziert. Es erfolgte die Zugabe von 0.45 g (2.08 mmol) des Initiators *t*-Butylperoxy-2-ethylhexanoat (Initiator) 15 min vor Dosierbeginn über eine Spritze im Stickstoffgegenstrom durch ein Septum. Nach Ablauf der Initiierungszeit wurde die Dosierung des Gemischs von 593.18 g (4.63 mol) *n*-Butylacrylat (BA), 197.82 g (1.07 mol) 2-Ethylhexylacrylat (EHA) und 13.81 g (63.84 mmol) Initiator über den Computer gestartet. Die eingestellte Dosierrate betrug  $4.05 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$  für eine Zeit von 180 min. Die tatsächlich an der Reaktion beteiligten Mengen des Dosiergemischs wurden im Anschluss des Experiments mithilfe des aus dem Steuerungsprogramm ausgelesenen Dosierstroms und der Dosierzeit berechnet. Die tatsächlich an der Reaktion final beteiligten Mengen betragen für BA 538.59 g (4.20 mol), für EHA 179.62 g (0.97 mol) und für den Initiator 12.54 g (57.97 mmol).

Während der Reaktion erfolgten fünf Probennahmen von 3-5 mL mit einer Spritze und langer Edelstahlkanüle im Stickstoffgegenstrom durch ein Septum nach zuvor ausgewählter Reaktionszeit. Die entnommenen Proben wurden sofort im Eisbad gekühlt um weitere Reaktion zu unterdrücken. Die Probengefäße wurden vor und nach der Probenentnahme ausgewogen und gekühlt. Nach Abschluss der Dosierung wurde das Gemisch für 60 min

nachreagieren lassen. Das Reaktionsgemisch wurde heruntergekühlt und bei 50 °C in ein Aufbewahrungsgefäß abgelassen und sofort im Eisbad gekühlt um weitere Reaktion zu unterdrücken.

Das farblose Produkt und die Reaktionsproben wurden im Stickstoffstrom und unter vermindertem Druck getrocknet und auf den Umsatz sowie die Polymerzusammensetzung und rheologische Eigenschaften hin untersucht.

## 5.2 Synthesen zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter

### 5.2.1 Aufbau der Reaktionsapparatur

Die Copolymersynthesen für die Bestimmung der Copolymerisationsparameter wurden in Reagenzgläsern (160x16 mm) im Maßstab von 10 mL durchgeführt. Geschlossen wurde das Reagenzglas mit einem Korkstopfen (14-18x20 mm) in dem dauerhaft eine Kanüle für den Druckausgleich steckt. Eine zweite Kanüle diente der Zufuhr des Inertgases Stickstoff und eine dritte der Dosierung der Reagenzien. Das Reaktionsgemisch wurde in einem Ölbad (Marlotherm® SH) mit einem Heizrührgerät temperiert. In Abb. 7 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt.

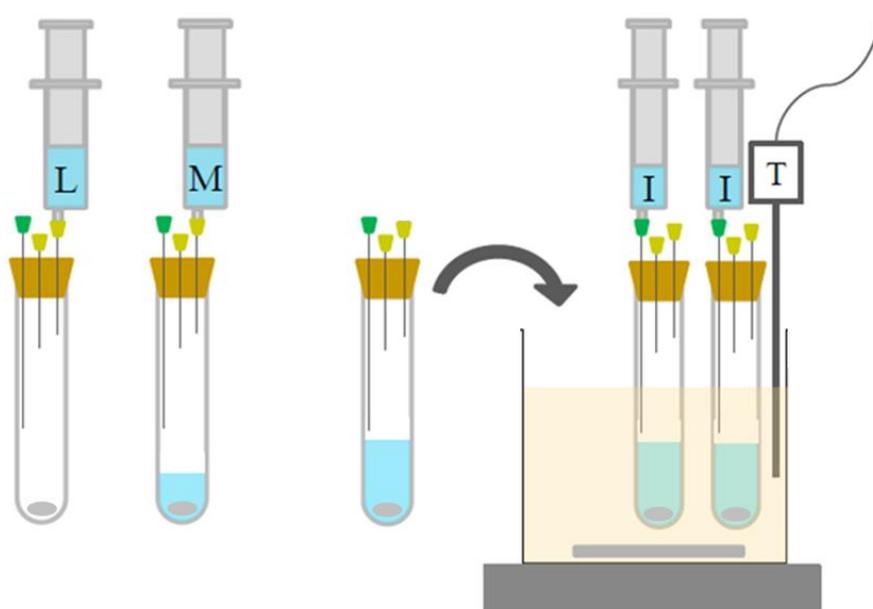


Abb. 7: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter. <sup>nach [68]</sup>

Nach der Inertisierung der Reagenzgläser mit Stickstoff wurden Lösungsmittel **L** und Monomere **M** mithilfe von Spritzen dosiert. Es folgte die Temperierung auf Reaktionstempera-

tur mithilfe eines gerührten Ölbad es mittels Heizrührgerät. Die Initiierung mit dem Initiator I erfolge wiederum mittels einer Spritze.

### **5.2.2 Allgemeine Versuchsvorschrift zur Bestimmung der Parameter**

Im Folgenden ist die Durchführung einer Durchführung exemplarisch dargelegt. Die weiteren Experimente wurden entsprechend durchgeführt. Die genauen Einwaagen, Dosier- und Reaktionszeiten aller Versuche sind im Anhang in Kap. 10.4 aufgeführt.

Vor Reaktionsbeginn wurden die reinen Reagenzien Lösungsmittel 2-Propanol, die Monomere *n*-Butylacrylat (BA) und 2-Ethylhexylacrylat (EHA) sowie der Initiator *t*-Butylperoxy-2-ethylhexanoat mindestens eine Stunde durch Entgasen mit Stickstoff von Sauerstoff befreit. Während der Versuchstage blieb ein permanenter Stickstoffstrom auf allen Reagenzien erhalten. Die Ansatzgröße der Experimente betrug 10 g. Zunächst wurden die leeren Reaktionsgefäße mind. 20 min mit Stickstoff gespült.

Nach Zugabe von 4.97 g (82.68 mmol) Lösungsmittel und 0.26 g (2.03 mmol) BA sowie 4.78 g (25.94 mmol) EHA wurde das Reaktionsgemisch auf 80 °C temperiert (Ölbad 85 °C). Es wurde bei 250 rpm gerührt. Nach 10 min Temperierzeit<sup>[68]</sup> wurde durch Zugabe von 1.14 mg (5.23 µmol) Initiator initiiert. Die Spritzen mit denen die Dosierungen erfolgten wurden vor und nach der Zugabe ausgewogen um die Masse zu ermitteln. Die hier angegebenen Mengen entsprechen bereits den zurückgewogenen, was den tatsächlich und er Reaktion beteiligten Mengen entspricht. Nach 2 min wurde die Reaktion durch Eintauchen des Reagenzglases in ein Eisbad gekühlt um weitere Reaktion zu unterdrücken.

Es wurden Synthesen bei einem Monomeranteil von 50 % bezogen auf die gesamte Masse durchgeführt. Die Zusammensetzung der beiden Monomere BA und EHA variierte dabei von 5 : 95 bis 95 : 5. Die genauen Einwaagen der Versuche sind im Anhang in Kap. 10.4 aufgeführt.

Das farblose Produkt wurde im Stickstoffstrom und unter vermindertem Druck getrocknet und auf den Umsatz sowie die Polymerzusammensetzung untersucht.

## 6 Ergebnisse und Diskussion

### 6.1 Sicherheitstechnische Aspekte der Acrylatpolymerisation

Die Durchführung von Polymerisationen, besonders im industriellen Maßstab, ist durch ihr Gefahrenpotential infolge von Wärmeentwicklung und Gasentwicklung nicht trivial. Vor dem tatsächlichen Experiment, bzw. der Herstellung eines Produktes, gibt es eine Reihe von Sicherheitsaspekten, die evaluiert und eingehalten werden müssen.

Das hier untersuchte System ist die Copolymerisation der Monomere *n*-Butylacrylat (BA) und 2-Ethylhexylacrylat (EHA) im Lösungsmittel 2-Propanol (IPA). Zur Berechnung der Wärmeentwicklung einer Polymerisationsreaktion werden Stoffkonstanten der reagierenden Edukte sowie der Materialien benötigt. Bei EHA handelt es sich um einen wenig untersuchten Stoff, der langsamer reagiert als das gut untersuchte BA.<sup>[69]</sup> Aufgrund der höheren Molekularmasse des Monomers wird auch davon ausgegangen, dass es weniger Energie pro Reaktorausfüllung freisetzt. Aufgrund der strukturellen und chemischen Ähnlichkeit zum gut untersuchten BA, wird für die Monomere in nachfolgenden Berechnungen mit den Stoffeigenschaften von BA gerechnet sowie die Polymerisation zu Polybutylacrylat (PBA) betrachtet.

In dem aufgezeigten Beispiel handelt es sich um die Extremsituation, der schlimmstmöglichen Rezeptur von einer Batch-Polymerisation von Monomer mit einem Massenanteil von 80 % in 20 % Lösungsmittel. Es wird von einer Ansatzgröße von 900 g Chemikalien ausgegangen. Im Folgenden wird auch die Wärmekapazität des Reaktormaterials in die Berechnungen mit einbezogen. Der Initiator wird aufgrund der geringen Menge vernachlässigt. Die relevanten Stoffkonstanten zur Berechnung der Wärmeentwicklung sind in Tab. 2 gelistet.

Tab. 2: Relevante Stoff- und Reaktionskonstanten zur Berechnung der Wärmeentwicklung.

	$c_p$ [kJ·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ] (25 °C)	$c_p$ [kJ·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ] (80 °C)	$M$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_{v,s}$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
IPA	$2.60 \cdot 10^{-3}$ [70]	$3.36 \cdot 10^{-3}$	60.1	$39.9$ [70]
BA	$1.96 \cdot 10^{-3}$ [70]	$2.21 \cdot 10^{-3}$	128.2	
Stahl	$0.46 \cdot 10^{-3}$ [71]			
Glas (Borosilikat)	$0.83 \cdot 10^{-3}$ [72]			
$\Delta H_{R,PBA}$	$77.4$ kJ·mol <sup>-1</sup> [73]	$0.60$ kJ·g <sup>-1</sup>		

Zunächst wird die Wärme  $Q_R$  berechnet, die bei der Polymerisation von BA zu PBA frei wird (vgl. Gl. 1).

$$Q_R = \frac{m \cdot \Delta H_R}{M_R} \quad \text{Gl. 1}$$

Es wird der Temperaturanstieg für den Fall, dass der Reaktor durchgeht und der gesamte Anteil an Monomer schlagartig polymerisiert, bestimmt (vgl. Gl. 2).

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T \rightarrow \Delta T = \frac{Q}{m \cdot c_p} \quad \text{Gl. 2}$$

Die freiwerdende Wärme ist durch die Rezeptur gegeben. Da die adiabate Temperaturerhöhung von der Masse unabhängig ist, ist die mittlere spez. Wärmekapazität  $c_{p,m}$  entscheidend, zu was für einer Temperaturveränderung es tatsächlich kommt. Die mittlere spez. Wärmekapazität setzt sich zusammen aus den spezifischen Wärmekapazitäten  $c_p$  der Reagenzien und dem betrachteten Material.

Zunächst wird die Polymerisation in Lösung betrachtet. Der adiabatische Temperaturanstieg durch Reaktion des gesamten Monomers beträgt dabei ca. 232 K. Der Energieeintrag durch Reaktion ist ausreichend um das komplette Lösungsmittel verdampfen zu lassen. Es resultiert ein Temperaturanstieg von 224 K. So dürfte die Reaktion aus Sicherheitsgründen nicht ohne zusätzliche Sicherheitsvorkehrungen durchgeführt werden.

Tab. 3: Berechnete Werte für die mittlere spez. Wärmekapazität  $c_{p,m}$ , theoretische Wärmeentwicklung durch Polymerisation  $Q_{\text{Poly}}$ , Temperaturanstieg durch Polymerisation  $\Delta T_{\text{Poly}}$  Verdampfungswärme des Lösungsmittels  $Q_{V,LM}$ , Wärmeentwicklung nach Abzug der Verdampfungswärme  $Q_{n,Verd}$  und den Temperaturanstieg nach Abzug der Verdampfungswärme  $\Delta T_{n,Verd}$  für den Extremfall des Durchgehens einer Batch-Reaktion.

		Ansatz 900 g	Mit Rührer	Mit Rührer und Reaktor
$Q_{\text{Poly}}$	$\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	—————	434.8	—————
$Q_{V,LM}$	$\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	—————	119.4	—————
$Q_{n,Verd}$	$\text{kJ}$	—————	315.5	—————
$c_{p,m}$	$\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}$	1.9	2.0	4.1
$\Delta T_{\text{ad}}$	$\text{K}$	231.5	214.2	105.9
$\Delta T_{n,Verd}$	$\text{K}$	<b>223.8</b>	<b>202.0</b>	<b>86.7</b>

Die zusätzliche Betrachtung des Reaktorinventars führt zu einer größeren mittleren spez. Wärmekapazität des Systems. Dadurch ist es möglich mehr Wärme als nur hinsichtlich der Reaktion aufzunehmen bzw. abzuführen. Die freigesetzte Wärme kann demnach zu einem großem Teil vom Reaktorinventar aufgenommen werden. Im Extremfall einer adiabaten durchgehenden Reaktion im Batch-Betrieb resultiert ein Temperaturanstieg von 87 K. In Tab. 3 sind die berechneten Werte dargestellt.

Die Polymerisationen in dieser Arbeit werden im halbkontinuierlichen Reaktionsverfahren durchgeführt. Zur Bewertung der Sicherheit wird die maximale Akkumulation an Monomer im Reaktor ermittelt, in der die Temperaturdifferenz, die als adiabatischer Temperaturanstieg  $\Delta T_{ad}$  mit einer Grenze von 50 K in der TRAS 410<sup>[74]</sup> festgesetzt ist, nicht übersteigt. Damit ist die Reaktion nicht kinetisch selbstbeschleunigend und es verbleibt Zeit um manuell eingreifen zu können und die Reaktion zu stoppen.

Für das Polymerisationsexperiment wird im halbkontinuierlichen Reaktionsverfahren vor Start der Dosierung der komplette Anteil an Lösungsmittel in den Reaktor vorgelegt. In Abb. 8 ist zum Vergleich der Temperaturanstieg durch die Wärmeentwicklung nach Verdampfung des Lösungsmittels ausgehend nur von der Reaktion der Monomere sowie unter zusätzlicher Betrachtung des Reaktorinventars dargestellt. Durch die von dem Monomeren unabhängige Masse an Lösungsmittel liegt eine konstante mögliche Wärmeaufnahme durch Verdampfung vor. Der Reaktor ist verschlossen, aber nicht abgeschlossen, so dass der Dampf bei Überdruck abgeführt werden kann. Dies kompensiert bei geringeren Monomeranteilen stark den resultierenden Temperaturanstieg, da anhand von Gl. 2 ein kleinerer Term resultiert. Dieser wächst annähernd logarithmisch unter Betrachtung eines höheren Monomergehalts (vgl. Abb. 8). Unter Einbezug des betrachteten Reaktorinventars herrscht eine lineare Abhängigkeit und der Temperaturanstieg liegt, wie oben bereits dargelegt, unter der reinen Reaktion. Dies resultiert aus dem der größeren mittleren spezifischen Wärmekapazität, da die Masse und die Wärmekapazität des Reaktorinventars unveränderlich vom unreaktierten Monomergehalt ist.

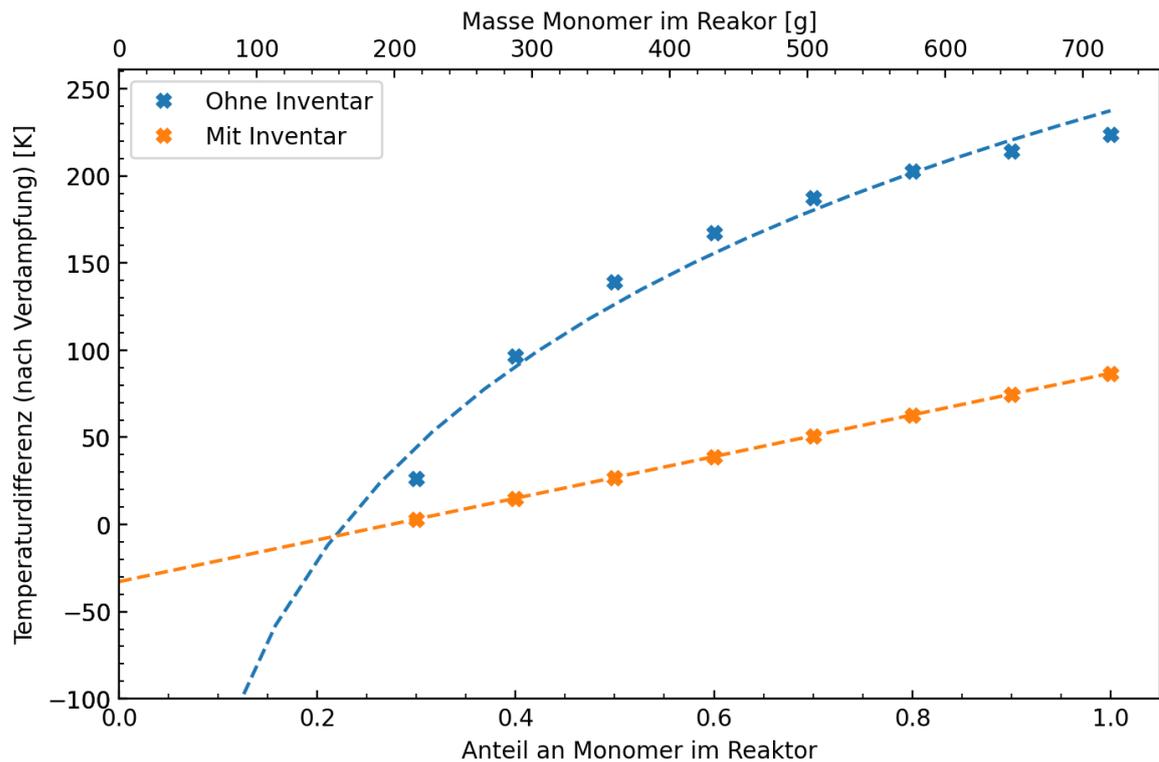


Abb. 8: Zeitlicher Verlauf des Temperaturanstiegs in Abhängigkeit des von im Reaktor akkumulierten Monomers (blau) und Monomers unter Betrachtung des Reaktorinventars (orange).

Die Verdampfung des Lösungsmittels kompensiert bis zu einem Monomeranteil von 0.7 bzw. einer Monomerakkumulation von ca. 500 g die Reaktionswärme ohne einen Temperaturanstieg von 50 K zu überschreiten. Bei einer konstanten Dosierung von 720 g Monomer innerhalb von 3 h müsste Monomer 2 h lang unregiert akkumulieren um an diesen Wert heranzukommen. Lange vor Eintreten dieses Zeitpunkts fällt durch Probennahme und Umsatzkontrolle sowie anhand der sich nicht verändernden Viskosität der Reaktionsmasse auf, dass die Reaktion nicht gestartet ist und eine Akkumulation stattfindet. Weiterhin liegt neben dem Rührer und dem Reaktor noch weiteres Reaktorinventar in Form von bspw. Temperaturfühlern, Stopfen etc. vor, deren spezifische Wärmekapazitäten hier nicht explizit betrachtet wurden. Die Reaktion kann im halbkontinuierlichen Reaktionsverfahren im Labormaßstab von 1 L gefahrlos durchgeführt werden.

## **6.2 Modellierung des Polymerisationsverlaufs und Modellvalidierung**

Die Optimierung eines chemischen Prozesses in Bezug auf bspw. den Umsatz benötigt eine akkurate Kenntnis über jegliche Abläufe und Hintergründe. Eine Möglichkeit dieses Wissen zu erlangen ist die Durchführung einer langen Reihe von (statistischen) Versuchsplanungen. Auf diesem Wege kann mit viel Glück schnell ein Optimum gefunden werden und die Aufgabe ist beendet. Andererseits bedarf es Zeit und Ressourcen zur Durchführung aller geplanten Experimente, auch wenn diese durch den Einsatz statistischer Methoden auf eine minimale Anzahl reduziert wurden. Eine andere Herangehensweise ist die Simulation basierend auf mathematischen Modellen des Prozesses. Für eine uniforme und reproduzierbare Fertigung der Polymere ist es dabei ebenfalls notwendig den Herstellungsprozess genau zu kennen. Mithilfe eines theoretischen Modells können die Polymerreaktion und ihre Anforderungen anschließend kosten- und ressourcensparend am Computer zu simuliert werden. Die Anschaffungs- und unter Umständen Schulungskosten müssten hier zu Beginn gezahlt werden. Hierbei ist besonders zu Beginn der Zeitaufwand enorm. Es muss gelernt werden mit dem Programm korrekt umzugehen und ein Modell erstellt werden. Die Experimente sind hierbei die Simulationen, die Informationen und Aufschluss über das reale System geben. Zu den Ergebnissen des ersten Experiments wird erst später als im Vergleich zu Laborexperimenten gelangt.

In vorliegendem Fall wurde zur Modellierung des zu untersuchenden Systems die Software Predici11® verwendet. Folgend wird die Modellerstellung erläutert. Es wird diskutiert inwieweit der Prozess anhand von Literatur- und selbst geschätzten Reaktionsparametern beschrieben werden kann und inwiefern zusätzliche Untersuchungen notwendig sind um ein robustes Modell zu erhalten. Mit dem Modell sollen im weiteren Verlauf Experimente und Optimierungen simuliert werden können.

### **6.2.1 Implementierung des Reaktionsmechanismus in Predici**

Ein Ansatz zur Beschreibung der Kinetik chemischer Reaktionen stellen deterministische Modelle dar. Das Programm Predici berechnet dabei die vielen an einer Polymerisation beteiligten und parallel ablaufenden Reaktionen mittels Differentialgleichungssystemen, bestehend aus gekoppelten Differentialgleichungen, die die gleichzeitig ablaufenden Reaktionen beschreiben. Die Vorgehensweise der Erstellung des hier aufgestellten Modellgrundge-

rüsts wird in drei große Teilschritte unterteilt, welche in Abb. 9 veranschaulicht sind. Es beinhaltet nicht die Validierung und Schätzung von Parametern zur Modellanpassung sondern die stufenweise Erweiterung des Modells um weitere Reaktionsschritte für die Gesamtheit der Polymerisation.

Zunächst wurden die Grundreaktionen, die für den Ablauf einer Polymerisation essentiell sind, eingebaut: Initiatorzerfall, Kettenstart, -wachstum und -abbruch. Anschließend erfolgte der Ausbau auf eine komplette Homopolymerisation von *n*-Butylacrylat (BA) mit Verzweigungs- sowie Übertragungsreaktionen auf das Monomer, Polymer und Lösungsmittel. Entsprechend der untersuchten Fragestellung könnte ein so aufgebautes Modell bereits ausreichend sein diese zu bewältigen.<sup>[75]</sup> Da in dieser Arbeit aber auch die Zusammensetzung des Endproduktes eine Rolle spielt, musste das Modell für die Beschreibung einer Copolymerisation erweitert werden. Dafür war es zum einen erforderlich die entsprechenden Reaktionsschritte für die Homopolymerisation von 2-Ethylhexylacrylat (EHA) einzufügen. Weiterhin ist eine vollständige Beschreibung der Kreuzreaktionen zwischen den beiden Comonomeren notwendig. Dafür ist die Kenntnis der Copolymerisationsparameter/*r*-Werte des Comonomerenpaars erforderlich.

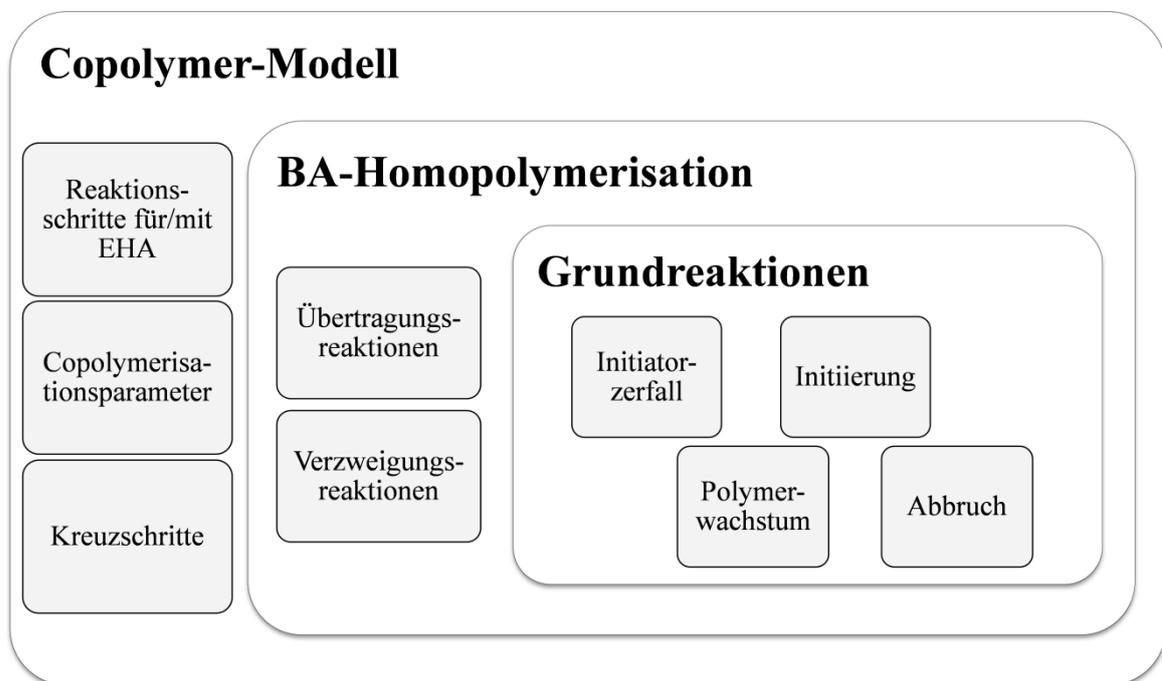


Abb. 9: Schematisches Schaubild zur Erstellung des Modellgrundgerüsts in drei großen Teilschritten.

In Tab. 4 sind alle für die radikalische Acrylatpolymerisation relevanten und in das Modell eingebauten Reaktionsschritte dargestellt.

Tab. 5 listet die entsprechenden dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten, zum Teil mehrere für eine Reaktion, auf. Die Literaturdaten einiger Reaktionsschritte divergieren, da die Modelle anhand deren sie geschätzt wurden, nicht identisch aufgebaut waren oder die Versuche nicht von derselben Arbeitsgruppe durchgeführt wurden. Es wurde geprüft, welche Konstanten in vorliegendem Fall passen, um den jeweiligen Reaktionsschritt adäquat beschreiben zu können. Weiterhin war es erforderlich einige Parameter anhand von experimentellen Daten zu bestimmen.

Tab. 4: In das Modell eingebaute Reaktionsschritte der radikalischen Polymerisation von *n*-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Reaktionsschritt	Reaktionsgleichung
Initiatorzerfall	$I \xrightarrow{k_z} 2f R^\bullet$
Ketteninitiierung	$R^\bullet + M \xrightarrow{kp_s} P_{s(1)}^\bullet$
Kettenwachstum (sekundär)	$P_{s(n)}^\bullet + M \xrightarrow{kp_s} P_{s(n+1)}^\bullet$
Kettenwachstum (tertiär)	$P_{t(n)}^\bullet + M \xrightarrow{kp_t} P_{s(n+1)}^\bullet$
Oligomerwachstum	$P_{s(n)}^\bullet + U_{(r)} \xrightarrow{k_{macro}} P_{s(n+r)}^\bullet$
<i>Backbiting</i>	$P_{s(n)}^\bullet \xrightarrow{k_{bb}} P_{t(n)}^\bullet$
Radikalübertragung auf Monomer (sekundär)	$P_{s(n)}^\bullet + M \xrightarrow{k_{tr_s}} P_{(n)} + P_{s(1)}^\bullet$
Radikalübertragung auf Monomer (tertiär)	$P_{t(n)}^\bullet + M \xrightarrow{k_{tr_t}} P_{(n)} + P_{s(1)}^\bullet$
Radikalübertragung auf Lösungsmittel (sekundär)	$P_{s(n)}^\bullet + LM \xrightarrow{k_{tr_{LM_s}}} P_{(n)} + P_{s(1)}^\bullet$
Radikalübertragung auf Lösungsmittel (tertiär)	$P_{s(n)}^\bullet + LM \xrightarrow{k_{tr_{LM_t}}} P_{(n)} + P_{s(1)}^\bullet$
Radikalübertragung auf Polymer	$P_{s(n)}^\bullet + P_{(m)} \xrightarrow{k_{tr_{poly}}} P_{(n)} + P_{t(m)}^\bullet$
<i>β-Scission</i>	$P_{t(n)}^\bullet \xrightarrow{k_{beta}} U_{(r)} + P_{s(n-r)}^\bullet$
Kettenabbruch Kombination (sekundär+sekundär)	$P_{s(n)}^\bullet + P_{s(m)}^\bullet \xrightarrow{k_{t_s} \cdot (1 - cd_{ss}) \text{ oder } k_{tc_{ss}}} P_{(n+m)}$

Kettenabbruch Disproportionierung (sekundär+sekundär)	$P_{s(n)}^{\bullet} + P_{s(m)}^{\bullet} \xrightarrow{k_{ts} \cdot cd_{ss}} P_{(n)} + P_{(m)}$
Kettenabbruch Kombination (sekundär+tertiär)	$P_{s(n)}^{\bullet} + P_{t(m)}^{\bullet} \xrightarrow{k_{ts} \cdot (1 - cd_{st}) \text{ oder } k_{tc_{st}}} P_{(n+m)}$
Kettenabbruch Disproportionierung (sekundär+tertiär)	$P_{s(n)}^{\bullet} + P_{t(m)}^{\bullet} \xrightarrow{k_{ts} \cdot cd_{st}} P_{(n)} + P_{(m)}$
Kettenabbruch Kombination (tertiär+tertiär)	$P_{t(n)}^{\bullet} + P_{t(m)}^{\bullet} \xrightarrow{k_{tt} \cdot (1 - cd_{tt}) \text{ oder } k_{tc_{tt}}} P_{(n+m)}$
Kettenabbruch Disproportionierung (tertiär+tertiär)	$P_{t(n)}^{\bullet} + P_{t(m)}^{\bullet} \xrightarrow{k_{tt} \cdot cd_{tt}} P_{(n)} + P_{(m)}$

Tab. 5: Arrhenius-Parameter der auf Tauglichkeit untersuchten Geschwindigkeitskonstanten.

Konstante	$A_0$ [ $L \cdot (mol \cdot s)^{-1}$ ] oder Wert	$E_A$ [ $kJ \cdot mol^{-1}$ ]	Quelle
$k_z$	$1.54 \cdot 10^{14}$	125	[76]
	$6.30 \cdot 10^{11}$	105	[77]
$f$	0.2-0.7		[78]
$kp_{BA_s}$	$2.21 \cdot 10^7$	17.9	[24]
$kp_{BA_t}$	$1.6 \cdot 10^6$	28.9	[79]
	$1.2 \cdot 10^6$	28.6	[80]
	$1.52 \cdot 10^6$	28.9	[81]
	$9.2 \cdot 10^5$	28.3	[82]
$kp_{EHA_s}$	$9.1 \cdot 10^6$	15.8	[69]
	$1.31 \cdot 10^7$	16.9	[83]
	$6.16 \cdot 10^6$	15.59	[84]
$k_{macro}$	$0.5 \cdot kp$		[85]
$k_{bb_{BA}}$	$7.41 \cdot 10^7$	32.7	[85]
	$4.84 \cdot 10^7$	31.7	[81]
	$3.2 \cdot 10^{10}$	52.3	[86]
$k_{bb_{EHA}}$	$4.4 \cdot 10^8$	35.9	[87]
$k_{tr_{BA_s}}$	$2.9 \cdot 10^5$	32.6	[88]
$k_{tr_{BA_t}}$	$2.0 \cdot 10^5$	46.1	[88]
	$2.3 \cdot 10^9$	28.9	[85]
$k_{tr_{IPA}}$	$Ctr_{IPA} \cdot kp$		[89]
$Ctr_{IPA_{BA}}$	$1.41 \cdot 10^{-3}$		[89]

<i>Ctr_IPA_BA</i>	$2.45 \cdot 10^{-3}$		[75]
<i>k_tr_poly_BA</i>	$6.70 \cdot 10^7$	43.3	[85]
	$2.48 \cdot 10^3$	27.7	[34]
	$3.96 \cdot 10^7$	43.3	[75]
<i>k_beta</i>	$1.49 \cdot 10^9$	63.9	[85]
	$1.47 \cdot 10^9$	55.4	[86]
<i>k_tc_ss</i>	$1.34 \cdot 10^9$	5.6	[13]
<i>k_tc_st</i>	$2.74 \cdot 10^8$	5.6	[81]
<i>k_tc_tt</i>	$1.8 \cdot 10^7$	5.6	[81]
<i>k_t_BA_s</i>	$1.3 \cdot 10^{10}$	8.4	[44]
	$3.89 \cdot 10^9$	8.4	[85]
<i>k_t_BA_t</i>	$1.8 \cdot 10^7$	5.6	[81]
	$5.3 \cdot 10^9$	19.6	[85]
<i>cd_ss</i>	0.1		[85]
<i>cd_st</i>	0.7		[85]
<i>cd_tt</i>	0.9		[85]

### BA-Homopolymerisation – Grundreaktionen

Zunächst wurde ein Modell mit den vier Grundreaktionsschritten – Initiatorzerfall, Kettenstart, -wachstum, -abbruch – aufgebaut. Mit diesem ist das Grundgerüst für einen Start und einen Abbruch einer linearen Polymerisation gelegt (vgl. Abb. 17). Der *f*-Faktor, der die Initiatoreffizienz angibt, liegt für die freie radikalische Polymerisation für die meisten Initiatoren in homogenen Reaktionssystemen zwischen 0.2-0.7.<sup>[78]</sup> Es wurde für den Anfang ein mittlerer Wert von *f* = 0.5 gewählt.

Zur Darstellung der Simulationen und zum Vergleich damit wurde im Folgenden anhand der experimentellen Werte der Richtrezeptur verglichen. Dabei handelte es sich um eine halbkontinuierliche Reaktion, bei der nach 15 min Initiierungszeit des vorgelegten Initiators eine kontinuierliche Dosierung von Initiator und Monomeren innerhalb von 180 min (3 h) folgt. Nach Abschluss der Dosierzeit schloss sich eine Nachreagierzeit von 60 min (1 h) an. Der Gesamtmonomeranteil der Lösungscopolymerisation betrug dabei 80 % und der Initiator 1 % bezogen auf die Gesamtmasse. Das Monomerverhältnis BA : EHA betrug dabei 70 : 30. Für die experimentellen Reaktionsverläufe der Umsatz mittels Gaschromatographie (GC), die Molekularmasse mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) und die Zusammensetzung

zung der Proben mittels GC bzw. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) bestimmt. Die Fehler der Messmethoden sind ebenfalls aufgetragen, fallen aber eher gering aus. Der Messfehler der Geräte ist vernachlässigbar klein.

In der Simulation der Umsatzverläufe in dieser Arbeit (Bsp. Abb. 10) fallen zwei Artefakte auf. Der Peak bei einer Reaktionszeit von 15 min bildet einen plötzlichen Anstieg auf einen momentanen Umsatzes von 95 % ab. In der Reaktorvorlage befand sich neben dem Lösungsmittel auch ein Anteil von Initiator, der in der Initiierungszeit bereits in Radikale zerfallen ist (vgl. Tab. 4). Nach 15 min wurde die Dosierung von Monomeren und weiterem Initiator gestartet. Der Umsatz stieg schlagartig, weil durch die Zugabe von Monomeren die Ketteninitiierung stattfand (vgl. Tab. 4). Die Molekularmasse steigt deshalb auch erst ab dem Zeitpunkt der Monomerzugabe nach 15 min (Bsp. Abb. 11). Nach 195 min Reaktionszeit wurde die Dosierung beendet und das zweite Artefakt wird sichtbar. Der Umsatz (Bsp. Abb. 10) steigt schneller, weil kein verdünnendes Monomer und Initiator mehr hinzukommt. Ab diesem Zeitpunkt ist die Reaktionsmasse konstant. Gleiches wird auch im Polymerwachstum deutlich (Bsp. Abb. 11).

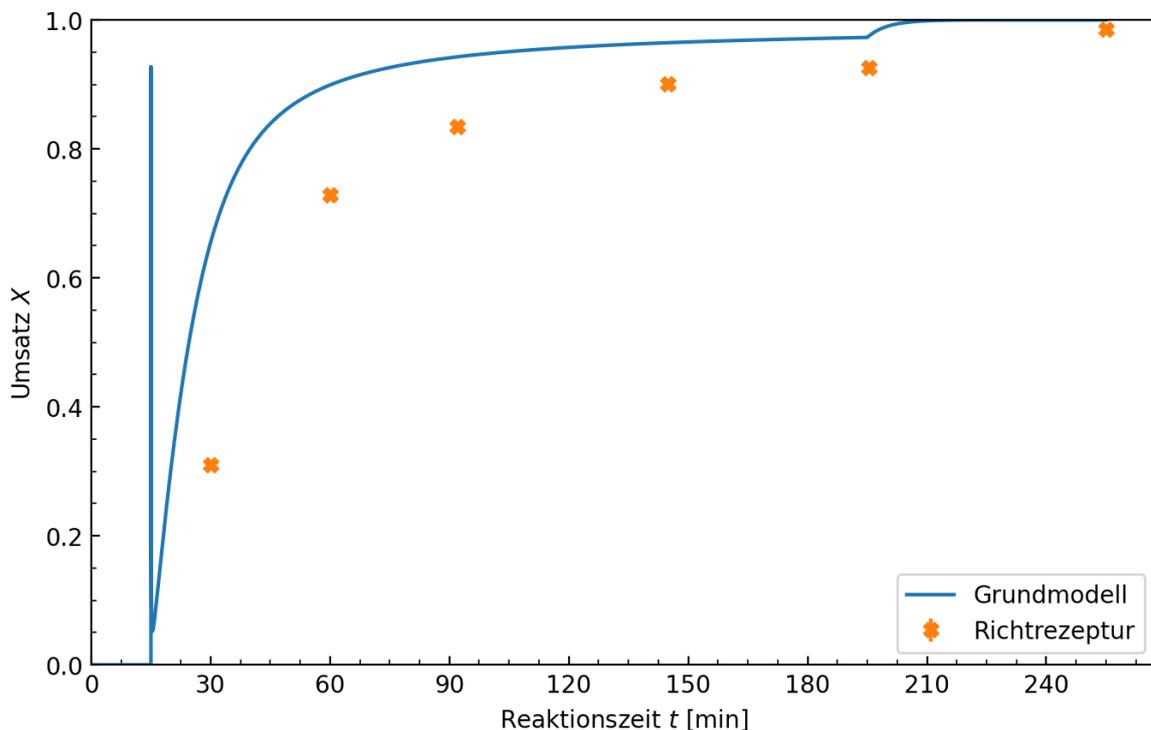


Abb. 10: Zeitlicher Umsatzverlauf des Grundmodells einer BA-Homopolymerisation. Die durchgezogene Linie entspricht der Simulation und die Kreuze den experimentellen Werten der Richtrezeptur.

Der Verlauf des Umsatzprofils entspricht qualitativ dem bereits experimentell beobachteten Verlauf (vgl. Abb. 10). Der simulierte Umsatz ist jedoch zu jedem Zeitpunkt um ca. 10 % höher als der experimentell bestimmte Umsatz. Die tatsächliche Reaktion wird durch weitere Faktoren als den Grundreaktionen beeinflusst.

Der simulierte Verlauf der zahlenmittleren und der gewichtsmittleren Molekularmasse  $M_n$  und  $M_w$  besitzen eine ähnliche Form wie der Verlauf der experimentelle Werten der Richtrezeptur (vgl. Abb. 11). Die simulierten Werte sind etwa doppelt so hoch.

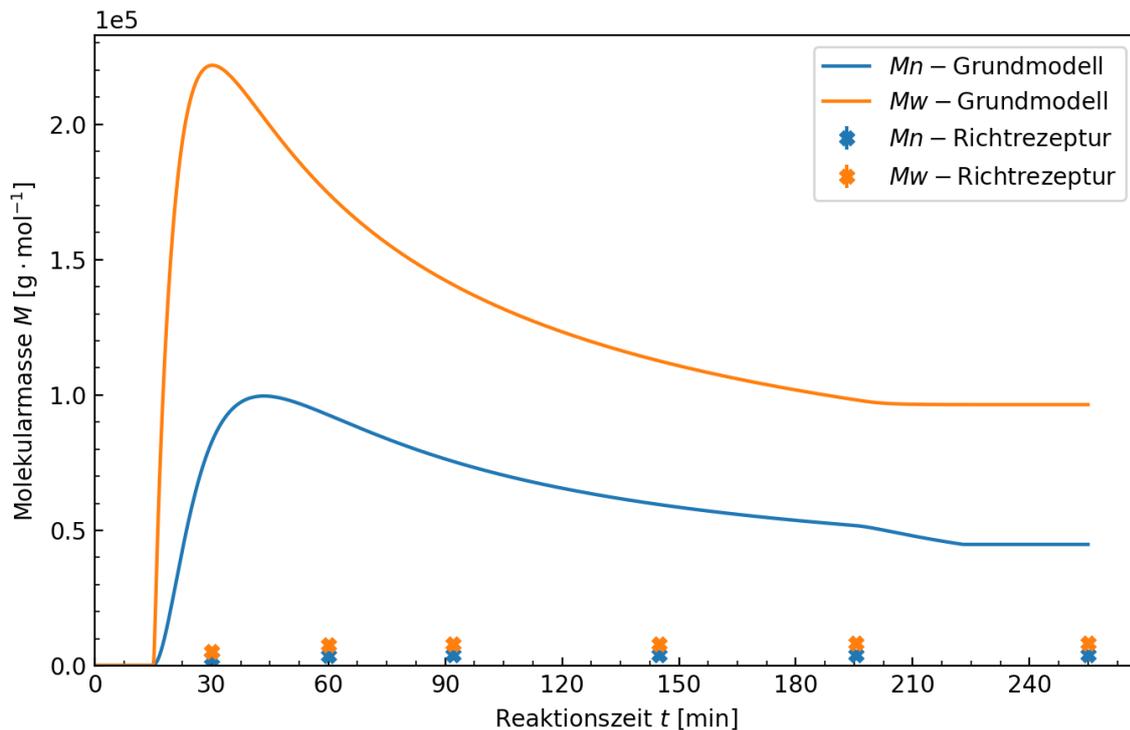


Abb. 11: Zeitlicher Molmassenverlauf des Grundmodells einer BA-Homopolymerisation. Die durchgezogene Linie entspricht der Simulation und die Kreuze den experimentellen Werten der Richtrezeptur.

In vorliegendem Fall wurde eine ideale Polymerisation angenommen, bei der keine Nebenreaktionen wie Seitenverkettungen oder Übertragungen vorkommen. Das gesamt dosierte Monomer wurde in die sekundäre radikale Polymerkette eingebaut. Die Polymerketten wachsen in diesem vereinfachten Modell ausschließlich linear.

Das vereinfachte Modell gibt den Umsatzverlauf qualitativ richtig wider, ermöglicht aber noch keine ausreichende Beschreibung des Molmassenwachstums. Acrylate sind als Monomere bekannt dafür weit- und hochverzweigte Polymere auszubilden, weshalb ein Modell mit linearen Polymerketten ihnen nicht gerecht werden kann. Durch die Struktur ihrer Seitenkette stabilisieren Acrylate tertiäre Polymerradikale. Diese Spezies kann alle für primäre

Radikalen bekannten Reaktionen eingehen. Auf diese Weise werden Verzweigungen innerhalb der Polymerketten gebildet,<sup>[84,85,90]</sup> die folgend betrachtet werden.

### BA-Homopolymerisation – mit Übertragungen und Verzweigungen

Zur Ausbildung eines stabileren tertiären Polymerradikals führt unter anderem die intramolekulare Übertragungsreaktion in Form des so genannten *Backbiting*.<sup>[86,87]</sup> Da auf diesem Wege ausschließlich ein tertiäres Radikal maximal sechs Monomereinheiten hinter dem Kettenende gebildet werden können, wird diese als Kurzkettenverzweigung bezeichnet (engl. *short chain branching*). Des Weiteren finden Übertragungen des Radikals von einer wachsenden Polymerkette auf eine Monomereinheit einer neutralen Kette statt. Das Produkt ist ebenfalls ein tertiäres Radikal.<sup>[90]</sup> Dies führt zu Langkettenverzweigungen (engl. *long chain branching*). Das tertiäre Radikal ist thermodynamisch stabiler und weist sterische Hinderungen auf. Dadurch sind Reaktionen an tertiären (Polymer-)Radikalen im Vergleich zur sekundären Spezies verlangsamt. Eine Reaktion, die ausschließlich an tertiären Polymerradikalen stattfindet ist die  $\beta$ -*Scission*.<sup>[86]</sup> Bei dieser wird aus einem tertiären Polymerradikal ein neutrales Oligomer und ein sekundäres Polymerradikal durch Teilen an der Monomereinheit gebildet. Das Oligomer kann im Oligomerwachstum wiederum in ein Polymerradikal integriert werden. Weitere intermolekulare Übertragungsreaktionen, die dem Modell hinzugefügt wurden, sind die Übertragung des Radikals auf das Monomer bzw. das Lösungsmittel. Die Reaktionen sind in Tab. 4 dargestellt.

Die hier beschriebenen Reaktionen wurden dem Modell schrittweise hinzugefügt. Die Evaluierung der Geschwindigkeitskonstanten in Bezug auf eine Darstellung der experimentellen Polymerisationen ergab für die vollständige BA-Homopolymerisation einen Umsatzverlauf, der ihn sowohl qualitativ als auch quantitativ sehr gut beschreibt (vgl. Abb. 12). Die mittlere Abweichung beträgt ca. 9 %. Durch die Einführung der Seitenreaktionen und der tertiären Polymerradikale ist es möglich geworden die experimentellen Daten abzubilden.

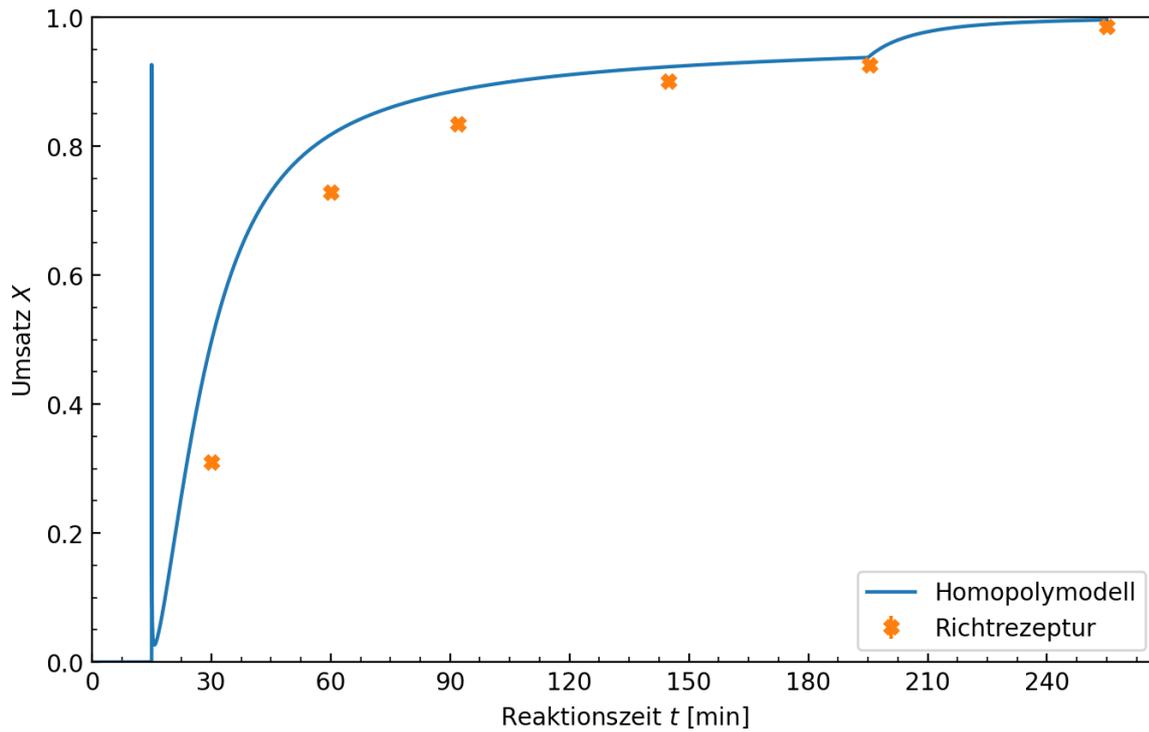


Abb. 12: Zeitlicher Umsatzverlauf einer vollständigen BA-Homopolymerisation. Die durchgezogene Linie entspricht der Simulation und die Kreuze den experimentellen Werten der Richtrezeptur.

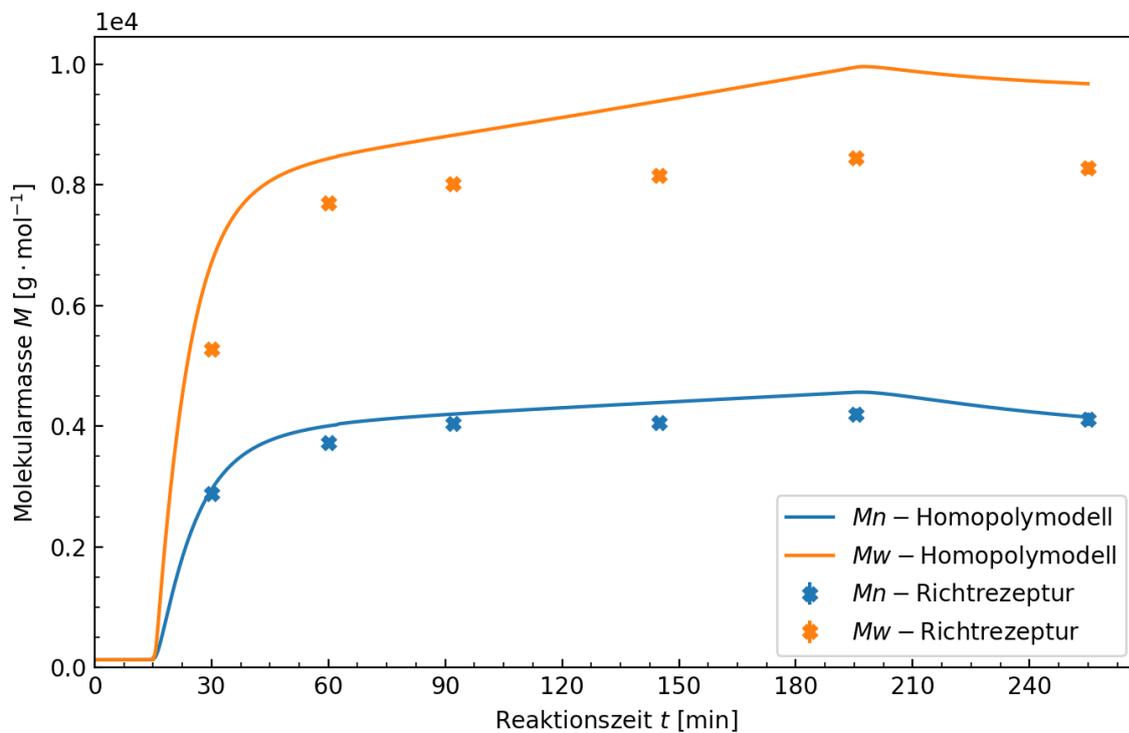


Abb. 13: Zeitlicher Verlauf der zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molekularmassen  $M_n$  und  $M_w$  des kinetischen Modells der BA-Homopolymerisation. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Simulationen und die Kreuze den experimentellen Werten der Richtrezeptur.

Die Simulationen mit dem erweiterten Modell zeigen eine deutliche Verbesserung der Anpassung an den experimentell ermittelten Verlauf. Die Verbesserungen zeigen sich ebenfalls anhand der Molmassenverläufe (vgl. Abb. 13). Die mittleren Molekularmassen  $M_n$  und  $M_w$  sind deutlich kleiner im Vergleich zum Verlauf der Grundreaktionen in Abb. 11. Die Simulation mit einem Modell, zusammengestellt aus Literaturdaten, bildet die experimentell bestimmten Molmassen bereits gut ab. Die mittlere Abweichung der gemessenen und simulierten Molmassenverteilungen liegen nur noch in der Größenordnung von 10 %, etwa  $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Je nach zu untersuchenden Fragestellung könnte dieses BA-Homopolymerisationsmodell für die untersuchte Copolymerisation bereits genügen. Da in vorliegendem Fall jedoch auch die Copolymerzusammensetzung simuliert werden soll, muss das Modell auf ein Copolymermodell erweitert werden.

#### Erweiterung zum Copolymermodell BA/EHA

Im nächsten Schritt wurde das Modell der BA-Homopolymerisation auf die Copolymerisation von BA und EHA erweitert. Das Monomer EHA ist nicht so weitreichend untersucht wie BA. Aus diesem Grund wurden im Folgenden die unbekannt Parameter für die Reaktionen, an denen EHA beteiligt ist, die des ähnlich aufgebauten Monomers BA verwendet. Mit dem Resultat war es möglich zwei nebeneinander laufende aber unabhängige Homopolymerisationen von BA und EHA zu simulieren.

Im simulierten Umsatzverlauf ist ein geringerer momentaner Umsatz von EHA als von BA zu verzeichnen. Der EHA-Anteil im Reaktionsgemisch betrage 20 % bezogen auf die gesamte Reaktionsmasse, wenn keine Reaktion stattfinden würde. Zu Dosierbeginn findet nahezu kein Umsatz von EHA statt (vgl. Abb. 48) und annähernd das gesamte dosierte EHA wird im Reaktor akkumuliert (vgl. Abb. 14).

Mit Reaktionsbeginn findet ein konstanter Abbau an Monomer EHA statt, die Wahrscheinlichkeit eines Aufeinandertreffens der entsprechenden EHA-Reaktionspartner erfordert eine gewisse Grundmenge an Reaktanden im Reaktionsgemisch. Dies liegt daran, dass in diesem Modellschritt ausschließlich EHA-Homopolymerisationsreaktionen stattfinden können. Gemäß der Reaktionsparameter aus Tab. 5 wird ersichtlich, dass EHA langsamer mit Initiatorradikalen reagiert als BA. Der Kettenstart von EHA steht in Konkurrenz zum BA-Kettenstart.

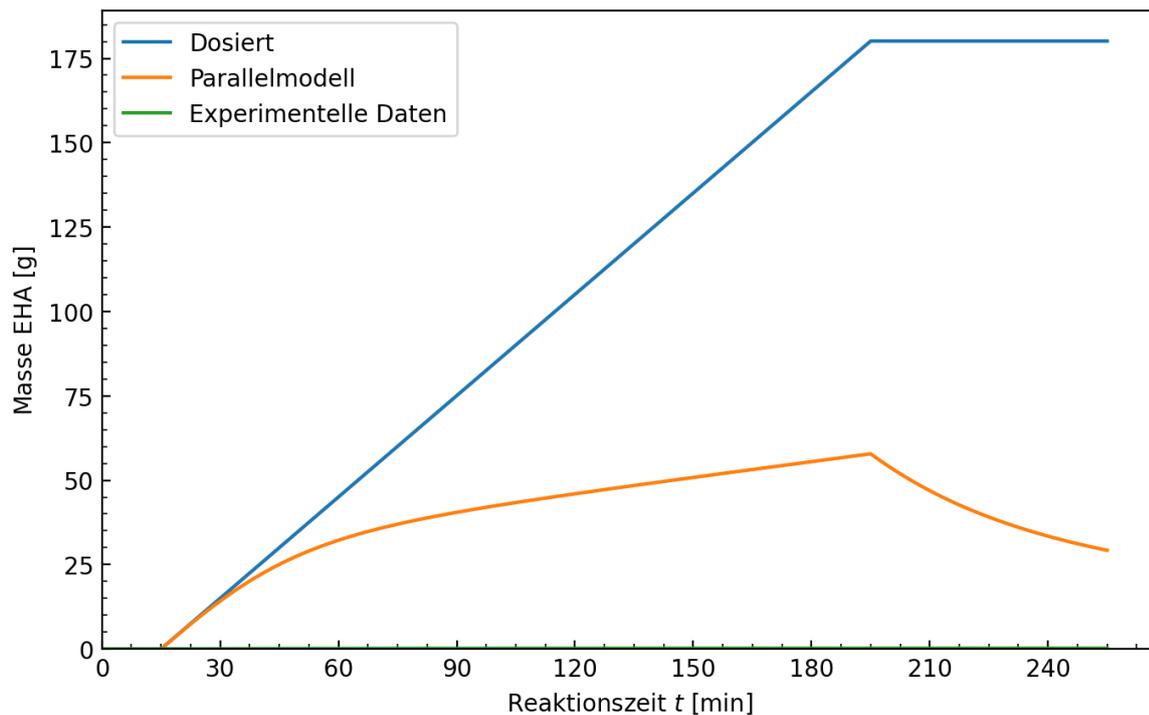


Abb. 14: Simulation zeitlich dosierten (blau) und akkumulierten (orange) Masse an EHA im Reaktor für die parallel ablaufenden Homopolymerisationen von BA und EHA. Zusätzlich aufgetragen ist die Berechnung der experimentellen Akkumulation (grün).

Der Umsatz von BA wird im Vergleich zum vorherigen Modellschritt ebenfalls etwas geringer, weil nicht mehr von einer ausschließlichen BA-Homopolymerisation ausgegangen wird. Es wurde statt 100 % BA-Monomer ein Monomergemisch von BA 70 : EHA 30 betrachtet. Der gesamte simulierte Umsatz beträgt am Reaktionsende 90 %. BA wird nahezu vollständig, wohingegen EHA zu etwa 80 % umgesetzt wird (vgl. Abb. 48, Abb. 14).

Die simulierte Molekularmasse des Modellschrittes (vgl. Abb. 15) ist größer als in Abb. 13. Insbesondere die gewichtsmittlere Molekularmasse  $M_w$  ist im Vergleich zum vorigen Modell stark angestiegen. Dies ist auf ungeeignete Parameter für vorrangig die Verzweigungsreaktionen zurückzuführen sowie allgemein der Tatsache, dass noch kein Copolymermodell vorliegt. Durch die Einführung eines zweiten Monomeren können nun die Monomeranteile, die in Polymerketten eingebaut wurden, simuliert werden (vgl. Abb. 16).

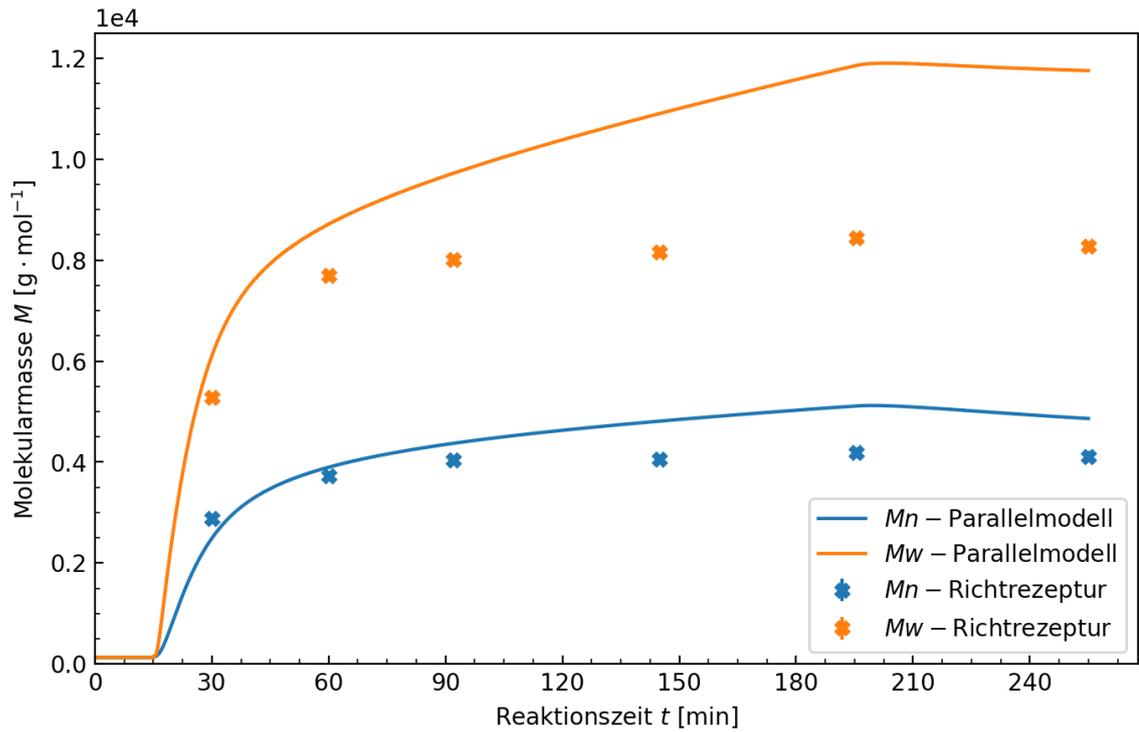


Abb. 15: Zeitlicher Molmassenverlauf der parallel ablaufenden Homopolymerisationen von BA und EHA. Die durchgezogenen Linien entsprechen der Simulation und die Kreuze den experimentellen Werten der Richtrezeptur.

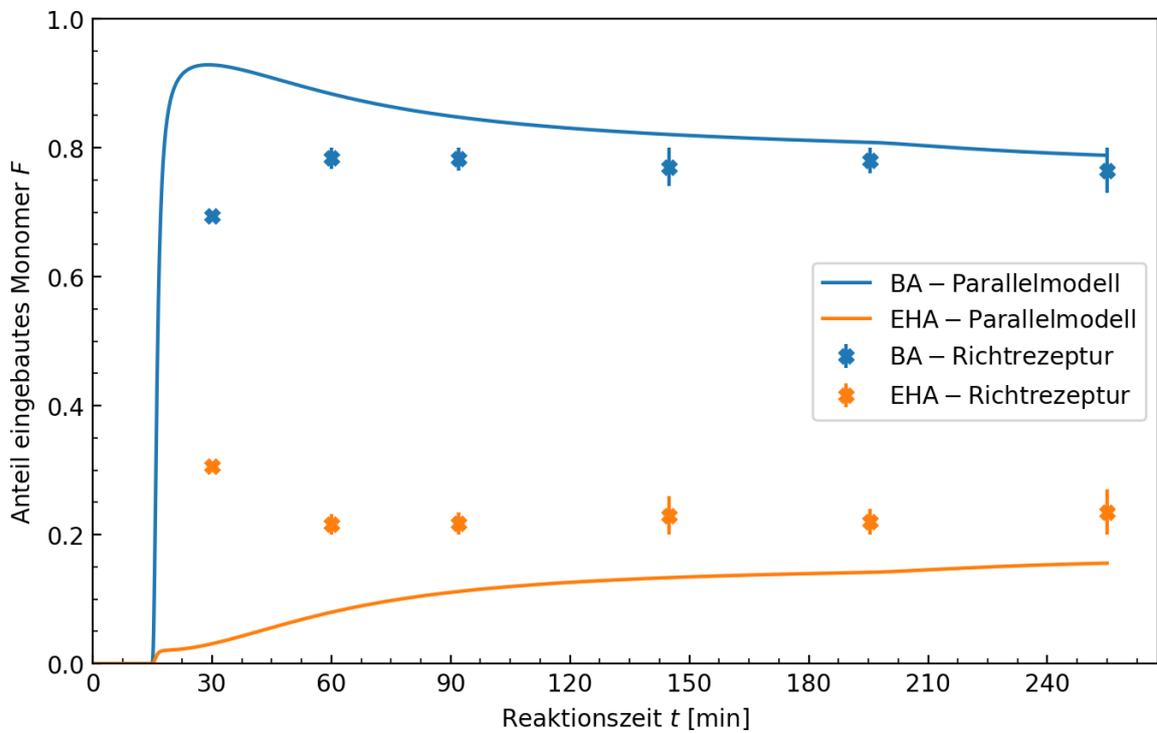


Abb. 16: Simulation der im Polymer eingebaute Monomeranteile, der parallel ablaufenden Homopolymerisationen von BA und EHA, gegen die Zeit.

Da in diesem Schritt zwei parallele Homopolymerisationen simuliert wurden, ist es noch keine statistische Copolymerzusammensetzung. Auch in dieser Simulation ist eine nur gering steigende EHA-Reaktion daran zu erkennen, dass kaum EHA-Monomere in Polymere eingebaut werden. Es kommt, wie oben beschrieben, aber nach einiger Reaktionszeit zu einem konstanten EHA-Einbau, was an dem sich einpendelnden Monomeranteil im Polymer in Abb. 16 zu beobachten.

### Fazit der Modellerstellung

In der Darstellung und Diskussion der Modellierung wurden bereits die final verwendeten Geschwindigkeitskonstanten gewählt. Zunächst wurden alle in der Literatur gefundenen Parameter miteinander verglichen und evaluiert. Die Modellierung bzw. Modellerstellung ist hier versinnbildlicht dargestellt. Es wurde in Bezug auf den Umsatz, die Molekularmasserverteilung und der Polymerzusammensetzung ausgewertet, welche Parameterkombination geeignet ist.

Im letzten aufgeführten Schritt wurde deutlich, dass es anhand von Literaturdaten noch nicht möglich ist ein kinetisches Modell für die simulative Darstellung der Copolymerisation von BA und EHA zu erstellen. Zwei vollständige, mit allen Seitenreaktionen aufgestellte Homopolymerisationen der Monomere konnten aber bereits aufgestellt werden. Der Unterschied der Verläufe zu den experimentell aufgenommenen Daten ist auch nicht mehr so groß wie zu Beginn der Modellerstellung.

Um ein robustes Modell zu erhalten mit dem Reaktionen optimiert werden können werden im Folgenden die beiden Homopolymerisationen in Kreuzreaktionen verknüpft. Dafür werden die Copolymerisationsparameter des Monomerenpaars BA/EHA bestimmt (vgl. Kap. 6.2.2). Weiterhin wird evaluiert, inwiefern noch weitere Parameter angepasst bzw. neu geschätzt (vgl. Kap. 6.2.3).

Es ist erfolgreich gelungen ein auf das Stoffsystem sehr gut passendes Modell zu entwickeln. Mit den bestimmten Copolymerisationsparametern wurde die Simulation einer Copolymerisation erwirkt. Dies hatte bereits eine erhebliche Auswirkung auf den Polymerisationsverlauf und führte dazu, dass damit bereits aussagekräftige Simulationen stattfinden konnten. Die anschließenden Parameterschätzungen dienten der Verfeinerung des Modells noch signifikantere Feinheiten im Modell wiedergeben zu können.

Die Modellierung des Stoffsystems konnte somit erfolgreich abgeschlossen werden. In folgenden Kapiteln sind die genauen Veränderungen durch Anpassung des Modells ausführlich diskutiert und mit Beispielen belegt.

### 6.2.2 Bestimmung der Copolymerisationsparameter von *n*-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat

Schon in der Homopolymerisation von Acrylaten gibt es durch deren Struktur eine Reihe von Übertragungsreaktionen die zu einer Vielzahl von Teilschritten im Polymerisationsprozess führen. Durch weitere Betrachtung eines Comonomers, bei dem es sich auch um ein Acrylat handelt, wird es umso vielschichtiger. Da die für die Erstellung eines kinetischen Modells notwendigen Copolymerisationsparameter für das Paar Butylacrylat (BA) und 2-Ethylhexylacrylat (EHA) im Lösemittel 2-Propanol (IPA) nicht literaturbekannt waren, wurden sie im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmt. Durch die strukturelle Ähnlichkeit zwischen dem gut untersuchten *n*-Butylacrylat (BA) und EHA können für das kinetische Verhalten in erster Näherung die gleichen Parameter angenommen werden. Ein entscheidender Unterschied für jedes Comonomerpaar ist jedoch das Reaktivitätsverhältnis der Comonomere zueinander. Die so genannten Kreuzschritte, die Teilreaktionen der Polymerisation in denen die Comonomere miteinander reagieren, erfordern Kenntnis über jenes Einbauverhalten in Form der Copolymerisationsparameter/*r*-Werte. In Gl. 3 ist ihr mathematisches Verhalten in Bezug auf die Geschwindigkeitskonstanten der betrachteten Reaktion dargestellt. Die Indices 1 und 2 stehen für das Comonomer 1 und Comonomer 2.<sup>[91-93]</sup>

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad , \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad \text{Gl. 3}$$

Der Wert des Copolymerisationsparameters bestimmt, ob das gleiche bzw. das andere Monomer bevorzugt angebaut wird und es lässt sich die Zusammensetzung des Polymerproduktes abschätzen. Die *r*-Werte gelten nur für das jeweils betrachtete Stoffsystem von Comonomeren sowie Initiator und sind abhängig von Reaktionstemperatur und auch dem Lösungsmittel. Aus diesem Grund ist es nötig, die Parameter für jedes betrachtete Stoffsystem experimentell zu bestimmen.<sup>[91,92]</sup>

Für die Bestimmung der Parameter müssen Copolymerisationen einer Reihe von Copolymerzusammensetzungen durchgeführt werden. MAYO und LEWIS<sup>[94]</sup> haben eine Methode entwickelt, mit der die Copolymerisationsparameter bestimmt werden können. Für jedes

beliebige Monomerverhältnis kann die Zusammensetzung des Copolymers berechnet werden.<sup>[91,92]</sup> Unter der Annahme, dass bei sehr geringen Umsätzen ( $X \leq 5\%$ ) die Monomerkonzentration zum Zeitpunkt des Reaktionsabbruches gleich der Ausgangskonzentration ist, wird die Auswertung vereinfacht.<sup>[94,95]</sup>

$$\frac{dc_{M1}}{dc_{M2}} = \frac{c_{M1}}{c_{M2}} \cdot \frac{(r_1 c_{M1} + c_{M2})}{(r_2 c_{M2} + c_{M1})} = \frac{m_1}{m_2} \quad \text{Gl. 4}$$

Weitere Vereinfachungen an der Auswertung wurden von FINEMAN und ROSS<sup>[91]</sup> sowie KELEN und TÜDÖS<sup>[96,97]</sup> getroffen. Der Vorteil dieser Auswertungsmethode ist die Möglichkeit auch Polymerisationen mit Umsätzen bis zu 12 % zu betrachten.<sup>[98,99]</sup> Dazu wird die vereinfachte allgemeine Copolymerisationsgleichung (vgl. Gl. 4) für eine linearisierte Auftragung die Variablen  $\eta$  als Ordinate und  $\xi$  als Abszisse definiert (vgl. Gl. 5).<sup>[92,99,100]</sup>

$$\eta = \frac{\frac{c_{M1} m_2}{c_{M2} m_1} \left( \frac{m_1}{m_2} - 1 \right)}{\alpha + \frac{(c_{M1})^2 m_2}{(c_{M2})^2 m_1}} ; \quad \xi = \frac{\frac{(c_{M1})^2 m_2}{(c_{M2})^2 m_1}}{\alpha + \frac{(c_{M1})^2 m_2}{(c_{M2})^2 m_1}} \quad \text{Gl. 5}$$

$$\alpha = \left( \frac{(c_{M1})^2 m_2}{(c_{M2})^2 m_1} \right)_{\min}^{\frac{1}{2}} \cdot \left( \frac{(c_{M1})^2 m_2}{(c_{M2})^2 m_1} \right)_{\max}^{\frac{1}{2}} \quad \text{Gl. 6}$$

Mit der Definition von  $\alpha$  gemäß Gl. 6 werden alle Messpunkte symmetrisch auf der Gerade verteilt und erhalten den gleichen Einfluss auf die Regression. Damit werden alle Werte als Schar betrachtet. Die lineare Regression erfolgt gemäß Gl. 7.<sup>[99,100]</sup>

$$\eta = r_1 \cdot \xi - r_2 \cdot \frac{1 - \xi}{\alpha} \quad \text{Gl. 7}$$

Anhand dieser Methode wurden Copolymerisationsparameter für die Copolymerisation von BA und EHA nach dem Terminalmodell für Polymerisationspropagation graphisch bestimmt. Der für die Berechnungen erforderliche Monomereinbau in das Polymer wurde gaschromatographisch über den Umsatz sowie mittels NMR-Messungen<sup>[101]</sup> bestimmt. Die Auftragungen für die Bestimmung der Regressionsgeraden sind im Anhang zu finden (vgl. Kap. 10.3). In Tab. 6 sind die entsprechenden Ergebnisse dargestellt.

Tab. 6: Nach der Methode von KELEN und TUDÖS in dieser Arbeit experimentell bestimmten  $r$ -Werte für Werte für das Comonomerpaar *n*-Butylacrylat (BA) und 2-Ethylhexylacrylat (EHA).

	$r$ -Wert	Abweichung	
<b>BA</b>	0.59	0.12	19 %
<b>EHA</b>	1.19	0.18	15 %

Die hier bestimmten  $r$ -Werte von  $r_{BA} < 1 < r_{EHA}$  sagen aus, dass EHA bevorzugt sowohl an sich selbst als auch an BA addiert wird.<sup>[92,93]</sup> Allerdings geschieht dies nicht streng alternierend. Da die Reaktion halbkontinuierlich durchgeführt wird und die momentane Monomerkonzentration abhängig von der Dosierung eher gering ist sowie der große Unterschied der Monomerkonzentrationen beider Comonomere zueinander in der Rezeptur (BA:EHA 70:30 EHA) werden große Blöcke an EHA verhindert. Dennoch ist im Umsatz deutlich zu erkennen, dass der momentane Umsatz für EHA von Beginn an höher als der von BA ist, wie in Kap. 10.3 anhand von Abb. 56 näher beschrieben ist. Dies bestätigt einen bevorzugten Einbau von EHA. Dass  $r_{EHA} > 1$  sein muss, zeigt auch das Copolymerisationsdiagramm in Abb. 17.

Neben den Messpunkten aus den Experimenten ist der Verlauf der Copolymerzusammensetzung für die ideale azeotrope Copolymerisation<sup>[92]</sup> abgebildet. Da die Messpunkte alle oberhalb der Diagonalen liegen und die Gerade nicht schneiden, zeigt dies in der untersuchten Reaktion, dass es sich um eine statistische nichtazeotrope Copolymerisation handelt. Der Fehler ist so klein, dass es nicht zu sehen ist. Interessanter ist der Fehler in Richtung der Abszisse, der auf die unterschiedlichen Molenbrüche des Monomeren in das Polymer hinweist, welcher trotz quasi gleichbleibender Einwaage erkennbar ist. Den kleinsten Fehler haben die Versuche bei einem sehr großen Monomerverhältnis von BA/EHA 95/5 und 5/95. Der Anteil des Comonomeren ist sehr klein und aus diesem Grund spielt der Kreuzpropagationsschritt eine untergeordnete Rolle und es läuft überwiegend eine Homopolymerisation eines Monomeren ab. Aus dem Diagramm ist zu lesen, dass bei einem wachsenden BA-Anteil in der Copolymerisation die tatsächlich eingebaute BA-Menge stärker variiert.

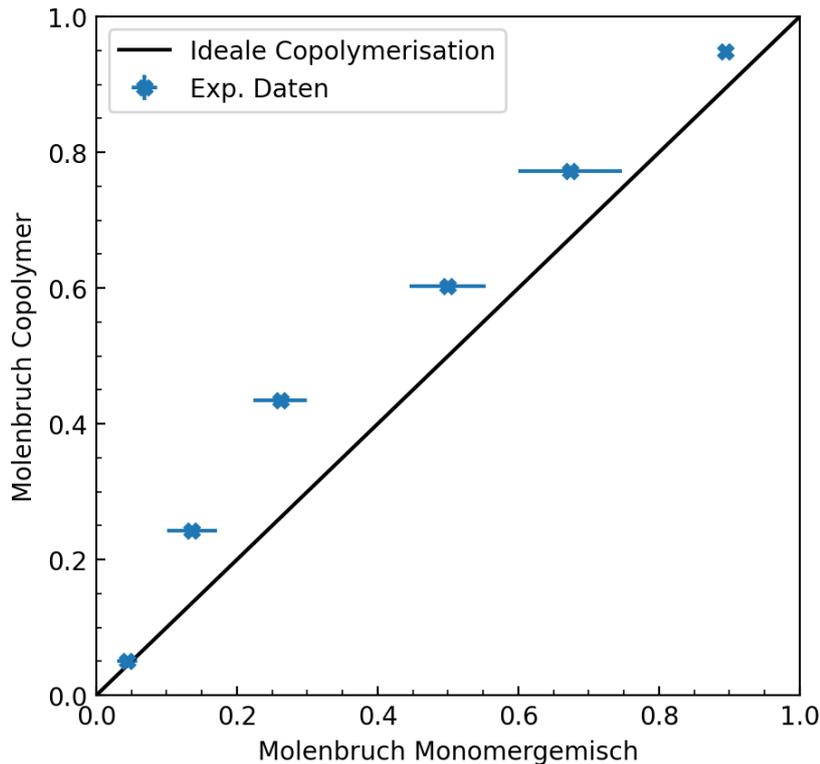


Abb. 17: Copolymerisationsdiagramm von *n*-Butylacrylat (BA) und 2-Ethylhexylacrylat (EHA) in 2-Propanol. Es sind der Molenbruch von BA im Monomergemisch gegen den Molenbruch des im Copolymer eingebauten Monomers sowie der Verlauf einer idealen Copolymerisation aufgetragen.

Bisher wurden noch keine Copolymerisationsparameter für das Stoffsystem BA/EHA/IPA veröffentlicht, so dass kein direkter Vergleich möglich ist. GABRIEL und DUBÉ<sup>[101]</sup> haben ebenfalls Copolymerisationsparameter für BA und EHA bestimmt. In dem Fall haben sie jedoch die Polymerisationen nicht in Lösung, sondern in Masse, bei einer Temperatur von 60 °C durchgeführt. In Abb. 18 sind die Werte vergleichsweise dargestellt.

In einem zweiten Ansatz wurden die *r*-Werte für das Terminalmodell semiempirisch über das *Q/e*-Schema nach ALFREY und PRICE<sup>[92,102]</sup> rechnerisch abgeschätzt<sup>[93]</sup>. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abb. 18 aufgeführt. Für die Monomere muss ein Polaritätsterm (*e*-Wert) und ein Resonanzterm (*Q*-Wert) nachgeschlagen bzw. für jede Verbindung zur Bezugssubstanz Styrol experimentell ermittelt werden. Mit diesen<sup>[70]</sup> können dann über die entsprechende Gl. 8<sup>[92,102]</sup> die *r*-Werte für das Comonomerpaar BA und EHA berechnet werden.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot e^{-e_1 \cdot (e_1 - e_2)} \quad , \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} \cdot e^{-e_2 \cdot (e_2 - e_1)} \quad \text{Gl. 8}$$

Die so berechneten Copolymerisationsparameter sind in Tab. 7 mit der Abweichung zu den experimentell nach KELEN und TÜDÖS bestimmten  $r$ -Werten dargestellt. Trotz der experimentellen Bestimmung der  $Q$ - und  $e$ -Werte zu einem willkürlich festgesetzten Bezugswert fehleranfällig stehen die berechneten Copolymerisationsparameter in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die Abweichung liegt bei  $\leq 5\%$ .

Tab. 7: Vergleich der experimentell bestimmten und theoretisch berechneten  $r$ -Werte für das untersuchte Comonomerpaar  $n$ -Butylacrylat (BA) und 2-Ethylhexylacrylat (EHA) mit Lösungsmittel 2-Propanol bei einer Reaktionstemperatur von  $80\text{ }^\circ\text{C}$  und deren Abweichung.

Monomer	Experimenteller $r$ -Wert	Theoretischer $r$ -Wert	Abweichung exp/theo
BA	$0.59 \pm 0.11$	0.61	3 %
EHA	$1.19 \pm 0.18$	1.13	5 %

Die zur Rechnung verwendeten Literaturwerte sind in Tab. 21 im Anhang in Kap. 10.2 zu finden. In Abb. 18 ist ein graphischer Vergleich zu den experimentellen und Literaturwerten dargestellt.

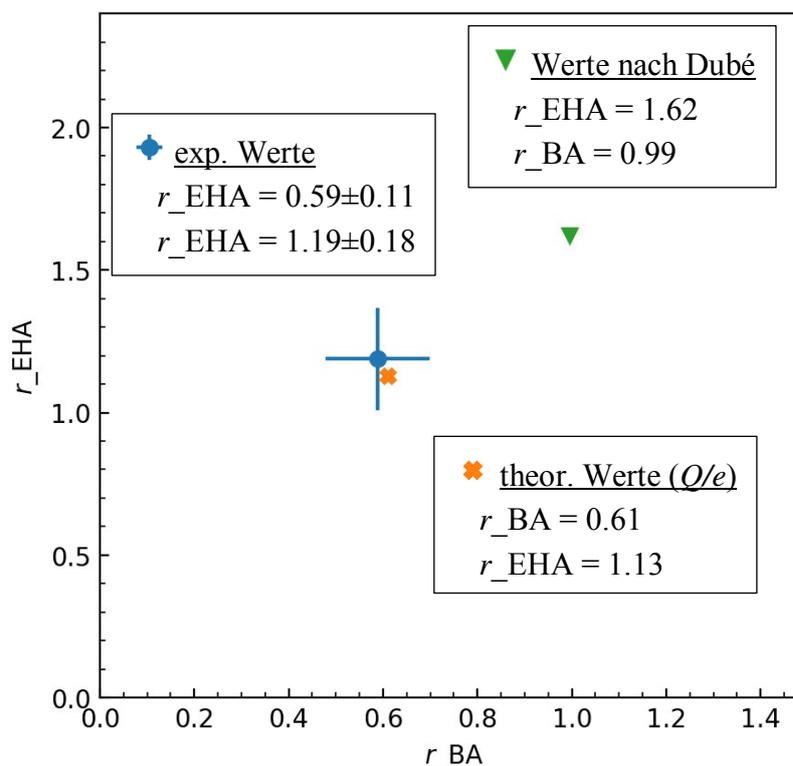


Abb. 18: Vergleich der experimentell bestimmten  $r$ -Werte für das Comonomerpaar  $n$ -Butylacrylat (BA) und 2-Ethylhexylacrylat (EHA) in 2-Propanol bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  (diese Arbeit), die theoretisch nach dem  $Q/e$ -Schema berechneten und die in Massepolymerisation bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (nach <sup>[101]</sup>) bestimmten.

Die sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten dieser Arbeit mit den semiempirisch berechneten Werten ist in Abb. 18 sichtbar. Der Unterschied zu den Werten nach DUBÉ<sup>[101]</sup> ist auf die niedrigere Reaktionstemperatur und dem Fehlen eines Lösungsmittels zurückzuführen. Auch die Abwesenheit eines Lösungsmittels kann eine Rolle spielen, da 2-Propanol neben seiner Funktion als Lösungsmittel auch ein Ketten- und damit Polymerisationsregler<sup>[17,20,29]</sup> ist. Der Vergleich zeigt, dass für Copolymerisationsparameter nicht auf die Daten ähnlicher Systeme zurückgegriffen werden kann ohne dabei grobe Modellfehler zu erhalten.

### Auswirkungen auf die simulierten Polymerisationsverläufe

Die hier experimentell bestimmten Copolymerisationsparameter wurden in allen Kreuzschritten des Kinetikmodells zwischen BA und EHA verwendet, um die Geschwindigkeitsparameter der Kreuzreaktionsschritte anhand ihrer Homoreaktionsschritte zu berechnen. Die Möglichkeit der Propagation nach dem *Penultimate*prinzip<sup>[79]</sup>, bei dem auch das vorletzte in der wachsenden Polymerkette eingebaute Monomer eine Rolle in der Propagationsgeschwindigkeit spielt, wurde hier vernachlässigt. In den Simulationen hat sich gezeigt, dass das Einbauverhalten mit den so bestimmten Werten bereits sehr gut beschrieben werden kann. Der Umsatz von EHA ist deutlich gestiegen und verläuft nun wie die experimentellen Daten ähnlich zu dem von BA (vgl. Abb. 49).

Die simulierte Zusammensetzung des Copolymers entspricht der experimentell erhaltenen (vgl. Abb. 19). Die Molekularmasse des Copolymers (vgl. Abb. 20) ist durch den erhöhten Umsatz weiter angestiegen. Damit ist eine größere Abweichung von den experimentellen Werten feststellbar, allerdings verläuft sie nun parallel zu den experimentellen Werten. Der Verlauf ist damit genauer geworden, da nun auch ein konstanter Verbrauch an EHA erhalten wird.

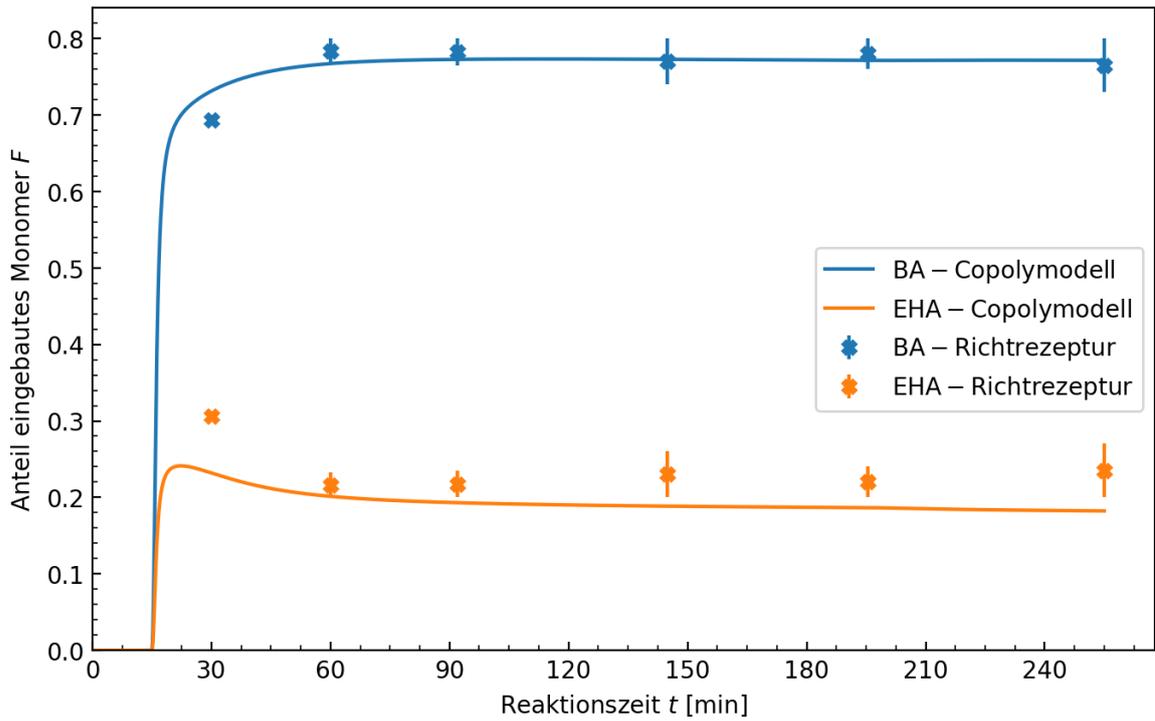


Abb. 19: Simulation der Polymerzusammensetzung des Copolymerisation von BA und EHA mittels der evaluierten Literaturkonstanten und experimentell bestimmten  $r$ -Werten.

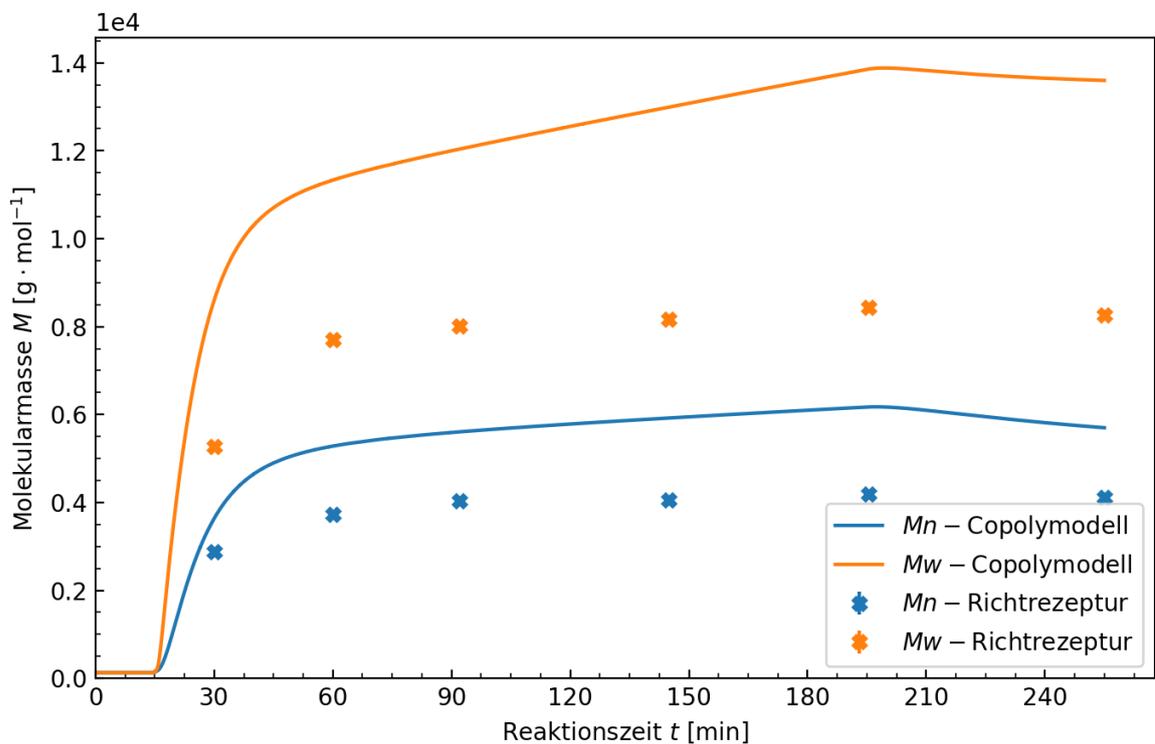


Abb. 20: Molmassenverlauf der Copolymerisation von BA und EHA mittels der evaluierten Literaturkonstanten und experimentell bestimmten  $r$ -Werten. Die durchgezogenen Linien entsprechen der Simulation und die Kreuze den experimentellen Werten der Richtrezeptur.

Nach erfolgreicher Anpassung des kinetischen Modells ist es möglich den Polymerisationsverlauf der experimentellen Daten anhand von Literaturdaten und selbst bestimmten Copolymerisationsparametern annähernd abzubilden. Da einige Parameter für die Übertragungs-Übertragungsreaktionen auch in der Literatur geschätzt sind,<sup>[75,85-89]</sup> muss an diesen noch eine Anpassung erfolgen um auch für das hier verwendete Stoffsystem ein robustes Modell zu erhalten, bzw. gar neu ermittelt werden. Einen großen Einfluss auf den Umsatz hat die Initiatoreffizienz. Diese reguliert, wie viele der Initiatorradikale tatsächlich eine Reaktion eingehen und haben damit einen direkten Einfluss auf die Anzahl der gebildeten Polymerketten und damit der Molekularmasse sowie den Umsatz der Reaktion. Mit 2-Propanol als Lösungsmittel der Copolymerisation ist ein starker Kettenüberträger im Stoffsystem vorhanden. Die Radikalübertragungen auf das Lösungsmittel haben einen erheblichen Einfluss auf die Molekularmasse. Das Wachstum der Polymerketten wird durch die Übertragungen sozusagen ausgebremst, da es die Propagation beendet und als neuer Kettenstarter fungiert. Für die vorliegende Reaktion hat sich herausgestellt, dass keine geeigneten Parameter für die Übertragung vorhanden ist, wenn die Parameter unabhängig von der Temperatur bzw. der Propagationskonstante beschrieben werden soll. Nachfolgend werden entsprechende Untersuchungen und Auswirkungen der Parameterschätzungen ausführlich diskutiert und mit Beispielen belegt. Die Modellierung des Stoffsystems konnte erfolgreich abgeschlossen werden.

### **6.2.3 Schätzung von unbekanntem Geschwindigkeitsparametern**

Wie oben bereits aufgezeigt, gibt es eine Reihe von Reaktionsschritten innerhalb der Polymerisation, deren Anzahl mit weiteren Comonomeren steigt. Nicht für (Seiten-)Reaktionsschritte sind Arrhenius-Parameter aller Monomere in der Literatur bekannt. Eingehend untersucht sind beispielsweise Styrol, Methylmethacrylat und *n*-Butylacrylat.<sup>[81,83,103-105]</sup> Je nach Art der Fragestellung an ein deterministisches Modell zeigen sich in der Literatur allerdings Grenzen auf. Bei Variierung des Stoffsystems kann sich die Kinetik unter Umständen grundlegend ändern und die Parameter müssen neu evaluiert oder sogar geschätzt werden. Nachfolgend werden die Parameter für die Initiatoreffizienz sowie die intermolekularen Radikalübertragungsreaktionen auf das Lösungsmittel und das Polymer für das vorliegende Copolymerisationssystem BA/EHA neu geschätzt und so evaluiert, dass es in der Lage ist durchgeführte Reaktionen abzubilden und noch unbekanntes vorherzusagen.

## Anpassung der Initiatoreffizienz

Die Initiatoreffizienz beschreibt in Form des  $f$ -Faktors den Anteil der Initiatorradikale, die tatsächlich in der Polymerisationsstartreaktion reagieren (vgl. Tab. 4).<sup>[78]</sup> Der  $f$ -Faktor bestimmt maßgeblich den Initiatorradikalanteil und hat damit gemäß des Wurzel- $I$  Gesetzes Einfluss auf den Umsatz sowie der Molekularmasse einer Polymerisation.<sup>[92,106]</sup> Dieser Sachverhalt wird in Kap. 6.2.5 näher diskutiert. Im folgenden Abschnitt wird kurz auf den Einfluss des  $f$ -Faktors auf den Umsatz und die Molekularmasse eingegangen.

Der Wert für eine gute Beschreibung des Umsatzes liegt für einen Peroxidinitiator bei 0.3-0.25<sup>[22]</sup>. Abb. 49 stellt den Umsatzverlauf mit dem initial gewählten mittleren  $f$ -Faktor von 0.5 dar. Besonders im Anfangsbereich bis zu ca. 60 min Reaktionszeit ist der simulierte Umsatz deutlich höher als der experimentelle. Der Trend der Simulationen unterliegt keiner Veränderung und bleibt gemäß experimenteller Daten. Simulationen mit variierendem  $f$  hat ergeben, dass höhere Faktoren den Umsatz anheben und niedrigere ihn drücken. Der Unterschied liegt dabei bei ca. 5 %. Abb. 21 stellt graphisch dar, wie der Umsatz mit sinkender Initiatoreffizienz abnimmt. In Abb. 22 ist dargestellt, wie der auf den Umsatz angepasste  $f$ -Faktor sich auf die zahlenmittlere Molekularmasse  $M_n$  auswirkt. Die Molekularmasse ist wie erwartet deutlich gestiegen. Bei  $f = 0.25$  ist  $M_n$  um ca.  $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  größer als bei  $f = 0.5$ . Die Differenz für die gewichtsmittleren Molekularmasse  $M_w$  beträgt ca.  $500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die Auftragung von  $M_w$  in Abhängigkeit vom  $f$ -Faktor ist in Abb. 50 im Anhang dargestellt. Der generelle Verlauf der Molekularmassen verändert sich nicht stark. Bei  $f = 0.25$  ist der Wachstum der Molekularmasse etwas steiler mit voranschreitender Reaktionszeit und verläuft nach Dosierende parallel zu der Verlauf bei  $f = 0.5$ . Dieser Effekt ist bei  $M_w$  stärker ausgeprägt als bei  $M_n$ . Der Unterschied liegt bei ca. 20 %.

Der Verlauf und die Größe der Molekularmasse ist neben dem  $f$ -Faktor maßgeblich von den Übertragungs- und Verzweigungsreaktionen abhängig (vgl. Kap. 6.2.1). Den Umsatz verändern diese aber nur geringfügig. Hier wurde deshalb für das Modell gemäß einem besser abbildbaren Verlauf des Umsatzes ein  $f$ -Faktor von 0.25 gewählt. Dieser fällt in den Bereich für Peroxidinitiatoren. Über die Übertragungsreaktionen kann eine weitere Anpassung des Modells bzgl. der mittleren Molekularmasse erfolgen.

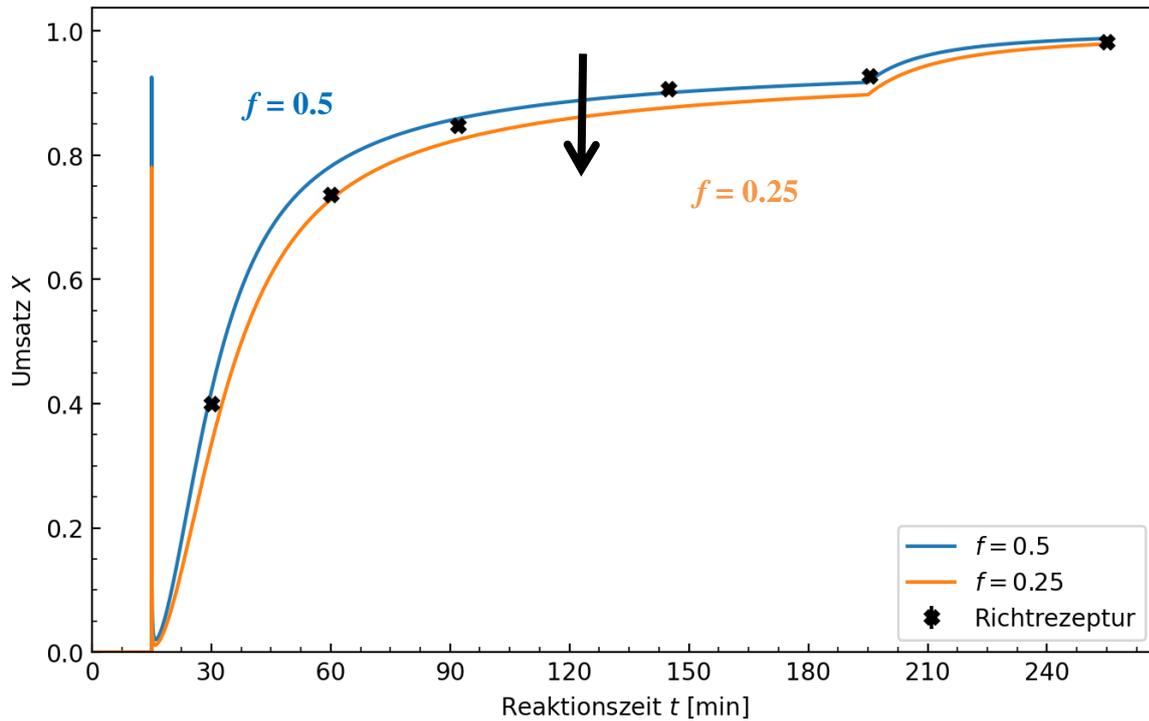


Abb. 21: Veränderung des simulierten Gesamtumsatzes durch Veränderung des  $f$ -Faktors von 0.5 auf 0.25. Die Kreuze entsprechen den experimentellen Daten der Richtrezeptur.

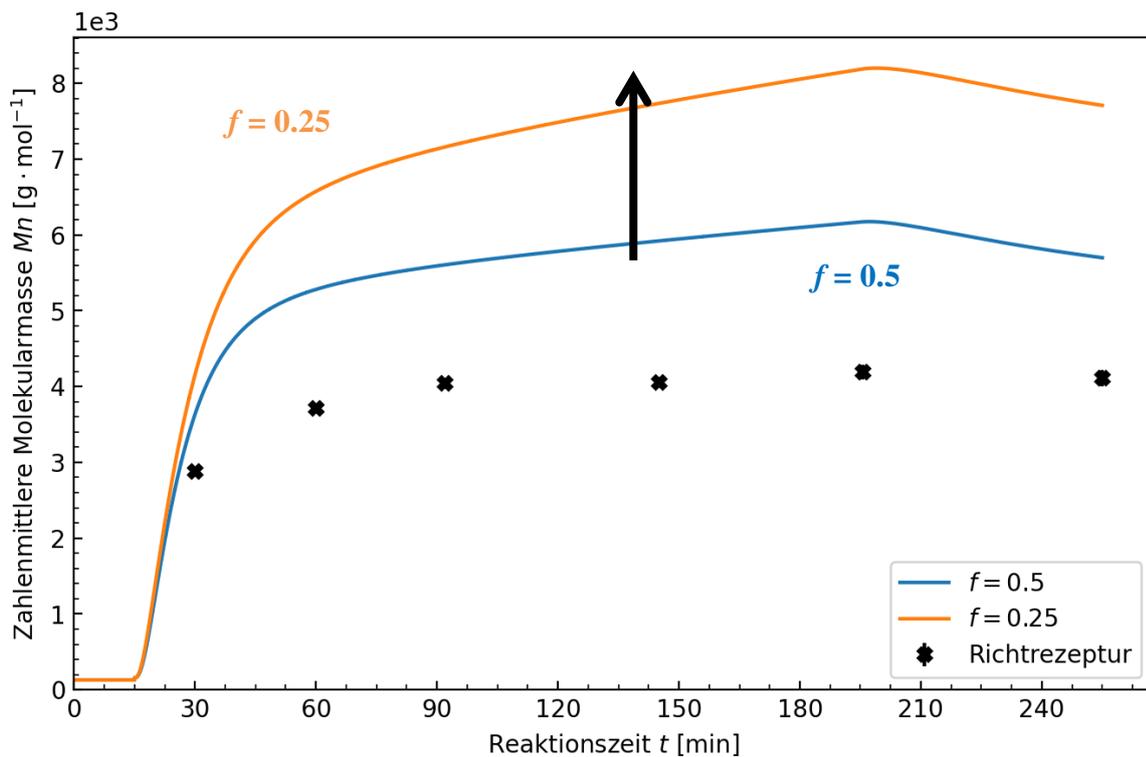


Abb. 22: Veränderung der simulierten zahlenmittleren Molekularmasse  $M_n$  durch Veränderung des  $f$ -Faktors von 0.5 auf 0.25. Die Kreuze entsprechen den experimentellen Daten der Richtrezeptur.

## Radikalübertragungsreaktion auf das Lösungsmittel

Eine in dem untersuchten Stoffsystem sehr wichtige Reaktion ist die Radikalübertragungsreaktion auf das Lösungsmittel. Das hier verwendete Lösungsmittel 2-Propanol ist ein starker Radikalüberträger und maßgeblich an der Übertragung der Radikalfunktion von der wachsenden Kette auf eine niedermolekulare Spezies beteiligt.<sup>[89]</sup> Dabei bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit theoretisch gleich. Der so genannte Kettenüberträger sorgt für einen verringerten mittleren Polymerisationsgrad und damit auch für eine niedrigere Molekularmasse.<sup>[87,107]</sup>

NANDI<sup>[89]</sup> hat Anfang der 1980er Jahre veröffentlicht, dass die Übertragungsreaktion mit einer Konstante für das jeweilige Lösungsmittel-Monomer-Paar gemäß Gl. 9 beschrieben werden kann.

$$k_{tr\_IPA} = k_p \cdot Ctr\_IPA \quad \text{Gl. 9}$$

Entsprechende Konstante von  $Ctr\_IPA = 1.41 \cdot 10^{-3}$  war für die Beschreibung der Homopolymerisation von BA gemäß KETELSEN<sup>[75]</sup> bereits nicht passend und wurde neu geschätzt. Es resultierte die Konstante  $Ctr\_IPA = 2.45 \cdot 10^{-3}$ .<sup>[75]</sup>

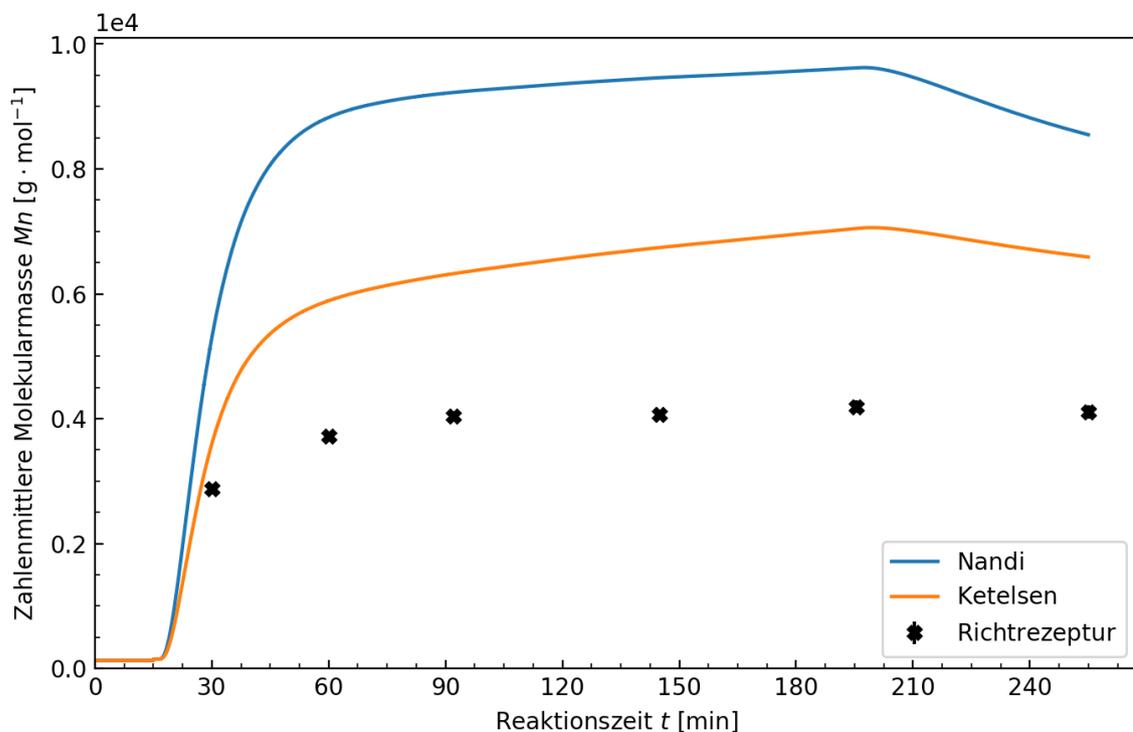


Abb. 23: Vergleich der Simulationen der Richtrezeptur der zahlenmittleren Molekularmassen  $Mn$  mit den Übertragungskonstanten  $Ctr$  von NANDI<sup>[89]</sup> (blau) und KETELSEN<sup>[75]</sup> (orange). Zusätzlich aufgetragen sind die experimentellen Datenpunkte für  $Mn$  der Richtrezeptur.

In Abb. 23 sind die Simulationen von  $M_n$  aufgetragen, die mit jeweils einer der beiden Übertragungskonstanten durchgeführt wurde. Die Simulation von  $M_w$  ist in Abb. 51 im Anhang zu finden.

Während die Simulation mit der Übertragungskonstante  $Ctr\_IPA\_Nandi$  von NANDI<sup>[89]</sup> deutlich von den experimentellen Werten abweichen und um ein Vielfaches zu hohe Molekularmassen vorhersagen, ist die Simulation mit der Übertragungskonstante  $Ctr\_IPA\_Ketelsen$  von KETELSEN<sup>[75]</sup> deutlich genauer und weicht für  $M_n$  um ca.  $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  anstatt  $8000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  im Vergleich zu den experimentell ermittelten Werten nur noch um das Doppelte ab. Auch der Verlauf nach Ende der Dosierung von bei 195 min ist mit der größeren  $Ctr\_IPA\_Ketelsen$  adäquater und fällt nicht so stark ab wie bei der Simulation mit der  $Ctr\_IPA\_Nandi$ . Diese führt zu einem gestauchten Wachstum mit einem nahezu gleichbleibenden  $M_n$  bis zum Ende der Dosierung. Die Konstante von KETELSEN wurde bei einer Reaktionstemperatur von  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  bestimmt, die Richtreaktion bei einer Reaktionstemperatur von  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Keine der beiden Konstanten in der Lage anhand der Simulation den experimentellen Polymerisationsverlauf abzubilden. Dies lässt vermuten, dass die Übertragungsreaktion auf das Lösungsmittel anders als von NANDI angenommen temperaturabhängig ist (vgl. Gl. 9).

Die Übertragungsreaktion auf das Lösungsmittel muss demnach eine andere Temperaturabhängigkeit als die Propagation und damit auch seine eigenen Arrheniusparameter aufweisen. Für eine einfache Betrachtung kann ein Parametersatz pro Reaktionstemperatur definiert und die Geschwindigkeitskonstante der Transferreaktion gemäß Gl. 9 berechnet werden. Am generellen Modellaufbau wurde nichts geändert. Bei gesetzter Reaktionstemperatur ist das die genaueste Methode unterschiedliche Rezepturen miteinander zu vergleichen. Für unterschiedliche Reaktionstemperaturen wurden die Übertragungskonstanten  $Ctr$  anhand von experimentellen Werten bei Predici geschätzt. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Übertragungskonstante und der Reaktionstemperatur. Im Intervall von  $20 \text{ K}$  kann ein annähernd linearer Verlauf erwartet werden, wenn es nach Arrhenius läuft (vgl. Abb. 52).

Wird der Logarithmus gegen die reziproke Reaktionstemperatur aufgetragen und gemäß Arrhenius ausgewertet, können die Aktivierungsenergie und der Frequenzfaktor auf diese Weise ermittelt werden.<sup>[92,106]</sup> Die so ermittelten kinetischen Parameter sind jedoch nur für Simulationen in einem engen Temperaturfenster geeignet, da für eine exakte Bestimmung ein größerer Temperaturbereich untersucht werden müsste. Die Angaben sind daher auch mit

einem Fehler in unbekannter Größe versehen. Dies lässt sich bei festgelegten Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten der Monomere für jede Übertragung gemäß Gl. 9 einzeln auf diese Weise berechnen. Allerdings besteht dann noch immer eine Abhängigkeit von  $k_p$ , wenn auch keine temperaturgebundene mehr (vgl. Tab. 8).

Tab. 8: Ermittelte Aktivierungsenergien  $E_a$  und Frequenzfaktoren  $A_0$  für die Radikalübertragungsreaktion auf das Lösungsmittel 2-Propanol berechnet gemäß Gl. 9 mit den im Modell verwendeten Parametern  $k_p$  der sekundären und tertiären Wachstumsreaktionen von *n*-Butylacrylat (BA) und 2-Ethylhexylacrylat (EHA).

Ausgangs-Parameter bei 80 °C	$E_a$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$A_0$ [L·(mol·s) <sup>-1</sup> ]
$k_{tr\_BA\_s}$	43.4	$4.90 \cdot 10^8$
$k_{tr\_BA\_t}$	54.1	$3.55 \cdot 10^7$
$k_{tr\_EHA\_s}$	41.0	$2.02 \cdot 10^8$

Damit ist gezeigt, dass die Parameter für die Radikalübertragungsreaktion auf das Lösungsmittel 2-Propanol nicht universell für die Acrylatpolymerisation anwendbar ist.

Da die Übertragungskonstante  $C_{tr}$  dimensionslos ist und sie auch keiner Geschwindigkeitskonstante entspricht, ist eine direkte Arrheniusbetrachtung von  $C_{tr}$  theoretisch nicht möglich. Die Übertragungskonstanten weisen in vorliegendem Fall eine lineare Abhängigkeit zur Temperatur auf. Es können eine *pseudo*-Aktivierungsenergie und ein *pseudo*-Frequenzfaktor bestimmt werden, die als Grundlage für eine Parameterschätzung im betrachteten Temperaturbereich fungieren.

Im Vergleich der hier erhaltenen *pseudo*-Parameter mit den im Modell eingebauten Reaktionsparametern erscheint *pseudo*- $A_0$  mit einem Wert von  $2.22 \cdot 10^1$  L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> um bis zu sechs Zehnerpotenzen kleiner als die ebenfalls in das Modell eingebauten Transferreaktionen. Hier ist das „Fehlen“ der Multiplikation mit der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante (vgl. Gl. 9) deutlich zu erkennen, wie auch der Vergleich mit den Werten aus Tab. 8 zeigt. *pseudo*- $E_a$  weist im Gegensatz dazu eine größere Übereinstimmung auf und liegt in der richtigen Größenordnung. Der Wert liegt mit 25.2 kJ·mol<sup>-1</sup> im Bereich der Aktivierungsenergie von  $k_{p\_BA\_t}$  und unter den ermittelten Werten in Tab. 8 sowie den anderen im Modell eingebauten Transferreaktionen. Dies könnte aber auch ein Hinweis darauf sein, dass es sich bei IPA um einen guten Kettenregler handelt, in der diese Art der Übertragungsreaktion bevorzugt zwischen den anderen Transferreaktionen stattfindet. Dies ist für eine erwünscht ketten-

geregelte Reaktion, in denen nur eine geringe Menge des Kettenreglers eingesetzt wird durchaus erstrebenswert.<sup>[107]</sup>

Mit diesen *pseudo*-Parametern wurde eine Parameterschätzung durchgeführt und daraus auch Parameter für die Radikalübertragung auf das Lösungsmittel  $k_{tr\_IPA}$  erhalten. Es resultierte, dass die Simulation mit Modifikation von  $k_{tr\_IPA}$  nicht in der Lage war den Polymerisationsverlauf darzustellen (vgl. Abb. 54 und Abb. 55 im Anhang). Der Verlauf von  $M_n$  und  $M_w$  ähnelt dem des Grundmodells für eine BA-Homopolymerisation (vgl. Abb. 11). Der Umsatz ist ebenfalls gestiegen und der Parameterfehler um die implementierten experimentellen Verläufe der Reaktionen bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen abzubilden, lag bei 20 %. Wie auch die Parameter in

Tab. 5 zeigen, ist die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion am tertiären Polymerradikal durch höhere Aktivierungsenergien im Vergleich zu den gleichen Reaktionen mit sekundären Polymerradikalen herabgesetzt. In vorliegendem Fall der Übertragungsreaktion auf das Lösungsmittel muss zwischen sekundärer und tertiärer Polymerreaktion unterschieden werden. Es erfolgten weitere Parameterschätzungen zur Ermittlung der Parameter  $k_{tr\_IPA\_s}$  und  $k_{tr\_IPA\_t}$ . Dafür wurde vom zuvor ermittelten  $k_{tr\_IPA}$  ausgegangen und in erster Instanz für  $k_{tr\_IPA\_t}$  eine höhere  $E_a$  gesetzt, angelehnt an die Parameter in Tab. 5.

In Tab. 9 sind die daraus erhaltenen Parameter dargestellt. Wie sich bereits oben angedeutet hat, ist die Aktivierungsenergie von  $k_{tr\_IPA\_s}$  mit  $1.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  im Vergleich zu den anderen in das Modell eingebauten Reaktionen sehr klein. Die Radikalübertragung von einem sekundären Polymerradikal auf 2-Propanol erfordert relativ wenig Energie. Diese Reaktion findet demnach bevorzugt statt, wenn beide Reaktionspartner in örtlicher Nähe zueinander sind. Dies ist besonders wünschenswert, wenn 2-Propanol in nur sehr geringen Anteilen vorliegt, weil es nicht das Lösungsmittel darstellt. In untersuchter Reaktion war es gleichzeitig das Lösungsmittel, wodurch eine größere Menge davon vorhanden war. Damit wird die zahlenmittlere Molekularmasse im Vergleich zu anderen, nicht kettenübertragenden Lösungsmitteln gedrückt, da viele neue Polymerketten ausgehend vom Lösungsmittelradikal, in dem Fall dem 2-Propanol, gebildet werden. Anstatt weniger, sehr langer Ketten, entstanden damit viele, kürzere Ketten. Dies hat ebenfalls rheologische Auswirkungen, die an dem Punkt jedoch nicht von Relevanz waren.<sup>[36]</sup>

Abb. 24 zeigt die Simulation unter Erweiterung des Modells mit den neu ermittelten Parametern der Radikalübertragung auf das Lösungsmittel.

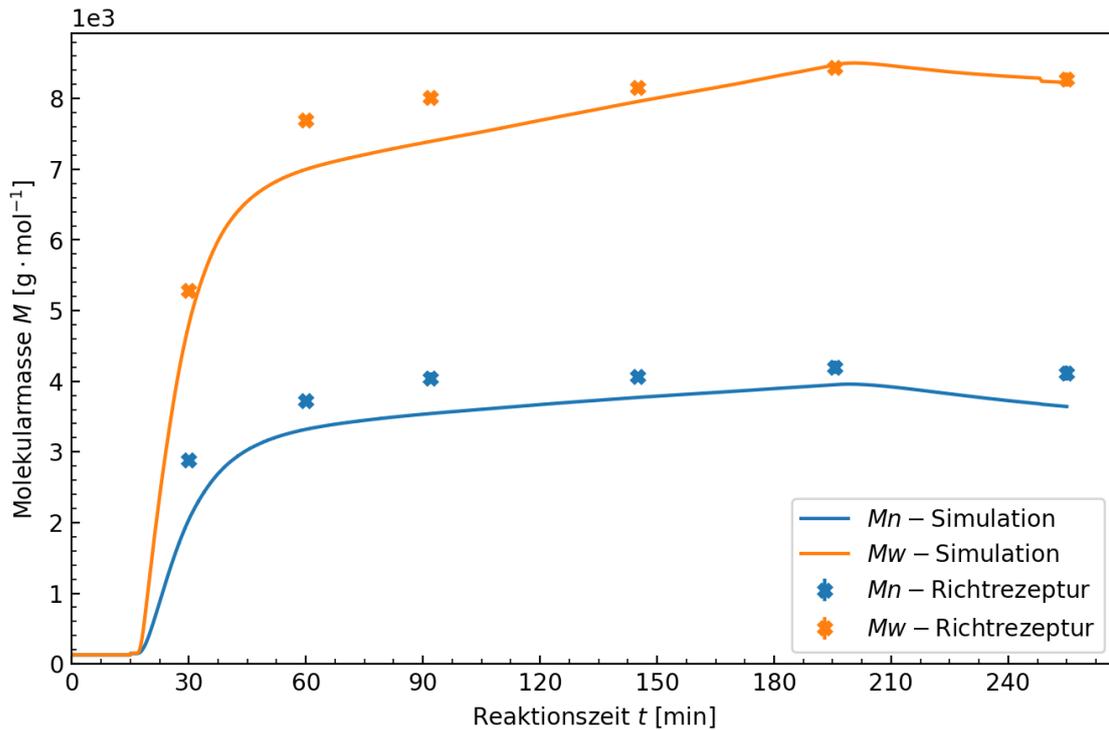


Abb. 24: Molmassenverlauf der Copolymerisation von BA und EHA unter Erweiterung des Modells mit den neu ermittelten Parametern der Radikalübertragung auf das Lösungsmittel. Die durchgezogenen Linien entsprechen der Simulation und die Punkte den experimentellen Werten der Richtrezeptur.

Tab. 9: Ermittelte Aktivierungsenergien  $E_a$  und Frequenzfaktoren  $A_0$  für die Radikalübertragungsreaktion auf das Lösungsmittel 2-Propanol ausgehend von sekundären  $k_{tr\_IPA\_s}$  und tertiären Polymerradikalen  $k_{tr\_IPA\_t}$ .

Parameter	$E_a$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$A_0$ [L·(mol·s) <sup>-1</sup> ]
$k_{tr\_IPA\_s}$	1.4	$3.36 \cdot 10^2$
$k_{tr\_IPA\_t}$	265	$1.26 \cdot 10^3$

Im Vergleich zu dem Reaktionsverlauf des simulierten Modells mit den Übertragungskonstanten aus der Literatur (vgl. Abb. 23) ist die Übereinstimmung der Simulation mit den experimentellen Daten deutlich gestiegen. Auf die Polymerzusammensetzung hat diese Reaktion keinen Einfluss und der momentane Umsatz kann ebenfalls sehr gut abgebildet werden (vgl. Abb. 56, Anhang).

An diesem Punkt der Modellierung ist das Modell schon sehr gut in der Lage die bereits experimentell durchgeführten Reaktionen nachzubilden. Es war möglich die Radikalübertragung auf das Lösungsmittel 2-Propanol von einer Berechnung<sup>[89]</sup> über eine Übertragungskonstante mit der Wachstumsgeschwindigkeit temperaturunabhängig zu ermitteln. Damit

wurde bereits eine objektivere, unabhängigere Verwendung des Modells ermöglicht. Der Umsatzverlauf und die Polymerzusammensetzung sind bereits einwandfrei abbildbar. Der simulierte Verlauf von  $M_n$  der Richtrezeptur liegt etwas unter den experimentellen Daten (vgl. Abb. 25). Allerdings ist diese kleine Abweichung in dem Fall ein Kompromiss aller in der Parameterschätzung berücksichtigten, bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführten, Polymerisationen. In Kap. 6.2.5 wird gezeigt, dass trotz der kleinen Abweichungen ein robustes, temperaturunabhängiges Modell geschaffen werden konnte und sich die experimentellen Werte von  $M_n$  sehr gut abbilden lassen. Mit dem aktuellen Modell kann bereits gearbeitet und auch schon Simulationen unbekannter Reaktionen durchgeführt werden. Es ist möglich eine vertrauenswürdige Aussagen über die simulierten Ergebnisse durchzuführen (vgl. Abb. 24).

### Intermolekulare Radikalübertragungsreaktion des Polymers

Eine der Seitenreaktionen in der Acrylatpolymerisation ist die intermolekulare Radikalübertragung eines Polymerradikals auf eine weitere Polymerkette. Daraus resultiert ein tertiäres Polymerradikal, von dem aus eine Polymerverzweigung wächst. Bisher wurde im Modell kein Unterschied dazwischen gemacht, ob es sich beim terminalen Monomer des Polymerradikals, das sein Radikal überträgt, um BA oder EHA handelt. In der Literatur ist der Parameter nur für die Teilreaktion in der BA-Homopolymerisation bekannt.<sup>[34],[75],[85]</sup>

Wie sich in der Validierung gezeigt hat, kann die BA/EHA-Copolymerisation auch bis zu einem gewissen Grad über eine Vielzahl von Reaktionsparametern, die für BA bestimmt wurden, beschrieben werden (vgl. Abb. 12, Abb. 13). Im Folgenden wurde analysiert, inwieweit eine Trennung der Geschwindigkeitsparameter für die intermolekulare Radikalübertragung des Polymers von BA und EHA Einfluss auf den Polymerisationsverlauf hat.

Dafür wurde ausgehend von der Konstante von BA eine Parameterschätzung für die zu untersuchende Reaktion vom terminalen EHA durchgeführt. Die Aktivierungsenergie ist nahezu doppelt so groß wie die von einem endständigen BA. Dies deckt sich mit den anderen bekannten EHA-Parametern, bei der die Aktivierungsenergie im Vergleich zu BA immer etwas höher ausfällt, weil EHA größer und weniger reaktiv als BA ist.

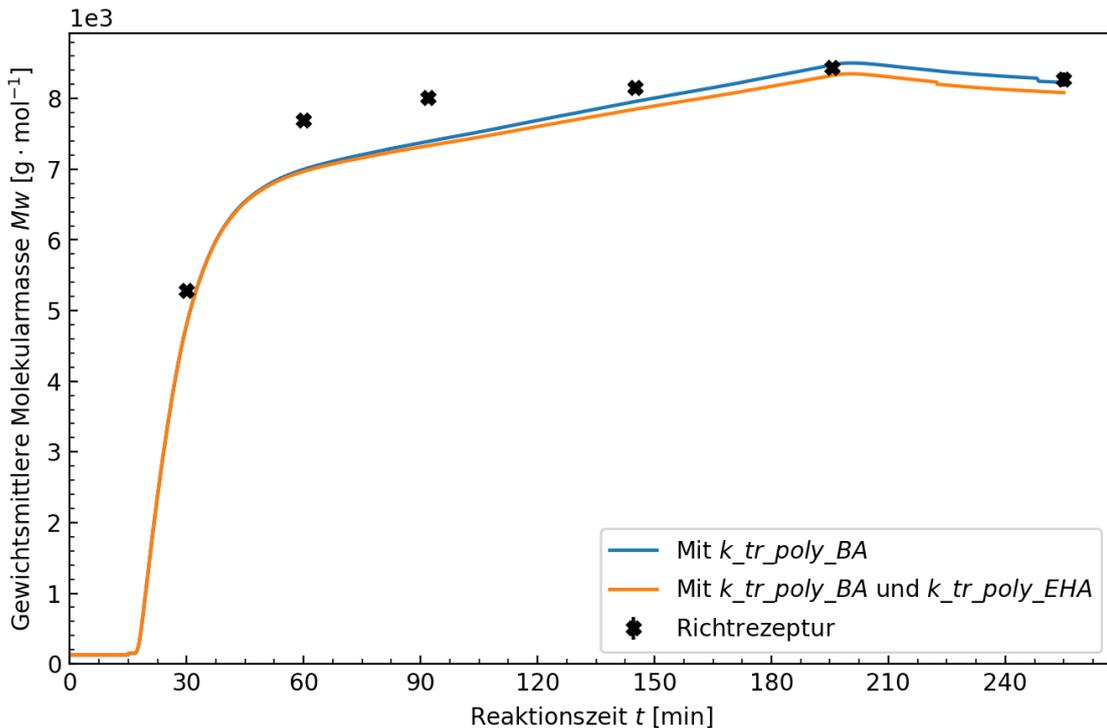


Abb. 25: Vergleich des zeitlichen Verlaufs des gewichtsmittleren Molmassenverlaufs der Simulationen der Richtrezeptur mit nur  $k_{tr\_poly\_BA}$  (blau) sowie die Kombination aus  $k_{tr\_poly\_BA}$  und dem neu geschätzten  $k_{tr\_poly\_EHA}$  (orange). Zusätzlich aufgetragen sind die experimentellen Datenpunkte für die gewichtsmittlere Molekularmasse  $M_w$  der Richtrezeptur.

Der Polymerisationsverlauf wurde durch die Anpassung von  $k_{tr\_poly\_EHA}$  kaum beeinflusst. Der Umsatz und die Zusammensetzung waren mit beiden Parametersets deckungsgleich. Der Molmassenverlauf ist für  $M_w$  ab einer Reaktionszeit von ca. 45 min etwas flacher geworden (vgl. Abb. 25). Dies gilt in einem geringeren Maße auch für  $M_n$  (vgl. Abb. 57, Anhang). Für die ersten 15 min der Dosierung (15-30 min Reaktionszeit) wächst  $M_n$  dagegen etwas schneller als zuvor. Generell war keine signifikante Änderung in der Simulation der Richtrezeptur zu beobachten. Im Mittel aller untersuchten Reaktionen konnte jedoch eine Verbesserung der Simulation des Molekularmassenverlaufs festgestellt werden. Die genauen Parameter sind in Tab. 10 dargestellt.

Tab. 10: Ermittelte Aktivierungsenergie  $E_a$  und Frequenzfaktor  $A_0$  für die intramolekulare Radikalübertragungsreaktion des Polymers  $k_{tr\_poly}$  mit *n*-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat als terminales Monomer der Polymerkette.

Parameter	$E_a$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$A_0$ [L·(mol·s) <sup>-1</sup> ]
$k_{tr\_poly\_BA}$ <sup>[75]</sup>	43.3	$3.96 \cdot 10^7$
$k_{tr\_poly\_EHA}$	81.2	$7.18 \cdot 10^4$

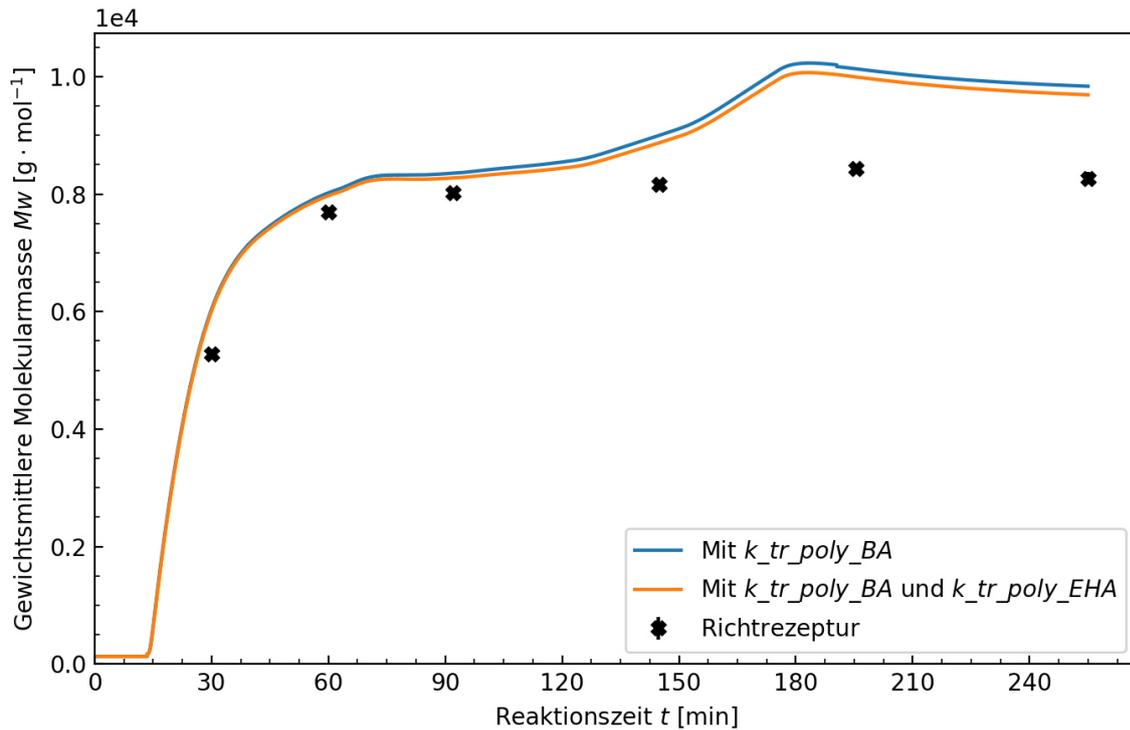


Abb. 26: Vergleich des zeitlichen Verlaufs der gewichtsmittleren Molmassenverlaufs der Simulationen einer dosierveränderten Reaktion mit  $k_{tr\_poly\_BA}$  (blau) sowie der Kombination aus  $k_{tr\_poly\_BA}$  und dem neu geschätzten  $k_{tr\_poly\_EHA}$  (orange). Zusätzlich aufgetragen sind die experimentellen Datenpunkte für die gewichtsmittlere Molekularmasse  $M_w$  der simulierten Rezeptur.

Die Reaktion ausgehend von einem endständigen EHA besitzt eine etwa doppelt so große Aktivierungsenergie wie ausgehend von BA. Die Reaktion tritt damit nur etwa halb so häufig auf. Aus diesem Grund sinkt auch die Molekularmasse leicht.

Abhängig von Einwaagen, Reaktionstemperaturen und Dosiergeschwindigkeiten und -zeiten war eine Trennung der Reaktionsgeschwindigkeitsparameter nach terminalem Monomer im Polymerradikal durchaus sinnvoll, wie in Abb. 26 anhand einer dosierveränderten Reaktion für  $M_w$  dargestellt ist. Die Darstellung des zeitlichen Verlaufs von  $M_n$  ist in Abb. 57 zu finden. Der etwas flachere Verlauf von der gewichtsmittleren Molekularmasse kam hier deutlich zu tragen und sorgte final für eine bessere Anpassung an den experimentell ermittelten Polymerisationsverlauf. Hinsichtlich auf die Simulation unbekannter, experimentell nicht durchgeführter Rezepturen kann dies durchaus von Bedeutung sein. Somit war es in diesem Teilabschnitt möglich den Polymerisationsverlauf bezogen auf die experimentellen Daten weiter zu verfeinern. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass es nicht immer möglich ist kinetische Modelle für die Simulation von Polymerisationsreaktionen nur anhand von litera-

turbekannten Parametern zu erstellen. Besonders die Einführung eines Comonomers erfordert eine tiefere Betrachtung des Polymerisationsverlaufs, wie hier dargestellt wurde.

### Fazit der Parameteranpassung

Zusammenfassend ist es gelungen das Modell durch die Schätzung von unbekanntem Geschwindigkeitsparametern zu erweitern und zu finalisieren. In Bezug auf die Initiatoreffizienz wurde mit 0.25 ein Wert gewählt, der genau in den Bereich von 0.3-0.25<sup>[22]</sup> für Peroxidinitiatoren liegt. Hier wurde besonders Wert auf eine Anpassung des Umsatzes gelegt, da Übertragungs- und Verzweigungsreaktionen diesen nur geringfügig verändern. Für die Anpassung der Molekularmasse war vor allem die Radikalübertragungsreaktion des Kettenreglers 2-Propanol (IPA) entscheidend. Bei den Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass die zuvor publizierte und auch mannigfaltig angewendete Übertragungskonstante  $C_{tr}$  nicht dazu in der Lage waren, den Polymerisationsverlauf Temperaturunabhängig zu simulieren. Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante der Übertragungsreaktion soll diese mit der Propagationskonstante  $k_p$  multipliziert werden. Damit wurde nur die Betrachtung einer Temperatur zugelassen. In dieser Arbeit konnten erfolgreich erstmalig Parameter für die Radikalübertragungsreaktion auf IPA geschätzt werden. Mit einer Aktivierungsenergie  $E_a$  von  $1.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und einem Frequenzfaktor  $A_0$  von  $3.36\cdot 10^2 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$  für die Übertragung eines sekundären Polymerradikals bzw.  $E_a$  von  $265 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $A_0$  von  $1.26\cdot 10^3 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$  bei der Reaktion mit einem tertiären Polymerradikal besteht nunmehr die Möglichkeit einer Simulation der Polymerisation unabhängig von der Wachstumskonstante. Damit wurde es möglich die Molekularmasse des Copolymers mit nur noch einer Abweichung von ca. 10 % zu simulieren.

Auch für die intermolekulare Radikalübertragungsreaktion des Polymers ausgehend von einem endständigen EHA waren zuvor keine Reaktionsparameter bekannt. Mit den in dieser Arbeit ermittelten Parameter  $E_a$  von  $81.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $A_0$  von  $7.18\cdot 10^4 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$  konnte das Modell nochmals verfeinert und die Modellierung erfolgreich abgeschlossen werden.

### **6.2.4 Sensitivitätsanalyse der kinetischen Parameter**

In diesem Kapitel soll anhand der Richtrezeptur untersucht werden, in welchem Maße die kinetischen Parameter den Reaktionsverlauf in der Simulation beeinflussen. Für die Analyse wurde das endgültige Modell verwendet. Eine Sensitivitätsanalyse hilft dabei den Einfluss der Geschwindigkeitskonstanten auf das Simulationsergebnis besser zu verstehen. Die ein-

zelenen Geschwindigkeitskonstanten wurden dafür in 0.1 Sigma-Schritten variiert. Bei Predici wurde dafür die *sigma-point*-Methode<sup>[66]</sup> gewählt. Für einen direkten Vergleich wurde von einer isothermen Polymerisation bei 80 °C ausgegangen und mit den Geschwindigkeitskonstanten gearbeitet. Die folgenden Paretodiagramme stellen die Einflussstärken der Geschwindigkeitskonstanten auf den Verlauf der zahlenmittleren Molekularmasse  $M_n$  (vgl. Abb. 27) dar. Zur einfacheren Darstellung und Übersicht wurden die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten in ihre Reaktionsgruppen zusammengefasst. Eine detaillierte Darstellung der Einflussstärke auf  $M_n$  der sekundären und tertiären Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ist im Anhang dargestellt (vgl. Anhang Kap. 10, Abb. 65).

Den mit Abstand stärksten Einfluss auf  $M_n$  hat die Radikalübertragung auf das Lösungsmittel. Genau genommen ist die einflussstärkste Konstante die Übertragung eines sekundären Polymerradikals auf das Lösungsmittel  $k_{tr\_IPA\_s}$ . Die Geschwindigkeitskonstante der Übertragung eines tertiären Polymerradikals  $k_{tr\_IPA\_t}$  zeigt den geringsten Einfluss (vgl. Abb. 65, Anhang). Dies beweist die enorme Wichtigkeit und den Einfluss von Kettenreglern auf die Molekularmasse.<sup>[29]</sup>

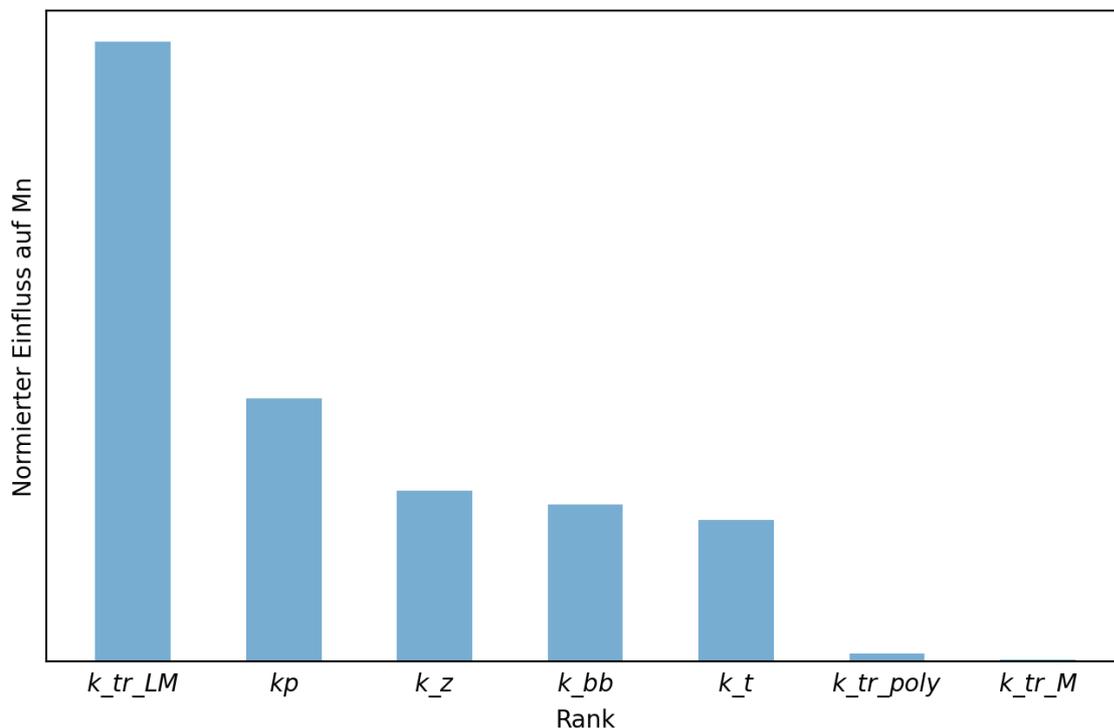


Abb. 27: Paretodiagramm der Sensitivitätsanalyse zur Bestimmung der Einflussstärke der in die einzelnen Reaktionskategorien gruppierten Geschwindigkeitskonstanten auf den Verlauf der zahlenmittleren Molekularmasse  $M_n$ .

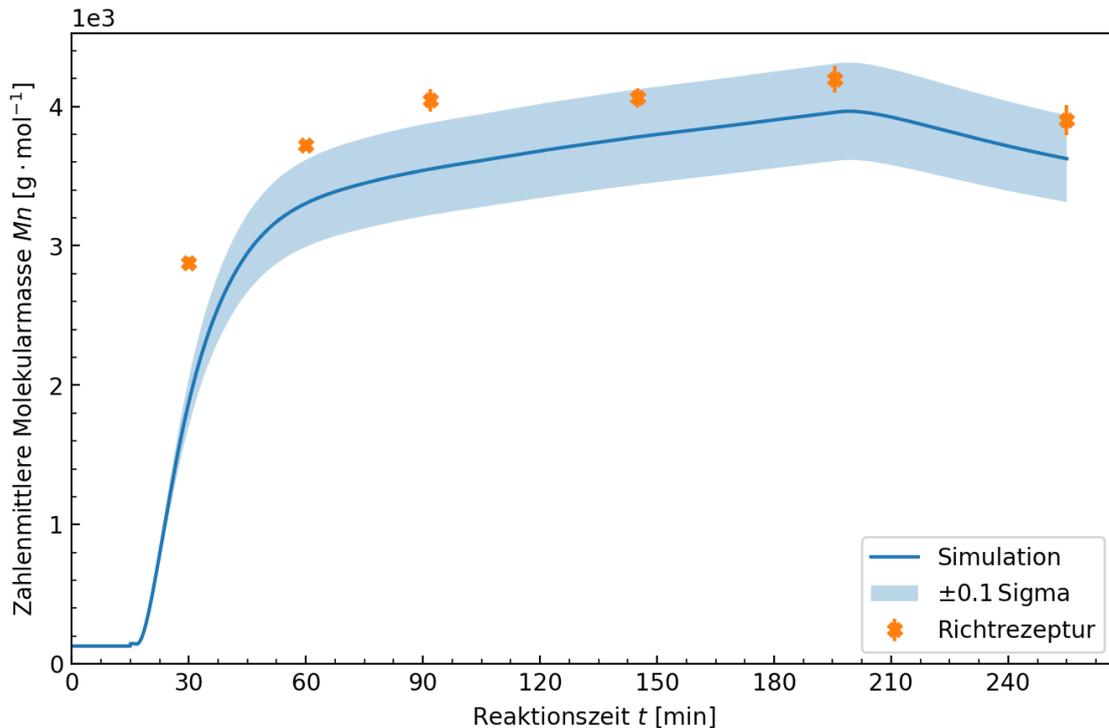


Abb. 28: Verlauf der zahlenmittleren Molekularmasse  $M_n$  abhängig von der Geschwindigkeitskonstanten der Radikalübertragung auf das Lösungsmittel 2-Propanol  $k_{tr\_IPA}$  mit einer Variierung um  $\pm 0.1$  Sigma (schraffiert) aufgetragen gegen die Reaktionszeit. Die Kreuze entsprechen den experimentellen Werten der Richtrezeptur.

Der Einfluss durch die Änderung um den Faktor 0.1 Sigma ist in Abb. 28 dargestellt und führt zu einem Unterschied von ca.  $\pm 350 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ab einer Reaktionszeit von 60 min, Diese Differenz ist in Bezug auf die experimentellen Daten der Richtrezeptur nicht groß. Diese liegen bis zu einer Reaktionszeit von 90 min noch außerhalb des schraffierten Bereichs von  $+0.1$  Sigma.

Eine größere, also schnellere Geschwindigkeitskonstante der Radikalübertragung auf das Lösungsmittel  $k_{tr\_IPA}$  führt zu einem insgesamt höheren Verlauf von  $M_n$  mit auch einem im Produkt enthaltenen höheren  $M_n$ . Die Stärke des Einflusses nimmt bis 60 min zu und verläuft anschließend parallel zum mittleren Verlauf mit der Übertragungsreaktion  $k_{tr\_IPA}$ . Die Stärke des Einflusses hängt mit der Molekularmasse zusammen. Bei langen Ketten findet mehr Radikalübertragung auf das Lösungsmittel statt, wodurch der Einfluss vergrößert ist (vgl. Abb. 29). Bei einem kleineren, also langsamer ablaufenden Übertragung auf das Lösungsmittel  $k_{tr\_IPA}$  verläuft es entsprechend entgegengesetzt. Die Betrachtung der Kurvenverläufe von Abb. 28 mag zu der Aussage verleiten, eine größere Geschwindigkeitskonstante der Übertragung auf das Lösungsmittel 2-Propamol  $k_{tr\_IPA}$  bilde die experimentellen Daten besser ab, da der Verlauf von  $k_{tr\_IPA} + 0.1$  Sigma übereinstimmender scheint

als der eigentliche von  $k_{tr\_IPA}$ . Dieser Sachverhalt ist oben bereits diskutiert. Die Parameter für die sekundäre und tertiäre  $k_{tr\_IPA}$  sind ein Kompromiss zur temperaturunabhängiger Darstellung und Erstellung eines robusten kinetischen Modells (siehe folgende Kapitel). Würde  $k_{tr\_IPA}+0.1$  Sigma für das Modell gewählt werden, wäre es nicht mehr möglich Polymerisationen anderer Rezepturen gemäß ihres Reaktionsverlaufes genau zu simulieren. Des Weiteren wurde die Richtrezeptur für diese Beobachtungen isotherm simuliert und der experimentelle nichtisotherme Temperaturverlauf nicht berücksichtigt. Der nachträgliche Einfluss der Schwankungen auf den gesamten Reaktionsverlauf ist hier nicht berücksichtigt und das Modell bildet die experimentellen Daten mit einem größeren Fehler ab als in den vorigen sowie folgenden Kapiteln.

Der wirkungsreichste Parameter des Übertragung vom sekundären Polymerradikal auf das Lösungsmittel 2-Propanol  $k_{tr\_IPA\_s}$  sowie auch der einflusschwächste tertiäre Gegenspieler sind beide in dieser Arbeit geschätzte Parameter. Der Unterschied von ca.  $350 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  für  $k_{tr\_IPA}+0.1$  Sigma führt zu einer Abweichung von 10 % der Molekularmasse des simulierten Produktes zu der Simulation mit  $k_{tr\_IPA}$ . Es ist zu betonen, dass die Schätzung dieser zuvor unbekannt Parameter ebenfalls Simulationsfehler der Literaturkonstanten glättet und darum auch so maßgebend auf die Reaktion wirkt. Ein Vergleich ist darum nicht möglich.

Die zeitliche Änderung bezogen auf das Sigma des Mittelwertes für die drei einflussstärksten Reaktionsgruppen ist in Abb. 29 dargestellt. Diese Auftragung zeigt die Abweichung von der Simulation der zahlenmittleren Molekularmasse als Gerade an. Zum Vergleich: in Abb. 28 ist das Sigma des Mittelwertes als schraffierter Bereich dargestellt.

Die Einflussstärke der Radikalübertragung auf das Lösungsmittel zeigt bis 60 min einen raschen Anstieg zum Dosierbeginn, was auch den Reaktionsbeginn der Polymerisation darstellt. Der Einfluss ist wie oben beschrieben verknüpft mit Dies gilt ebenfalls für die die Propagation  $k_p$  sowie leicht verzögert für den Initiatorzerfall  $k_z$ .

Mit fortschreitendem Reaktionsverlauf verbleibt der Einfluss bis zum Ende der Dosierzeit auf einem nahezu konstanten Niveau. Für  $k_{tr\_IPA}$  kann ein leichter Anstieg, für  $k_p$  ein konstanter Verlauf und für  $k_z$  eine leichte Abnahme verzeichnet werden. Dieser Verlauf ist auf die konstante Dosierung und damit gleichbleibende Zufuhr der Reaktanden zurückzuführen.

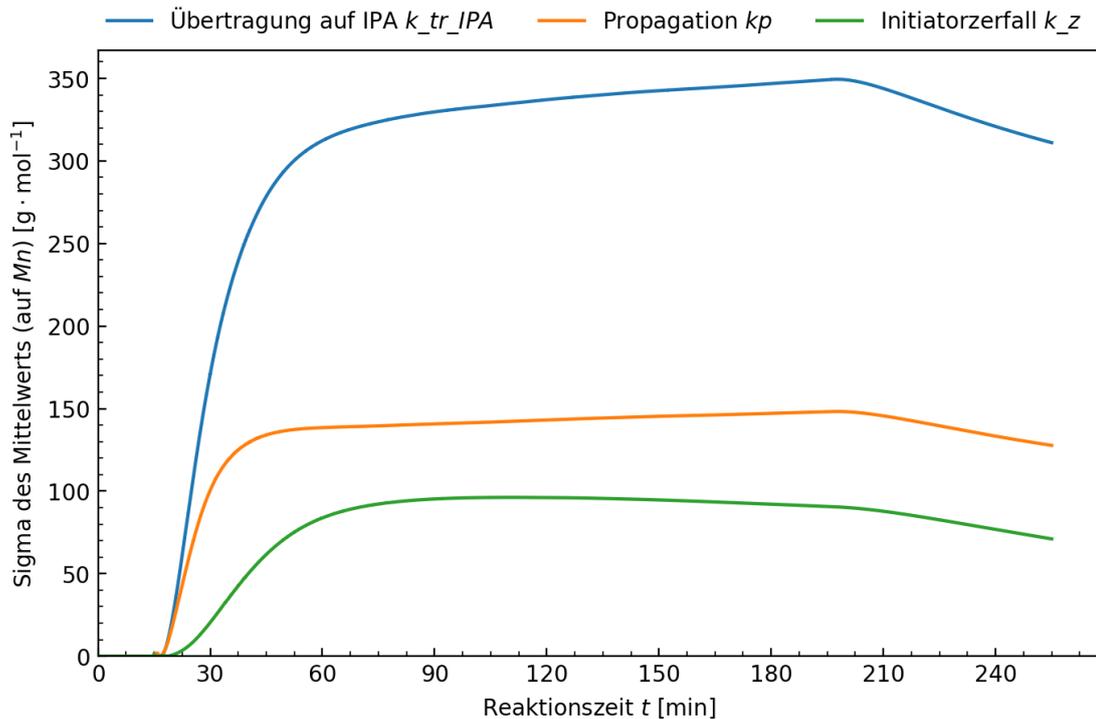


Abb. 29: Sigma des Mittelwertes für die drei einflussstärksten Reaktionsgruppen bezogen auf die zahlenmittlere Molekularmasse  $M_n$  aufgetragen gegen die Reaktionszeit. Dies sind die Radikalübertragung auf das Lösungsmittel  $k_{tr\_IPA}$  (blau, oben), die Propagation  $k_p$  (orange, mittig) sowie der Initiatorzerfall  $k_z$  (grün, unten).

Den geringsten Einfluss auf  $M_n$  hat die Übertragung des Polymerradikals auf das Monomer  $k_{tr\_M}$ . Der Einfluss der Änderung dieser um den Faktor  $\pm 0.1$  Sigma ist deckungsgleich (vgl. Abb. 59, Anhang). Die Radikalübertragung auf das Monomer hat keinen Einfluss auf  $M_n$  und damit der zahlenmittleren Größe des Polymers. Diese Teilreaktion trägt damit in vorliegender Reaktion in keinem Maße zur Kontrolle der Polymergröße als Kettenregler bei.

### 6.2.5 Molmassenveränderung bei Temperaturschwankungen

Einen weiteren Einfluss auf die Molmassenverteilung haben neben dem des Dosierprofils bzw. der Dosierzeit auch die Temperatur bzw. Temperaturschwankungen innerhalb der Polymerisationsreaktion.

Besonders deutlich zu erkennen ist dieser Effekt in der im Folgenden gezeigten Reaktion. Hier wurden die Monomere und ein Initiator/Lösungsmittelgemisch getrennt voneinander in jeweiligen Dosierprofilen in den Reaktor gefördert. In Abb. 60 sind neben den experimentellen Datenpunkten auch die Simulation der durchgeführten Reaktion mit einer idealen, konstanten und der tatsächlichen Reaktionstemperatur aufgetragen. Die Simulation bildet einen deutlichen Unterschied zwischen dem erwarteten (orange, gestrichelt) und „tatsächlichen“

Molmassenverlauf (blau) im Bereich von 15-60 min ab. Dieser beträgt ca.  $1500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  für die momentane gewichtsmittlere Molekularmasse  $M_w$ . Gleichzeitig ist ein deutlicher Temperaturhub aufgetreten. Das Kettenwachstum wird durch den Temperaturhub beschleunigt. Bei erhöhter Temperatur zerfällt der Initiator vermehrt und es kommt zur vermehrten Ausbildung von Polymerketten.<sup>[92]</sup>

Bei einer Reaktionszeit von 15-45 min, was gleichzusetzen ist mit den ersten 30 min der Dosierung, wurde laut Rezeptur bereits 80 % des zu dosierenden Initiators dem Reaktionsgemisch zugeführt. Die Kettenbildung wurde eingeleitet und die Reaktion gestartet. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation stieg proportional zur Wurzel der Initiatorkonzentration (vgl. Gl. 10).<sup>[106]</sup>

$$v_w = k_w \cdot \sqrt{2f \cdot \frac{k_z}{k_t}} \cdot c_M \cdot \sqrt{c_{Ini}} \quad \text{Gl. 10}$$

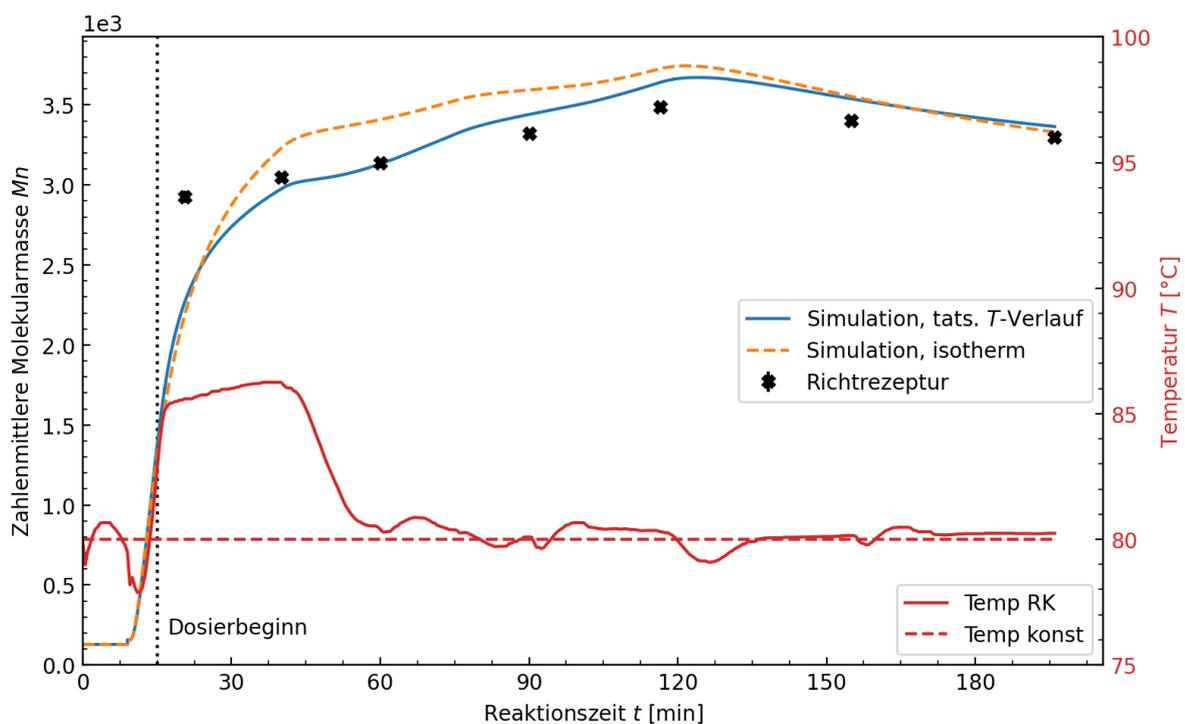


Abb. 30: Darstellung der zahlenmittleren Molekularmassenverlaufs bei isothermer (orange, gestrichelt) und tatsächlicher Reaktionstemperatur (blau) auf der Primärachse. Mit aufgetragen sind die experimentellen Daten (Kreuze). Auf der Sekundärachse sind das isotherme (rot, gestrichelt) und tatsächliche Temperaturprofil (rot, durchgezogen) der durchgeführten Reaktion aufgetragen.

Im vorliegenden Fall resultierte ein Temperaturhub, durch den auch der momentane Umsatz rapide anstieg (vgl. Abb. 62, Anhang). Nach 60 min ist die Reaktionstemperatur wieder auf

die Solltemperatur 80 °C herabgefallen und blieb anschließend konstant. Die momentane Molekularmasse stieg wieder und das Kettenwachstum war gegenüber des Kettenstarts begünstigt (vgl. Abb. 30, Abb. 60).

Die Simulationen des Polymerprodukts am Ende der isothermen Reaktion weist im Gegensatz zur Simulation mit der tatsächlichen Temperatur eine geringe Erhöhung auf. Die Abweichung liegt für  $M_w$  bei ca.  $300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  und für  $M_n$  bei  $100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Der Unterschied ist darum auf den Zeitraum des Temperaturhubes zurückzuführen.

Für Simulationen von nicht experimentell durchgeführten Rezepturen wird in der Simulation ein ideal isothermes Temperaturprofil angenommen. Werden Reaktionen im Laborreaktor und nicht im temperaturregulierenden Kalorimeter durchgeführt, kann nicht vorhergesagt werden, wie stark sich ein potentieller Temperaturhub auf die Reaktion auswirken wird. Wie auch in vorliegendem Fall durchgeführt, ist es möglich die Manteltemperatur in geringem Maße präventiv abkühlen zu lassen um einen Temperaturhub zu minimieren und ein Durchgehen der Reaktion zu vermeiden. Dies erfolgt jedoch im geringen Maße und war nicht ausreichend um einen isothermen Temperaturverlauf zu erreichen. Das simulierte Reaktionsprodukt ist im Hinblick auf die finale Molekularmasse jedoch unwesentlich davon beeinflusst, ob zu Beginn der Reaktion ein Temperaturhub stattfand. Abweichungen sind im rheologischen Verhalten der Produkte zueinander zu erwarten, da das Wachstum nicht uniform ist. Dieses war hier jedoch zunächst nicht von Relevanz.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das hier etablierte kinetische Modell dazu in der Lage ist einen Unterschied im Reaktionsverlauf mit idealer und tatsächlicher Temperatur zu simulieren. Eine tatsächlich aufgetretene, aufgezeichnete Abweichung der Reaktionstemperatur kann deutlich im Molmassenverlauf abgebildet werden. Der Unterschied zum erwarteten Wert bei konstanter Reaktionstemperatur wird sehr widergegeben. Das Modell ist bestens dazu geeignet um damit Rezeptur- und Dosieroptimierungen durchzuführen, wie im Folgenden gezeigt wird.

### **6.2.6 Aufbau des modifizierten kinetischen Modells**

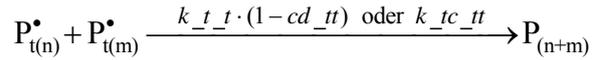
Nach der Evaluierung der Geschwindigkeitsparameter sowie der Schätzung unbekannter Parameter wurde ein finales, robustes Modell erhalten. Mit diesem Modell lassen sich im folgenden Kapitel Reaktionsoptimierungen auf Basis des erstellten kinetischen Modells

durchführen. Die verwendeten Reaktionen und Parameter sind in Tab. 11 und Tab. 12 zusammengefasst.

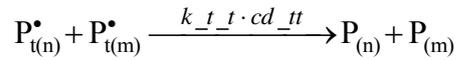
Tab. 11: In das Modell eingebaute Reaktionsschritte der radikalischen Polymerisation von *n*-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Reaktionsschritt	Reaktionsgleichung
Initiatorzerfall	$I \xrightarrow{k_z} 2f R^\bullet$
Ketteninitiierung	$R^\bullet + M \xrightarrow{kp_s} P_{s(1)}^\bullet$
Kettenwachstum (sekundär)	$P_{s(n)}^\bullet + M \xrightarrow{kp_s} P_{s(n+1)}^\bullet$
Kettenwachstum (tertiär)	$P_{t(n)}^\bullet + M \xrightarrow{kp_t} P_{s(n+1)}^\bullet$
Oligomerwachstum	$P_{s(n)}^\bullet + U_{(r)} \xrightarrow{k_{macro}} P_{s(n+r)}^\bullet$
<i>Backbiting</i>	$P_{s(n)}^\bullet \xrightarrow{k_{bb}} P_{t(n)}^\bullet$
Radikalübertragung auf Monomer (sekundär)	$P_{s(n)}^\bullet + M \xrightarrow{k_{tr_s}} P_{(n)} + P_{s(1)}^\bullet$
Radikalübertragung auf Monomer (tertiär)	$P_{t(n)}^\bullet + M \xrightarrow{k_{tr_t}} P_{(n)} + P_{s(1)}^\bullet$
Radikalübertragung auf Lösungsmittel (sekundär)	$P_{s(n)}^\bullet + LM \xrightarrow{k_{tr_{LM_s}}} P_{(n)} + P_{s(1)}^\bullet$
Radikalübertragung auf Lösungsmittel (tertiär)	$P_{s(n)}^\bullet + LM \xrightarrow{k_{tr_{LM_t}}} P_{(n)} + P_{s(1)}^\bullet$
Radikalübertragung auf Polymer	$P_{s(n)}^\bullet + P_{(m)} \xrightarrow{k_{tr_{poly}}} P_{(n)} + P_{t(m)}^\bullet$
<i>β-Scission</i>	$P_{t(n)}^\bullet \xrightarrow{k_{beta}} U_{(r)} + P_{s(n-r)}^\bullet$
Kettenabbruch Kombination (sekundär+sekundär)	$P_{s(n)}^\bullet + P_{s(m)}^\bullet \xrightarrow{k_{t_s} \cdot (1 - cd_{ss}) \text{ oder } k_{tc_{ss}}} P_{(n+m)}$
Kettenabbruch Disproportionierung (sekundär+sekundär)	$P_{s(n)}^\bullet + P_{s(m)}^\bullet \xrightarrow{k_{t_s} \cdot cd_{ss}} P_{(n)} + P_{(m)}$
Kettenabbruch Kombination (sekundär+tertiär)	$P_{s(n)}^\bullet + P_{t(m)}^\bullet \xrightarrow{k_{t_s} \cdot (1 - cd_{st}) \text{ oder } k_{tc_{st}}} P_{(n+m)}$
Kettenabbruch Disproportionierung (sekundär+tertiär)	$P_{s(n)}^\bullet + P_{t(m)}^\bullet \xrightarrow{k_{t_s} \cdot cd_{st}} P_{(n)} + P_{(m)}$

Kettenabbruch Kombination  
(tertiär+tertiär)



Kettenabbruch Disproportionierung  
(tertiär+tertiär)



Tab. 12: Arrhenius-Parameter und Konstanten des finalen Modellaufbaus.

Konstante	$A_0$ [L/(mol·s) <sup>-1</sup> ] oder Wert	$E_A$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	Quelle
$k_z$	$6.30 \cdot 10^{11}$	105	[77]
$kp_{BA_s}$	$2.21 \cdot 10^7$	17.9	[24]
$kp_{BA_t}$	$1.6 \cdot 10^6$	28.9	[79]
$kp_{EHA_s}$	$9.1 \cdot 10^6$	15.8	[69]
$k_{macro}$	$0.5 \cdot kp$		[85]
$k_{bb_{BA}}$	$3.2 \cdot 10^{10}$	52.3	[86]
$k_{bb_{EHA}}$	$4.4 \cdot 10^8$	35.9	[87]
$k_{tr_{BA_s}}$	$2.9 \cdot 10^5$	32.6	[88]
$k_{tr_{BA_t}}$	$2.0 \cdot 10^5$	46.1	[88]
$k_{tr_{IPA}}$	$Ctr_{IPA} \cdot kp$		[89]
$Ctr_{IPA_{75}}$	$3.99 \cdot 10^{-3}$		Diese Arbeit
$Ctr_{IPA_{80}}$	$4.11 \cdot 10^{-3}$		Diese Arbeit
$Ctr_{IPA_{85}}$	$4.60 \cdot 10^{-3}$		Diese Arbeit
$k_{tr_{IPA_s}}$	$3.36 \cdot 10^2$	1.4	Diese Arbeit
$k_{tr_{IPA_t}}$	$1.26 \cdot 10^3$	265	Diese Arbeit
$k_{tr_{poly_{BA}}}$	$3.96 \cdot 10^7$	43.3	[75]
$k_{tr_{poly_{EHA}}}$	$7.18 \cdot 10^4$	81.2	Diese Arbeit
$k_{beta}$	$1.47 \cdot 10^9$	55.4	[86]
$k_{t_{BA_s}}$	$1.3 \cdot 10^{10}$	8.4	[44]
$k_{t_{BA_t}}$	$5.3 \cdot 10^9$	19.6	[85]
$cd_{ss}$	0.1		[85]
$cd_{st}$	0.7		[85]
$cd_{tt}$	0.9		[85]
$r_{BA}$	$0.59 \pm 0.11$		Diese Arbeit
$r_{EHA}$	$1.19 \pm 0.18$		Diese Arbeit
$f$	0.25		Diese Arbeit

## 6.3 Prozessoptimierungen mittels Simulation

### 6.3.1 Verkürzung der kontinuierlichen Dosierweise

In den vorigen Kapiteln wurde gezeigt, wie ein robustes, kinetisches Modell zur Simulation der Reaktionskinetik der ablaufenden Polymerisation erstellt und validiert wird. Im Folgenden wird anhand dieses kinetischen Modells das Verhalten einer verkürzten kontinuierlichen Dosierweise diskutiert.

Soll die Reaktionszeit anhand der Dosierung verkürzt werden, ist der erste Lösungsansatz mit einer höheren Dosierrate in kürzerer Zeit die gleiche Menge Reagenz zu dosieren. Eine um 50 % verkürzte Dosierweise bei gleichbleibender Dosiermenge generiert ein abweichendes Produkt. In Abb. 31 sind sowohl die experimentellen Datenpunkte als auch die simulierten zahlenmittleren Molekularmassen  $M_n$  der beiden Versuche abgebildet.

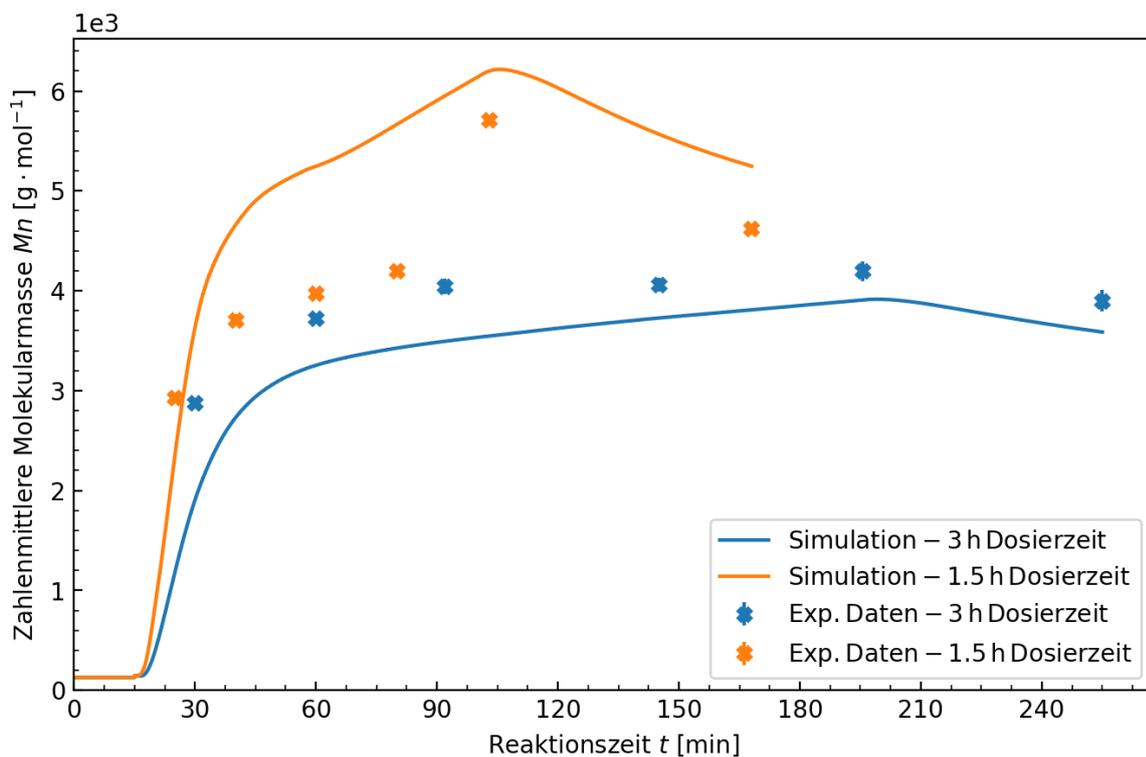


Abb. 31: Vergleich der Verläufe der zahlenmittleren Molekularmasse  $M_n$  bei einer kontinuierlichen Dosierung der gleichen Reaktandenmenge innerhalb von 3 h (blau) und 1.5 h (orange); simulierte und experimentelle Daten in entsprechenden Farben.

Eine halbierte Dosierzeit von 1.5 h führt zu einem geringen Anstieg der zahlenmittleren Molekularmasse  $M_n$  von ca.  $1000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  im Polymer. Die Änderung der gewichtsmittleren Molekularmasse  $M_w$  liegt höher, bei über  $2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . In Tab. 13 sind die genauen Molekularmassen der verglichenen Reaktionen für das Produkt aufgezeigt. Die Simulationen der

durchgeführten Experimente zeigen den gleichen Trend auf. Das Wachstum von  $M_w$  bei einer halbierten Dosierzeit wird im Gegensatz zur Simulation der Richtrezeptur etwas überschätzt (vgl. Abb. 61, Anhang).

Tab. 13: Vergleich der zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molekularmassen bei Dosierzeiten von 1.5 h und 3 h.

Dosierzeit [h]	$M_n$ [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$M_w$ [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
1.5	4620	10460
3	3900	8270

In beiden betrachteten Reaktionen wird am Reaktionsende ein vollständiger Umsatz erhalten. Die längere Dosierzeit ist somit ausschließlich gewählt um die gewünschten Produkteigenschaften zu erhalten. Die Simulationen bilden den Umsatzverlauf der experimentellen Daten für beide Dosierzeiten sehr gut ab.

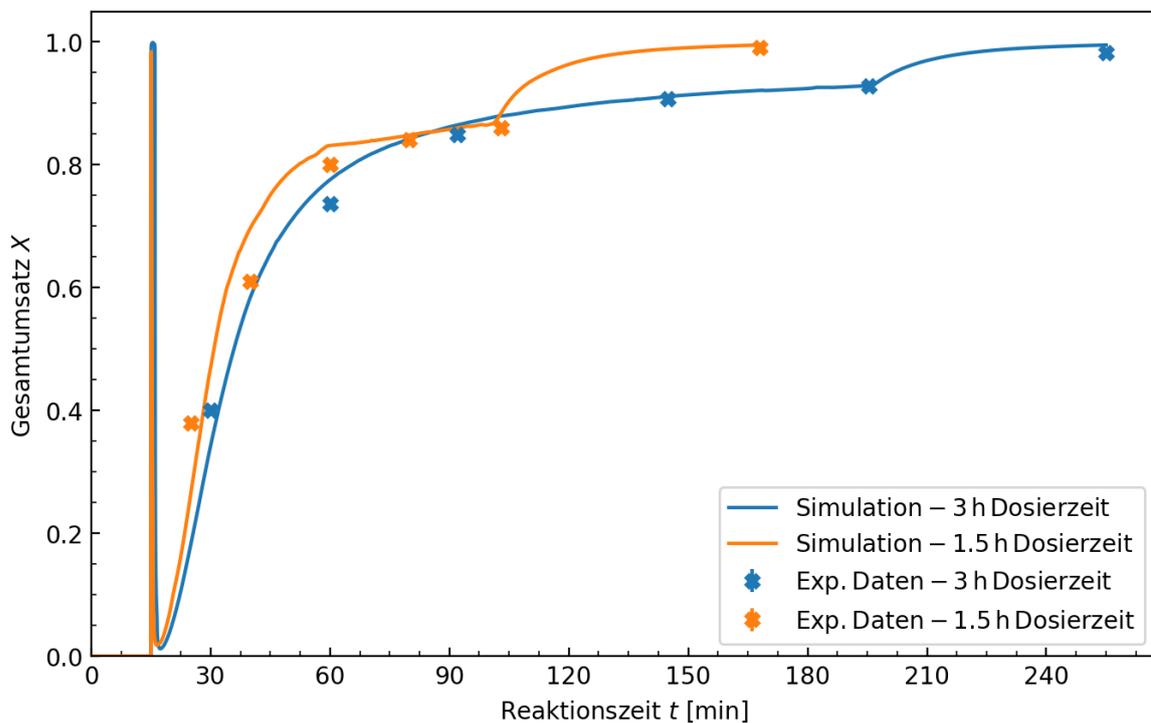


Abb. 32: Vergleich des Umsatzes bei einer Dosierung der gleichen Reaktionsmasse innerhalb von 3 h und 1.5 h; simulierte und experimentelle Daten.

Es hat sich herausgestellt, dass eine verkürzte Dosierung der falsche Lösungsansatz ist um eine Reaktionszeitverkürzung unter Beibehaltung ähnlicher Produkteigenschaften zu gewährleisten. Der Umsatz und die Produktzusammensetzung bleiben unverändert, da die kontinuierliche Dosierart nicht modifiziert wurde. Der starke Anstieg der Molekularmasse

liegt jedoch außerhalb des akzeptablen Rahmens. Als weitere Möglichkeit zur Reaktionsverkürzung wird die Art der Dosierung untersucht. Weiterhin hat wie oben gezeigt auch die Initiator Komponente einen Einfluss auf die Molekularmasse und wird variiert.

### 6.3.2 Prozessoptimierung auf Basis des kinetischen Modells

Innerhalb des Programms Predici11® ist ein Optimierungstool vorhanden, welches kleine Reaktionsoptimierungen in Bezug auf anfängliche Einwaagen und Dosierveränderungen berechnen kann. So kann zum Beispiel ein bestimmtes zu erreichendes Umsatzziel oder eine Beschränkung der finalen Molekularmasse festgesetzt werden. Es kann freigestellt werden, dass die Dosierung an bestimmten Punkten variiert werden darf, um den festgesetzten Zielen möglichst nah zu kommen. Diese Veränderungen sind allerdings nur sehr klein und führen keineswegs zu einem brauchbaren Ergebnis in Bezug auf alle Parameter, die angepasst werden sollen. Wie oben bereits aufgezeigt ist bei verkürzter kontinuierlicher Dosierung die Molekularmasse gestiegen. Eines der betrachteten Möglichkeiten zur Optimierung war damit die Veränderung in eine Stufendosierung. Die Aufgabe war damit zu ermitteln, wie viele Stufen benötigt werden und in welchem Zeitraum eine erhöhte Dosierrate sinnvoll ist. Weiterhin ist in dieser Arbeit wiederholt über den Einfluss des Initiators auf die mittlere Molekularmasse bzw. Kettenlänge diskutiert worden. Damit ist der Initiatoranteil eine weitere Beeinflussungsmöglichkeit des Polymerproduktes. In Bezug auf diese Überlegungen wurde mithilfe des Optimierungstools von Predici® die Anzahl bzw. der Wert dieser Stellschrauben in Wiederholungssimulationen ermittelt.

Die Dosierung erfolgte kontinuierlich als Gemisch aus Monomeren und Initiator in ein vorgelegtes Lösungsmittel/Initiator-Gemisch. Zusammengefasst sind die Zeiten der einzelnen Schritte der Richtrezeptur sowie die für eine Rezepturoptimierung einzuhaltenden Ziele in Tab. 14 dargestellt. Im Folgenden unterschiedliche Versuche unternommen eine Dosieroptimierung durchzuführen um die finale Reaktionszeit zu verkürzen. Das Ziel der Polymerisation war angelehnt an die experimentellen Ergebnisse der Richtrezeptur, vorrangig eine zahlenmittlere Molekularmasse  $M_n$  von ca.  $4000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  und ein PDI von etwa 2. Die Reaktionszeit der Richtrezeptur beträgt 4 h, diese Zeit galt es möglichst weit zu unterschreiten.

Tab. 14: Übersicht der Reaktionszeiten aus der Richtrezeptur sowie die für eine Rezepturoptimierung einzuhaltenden Ziele.

	Rezepturwert	Ziel
<b><i>M<sub>n</sub></i></b>		~4000 g·mol <sup>-1</sup>
<b>PDI</b>		~2
<b>Viskosität</b>	20.9±0.2 Pa·s	~20-21 Pa·s
<b>Initiationszeit</b>	15 min	
<b>Dosierzeit</b>	180 min	
<b>Nachreagierzeit</b>	60 min	
<b>Gesamtreaktionszeit</b>	255 min	<255 min

### 6.3.3 Dosierveränderung des zu dosierenden Reaktionsgemisches

In der anfänglichen Betrachtung wurde an den Einwaagen der Richtrezeptur nichts verändert und Monomere sowie Initiator weiterhin als Gemisch dosiert. Dadurch war es möglich die Rezeptur weitestgehend beizubehalten. Die Veränderung bestand darin, dass mithilfe der Anpassung von einer kontinuierlichen in eine stufenweise Durchführung an Reaktionszeit eingespart werden konnte. Letztendlich wurden vier Stufen gewählt, da so mehr Freiheitsgrade in die Dosierung implementiert werden konnten und die größte Zeiteinsparung gegenüber weniger Stufen gewonnen werden konnte. Die Dosierveränderung im Vergleich zur Richtrezeptur ist in Abb. 33 dargestellt. Die Veränderung in den ersten drei Stufen ist eher gering, sie pendelt zwischen der Dosierrate der Richtrezeptur. Am Ende der Dosierzeit wurde in der letzten Stufe für ca. 30 min der verbliebene zu dosierende Anteil in einer im Vergleich hohen Rate von 6.28 g·min<sup>-1</sup> gefördert. Der plötzliche hohe Anstieg der Dosierrate spiegelt sich auch im Molmassenverlauf, insbesondere der gewichtsmittleren Molekularmasse  $M_w$  wider (vgl. Abb. 34). Das Ende der ersten und der Beginn der zweiten Dosierstufe hat Auswirkungen auf den Umsatzverlauf (vgl. Abb. 63, Anhang). Am Reaktionsende war ein vollständiger Umsatz zu verzeichnen. Die Monomerakkumulation im Reaktor wies ebenfalls einen Abfall bzw. Steigungen bei Änderung der Dosierrate an den Stufen auf (vgl. Abb. 64, Anhang).

Die Simulation des Molmassenverlaufs war sehr gut dazu in der Lage die experimentellen Messpunkte der optimierten Reaktion nachzubilden (vgl. Abb. 34). Die zahlenmittlere Molekularmasse  $M_n$  wich mit einem Wert von 4520 g·mol<sup>-1</sup> vom Richtwert ab, was einem Fehler von 11 % entspricht.

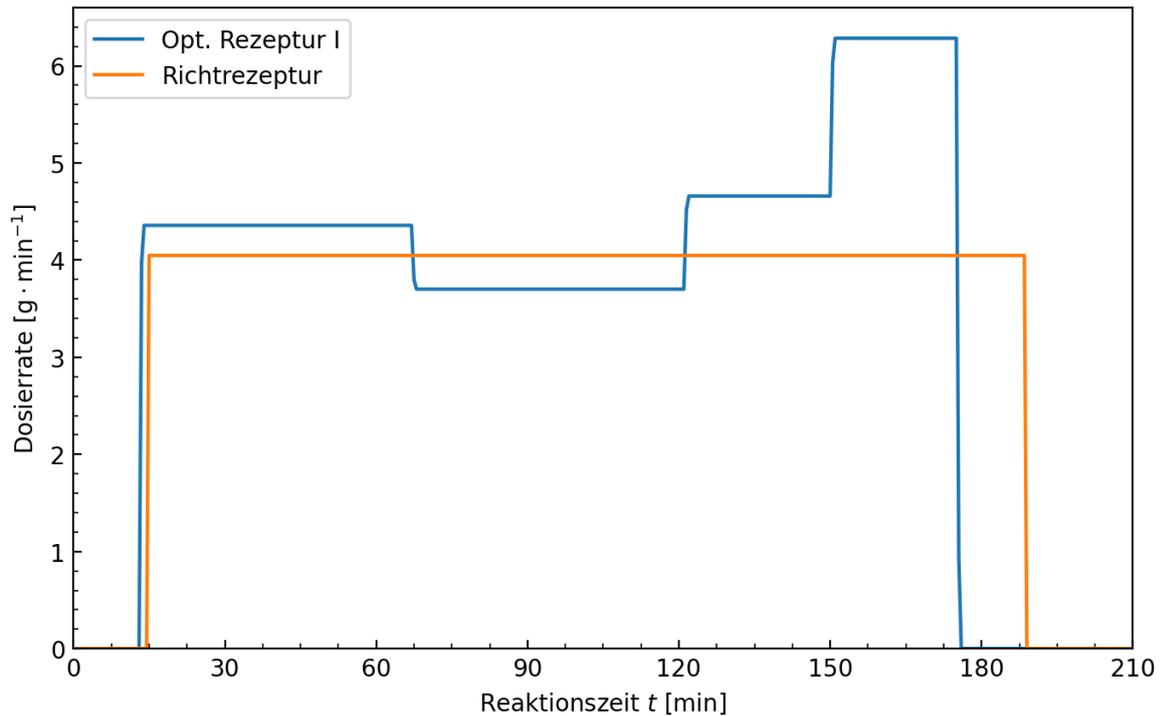


Abb. 33: Tatsächliche Dosierung der experimentell durchgeführten optimierten Rezeptur I im Vergleich zur idealen kontinuierlichen Dosierung gemäß Richtrezeptur.

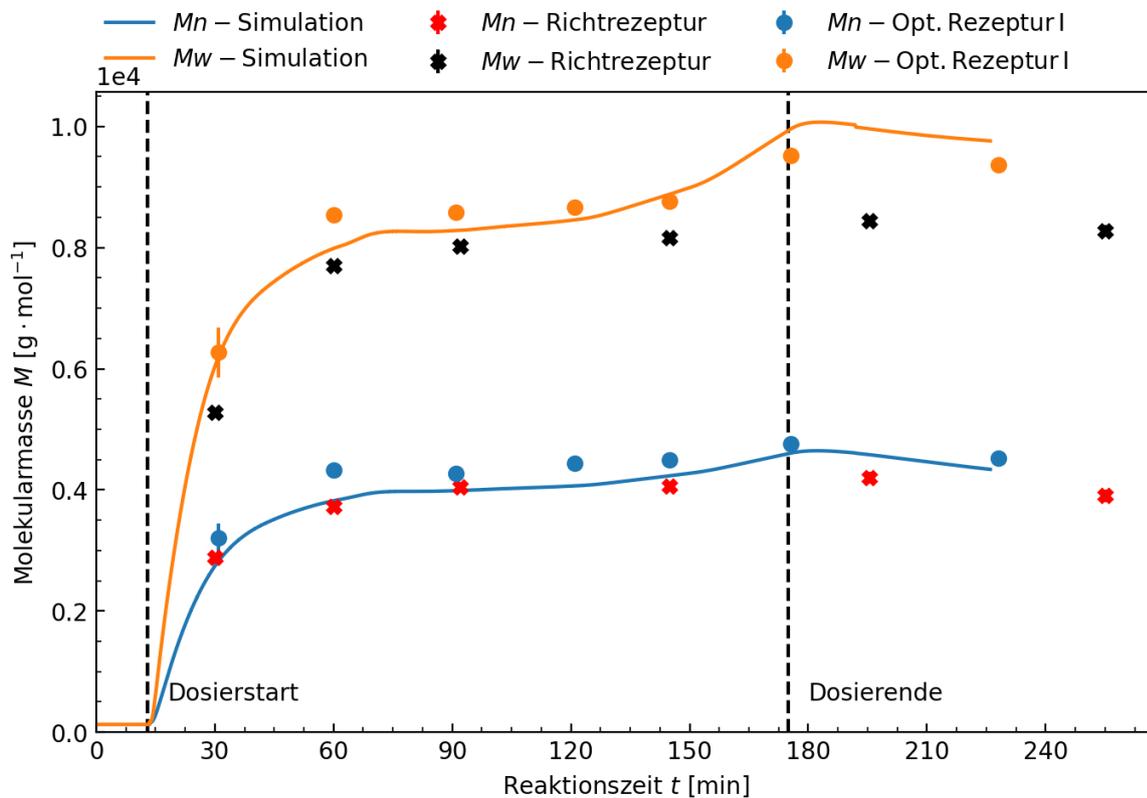


Abb. 34: Simulierter Verlauf der zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molekularmassen  $M_n$  und  $M_w$  der optimierten Rezeptur I. Zum Vergleich ebenfalls dargestellt sind die experimentellen Daten des Experiments zur optimierten Rezeptur I sowie die der Richtrezeptur.

Der PDI lag bei 2.07, wodurch die gewichtsmittlere Molekularmasse  $M_w$  mit  $9360 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ebenfalls etwas zu hoch war. Die Dispersität des Produktes ist gleichbleibend. Diese Abweichungen sind allerdings gering und mit einer gekoppelten Zeitreduktion annehmbar. Das Produkt entspricht einem ähnlichen wie das der Richtrezeptur, das Ziel wurde erreicht.

Die Dosieroptimierung der optimierten Rezeptur I hatte ebenfalls Auswirkungen auf die Reaktionszeit. Eine Initiationszeit von 15 min vor Dosierbeginn konnte um 2 min auf 13 min reduziert werden. Dies entspricht einer Reduktion der Initiationszeit um 13 %. Durch die vierstufige Dosierung mit unterschiedlichen Raten konnten 25 min eingespart werden, was einer Reduktion der Dosierzeit um 14 % entspricht (vgl. Abb. 33). Dies entspricht einer eingesparten Gesamtreaktionszeit von 27 min (11 %) und betrug 228 min (3:48 h). Die Viskosität liegt mit  $20.9\pm 0.7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  genau im gewünschten Bereich. Die Art der Dosierveränderung verändert das Produkt auf die untersuchten Eigenschaften nicht.

In Tab. 15 sind die optimierten sowie die Richtwerte der optimierten Rezeptur I in einer Übersicht dargestellt.

Tab. 15: Darstellung der Richtmesswerte des Polymerproduktes sowie die erreichten Werte und Zeiten der optimierten Rezeptur I.

	<b>Richtwert</b>	<b>optimierte Rezeptur I</b>
<b><i>M<sub>n</sub></i></b>	$\sim 4000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$4520 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>PDI</b>	$\sim 2$	2.07
<b>Viskosität</b>	$\sim 20 \text{ Pa}\cdot\text{s}$	$20.9\pm 0.7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$
<b>Initiationszeit</b>	15 min	13 min
<b>Dosierzeit</b>	180 min	162 min
<b>Nachreagierzeit</b>	60 min	53 min
<b>Gesamtreaktionszeit</b>	255 min	228 min

Es konnte mithilfe der Stufendosierung des Dosiergemisches erfolgreich eine zeitoptimierte Rezeptur erhalten werden (vgl. Tab. 15). Die Zeitoptimierung betrug 27 min. Dies entspricht einer gesamt eingesparten Reaktionszeit von 11 %.

### 6.3.4 Trennung der Dosierung von Monomeren und Initiator

Im Folgenden wurde an den Einwaagen der Richtrezeptur ebenfalls nichts verändert. Das Dosiergemisch wurde in zwei Dosierströme von Monomeren und einem Initiator/Lösungsmittel-Gemisch aufgetrennt. Es wurde untersucht, ob eine Auftrennung der

Dosierströme ohne Veränderung an der Rezeptur eine zeitoptimierte Durchführung der Polymerisation anhand von Dosiervänderungen erreicht werden kann. Für die Dosierungen von Monomeren und Initiator wurden wiederum vier Stufen gewählt, dargestellt in Abb. 35.

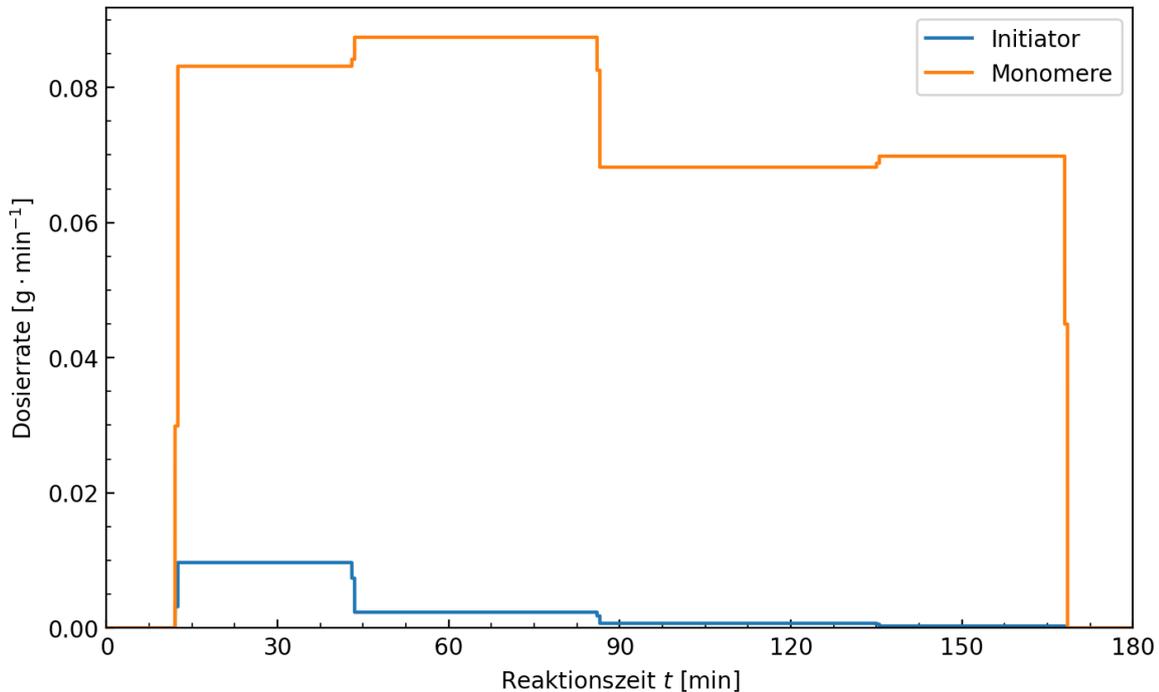


Abb. 35: Darstellung der Dosierströme des Monomerengemischs von BA und EHA (orange) sowie des Initiator/Lösungsmittelgemischs (blau) gegen die Reaktionszeit für die optimierte Rezeptur II.

In den ersten 31 min Dosierzeit, welches die erste Stufe darstellt, erfolgte bereits 67 % der Zugabe der gesamten Masse an zu dosierendem Initiator. Anschließend wurde der verbliebene Rest Stufe um Stufe mit geringer werdenden Raten nachdosiert.

Die Molekularmassenverläufe für  $M_n$  und  $M_w$  sind in Abb. 36 dargestellt. Das Experiment zur optimierten Rezeptur II liegt mit einem  $M_n$  von  $3400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  etwas niedriger als der Richtwert. Die Abweichung beträgt 15 %. Die Dispersität bei einem PDI von 2.12 ist aber gleichbleibend. Die Viskosität liegt mit  $18.4 \pm 0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  etwas niedriger als in der Richtrezeptur, was auf die geringere mittlere Molekularmasse zurückzuführen ist. Die Abweichung beträgt 8 %. Damit ist auch das Produkt der optimierten Rezeptur II entsprechend der Richtrezeptur.

Trotz der etwas geringen Molekularmasse des Polymerproduktes ist mit der optimierten Rezeptur II eine Zeitoptimierung gelungen (vgl. Tab. 16).

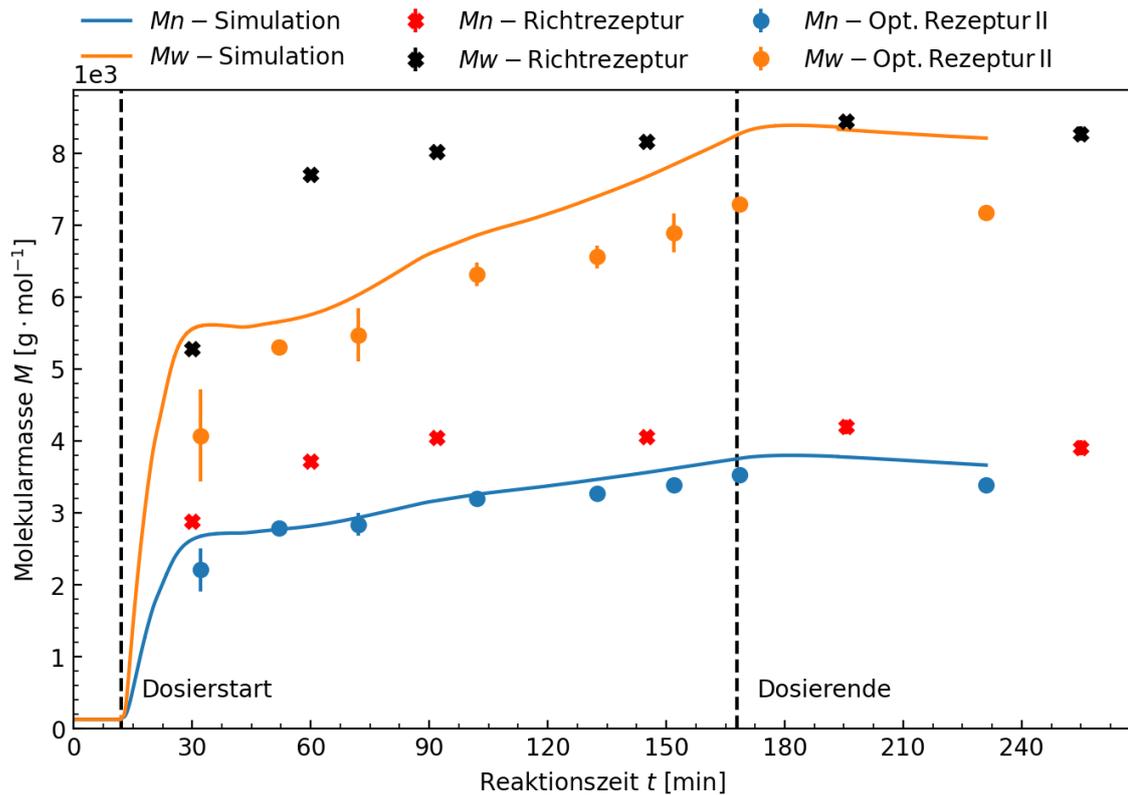


Abb. 36: Simulierter Verlauf der zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molekularmassen  $M_n$  und  $M_w$  der optimierten Rezeptur II. Zum Vergleich ebenfalls dargestellt sind die experimentellen Daten des Experiments zur optimierten Rezeptur II sowie der Richtrezeptur.

Die Zeitverkürzungen erfolgten in der Initiationszeit mit 3 min, entsprechend 20 %. Die Dosierzeit wurde von 180 min auf 156 min verkürzt. Dies entspricht einer Zeitverminderung um 13 %. Die gesamte Zeiteinsparung betrug damit 24 min. Das entspricht in Bezug auf die Gesamtreaktionszeit einer Reduzierung um 9 %.

Tab. 16: Darstellung der Richtmesswerte des Polymerproduktes sowie die erreichten Werte und Zeiten der optimierten Rezeptur II.

	Richtwert	optimierte Rezeptur II
$M_n$	$\sim 4000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$3400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
PDI	$\sim 2$	2.12
Viskosität	$\sim 20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$	$18.4 \pm 0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$
Initiationszeit	15 min	12 min
Dosierzeit	180 min	156 min
Nachreagierzeit	60 min	63 min
Gesamtreaktionszeit	255 min	231 min

Insgesamt konnte mithilfe der getrennten Dosierströme von Monomeren und Initiator erfolgreich eine zeitoptimierte Rezeptur erhalten werden. Die Trennung der Dosierströme der optimierten Rezeptur II hatte im Vergleich zur optimierten Rezeptur I in Bezug auf die Zeitoptimierung ungefähr die gleichen Erfolge, die Zeitoptimierung betrug in beiden Fällen ca. eine halbe Stunde. Bei der optimierten Rezeptur I entsprach die eingesparte Zeit 11 % und bei der optimierten Rezeptur II entsprach sie 9 %.

### **6.3.5 Erhöhung der Initiatorvorlage im Reaktor**

Die Trennung der Dosierströme und eine Einführung einer stufenweisen im Gegensatz zu einer kontinuierlichen Dosierung führten zu einer Reaktionszeitoptimierung um etwa 30 min. In Bezug auf weitere Zeitreduktionen müssen die Einwaagen der reaktionszeitverändernden Reaktanden (Initiator und Lösungsmittel) in Betracht gezogen werden.

Im Folgenden wurde der Initiatoranteil der Gesamtrezeptur erhöht, in diesem Fall speziell in der Initiatorvorlage. Der gesamte Initiatorgehalt der Polymerisation wurde im Vergleich zur Richtrezeptur um knapp 1 % in Bezug auf den Gesamtansatz von 9 g auf etwa 16 g erhöht. Entsprechende Vorlage wurde von 5 % bezogen auf dem gesamt an der Reaktion beteiligten Initiator dabei auf 44 % erhöht. Die Menge an Initiator, die dosiert wurde, entsprach weiterhin der der Richtrezeptur. Die Trennung der Dosierströme in Monomere und Initiator/Lösungsmittel sowie die vier Stufen im Dosierprofil blieben erhalten. In Abb. 37 sind die Dosierströme der optimierten Rezeptur III graphisch dargestellt.

Zum Beginn der zweiten Stufe wurden in der optimierten Rezeptur III bereits 7.4 g des Initiators dosiert, was einem Anteil von 83 % bezogen auf die komplett zu dosierende Initiatormenge entsprach. Somit waren bereits 90 % (14.3 g) des gesamten Initiatoranteils im Reaktionsgemisch verfügbar.

In der ersten Dosierstufe wurde analog zur Initiatordosierung mit der höchsten Rate des Profils gefördert und somit zu Beginn eine größere Monomermenge dem Reaktionsgemisch zugeführt als in der kontinuierlichen Dosierung der Richtrezeptur. Dies sorgte für eine erhöhte Wachstumsrate des Polymers durch höhere Reaktandkonzentrationen. Gemäß der Polymerkinetik (vgl. Kap. 4.1) sorgte die höhere Reaktandkonzentration für eine erhöhte Wachstumsrate des Polymers. Gekoppelt mit dem höheren Initiatoranteil in der Vorlage ist die Reaktionsgeschwindigkeit weiter erhöht (vgl. Kap. 6.2.5).

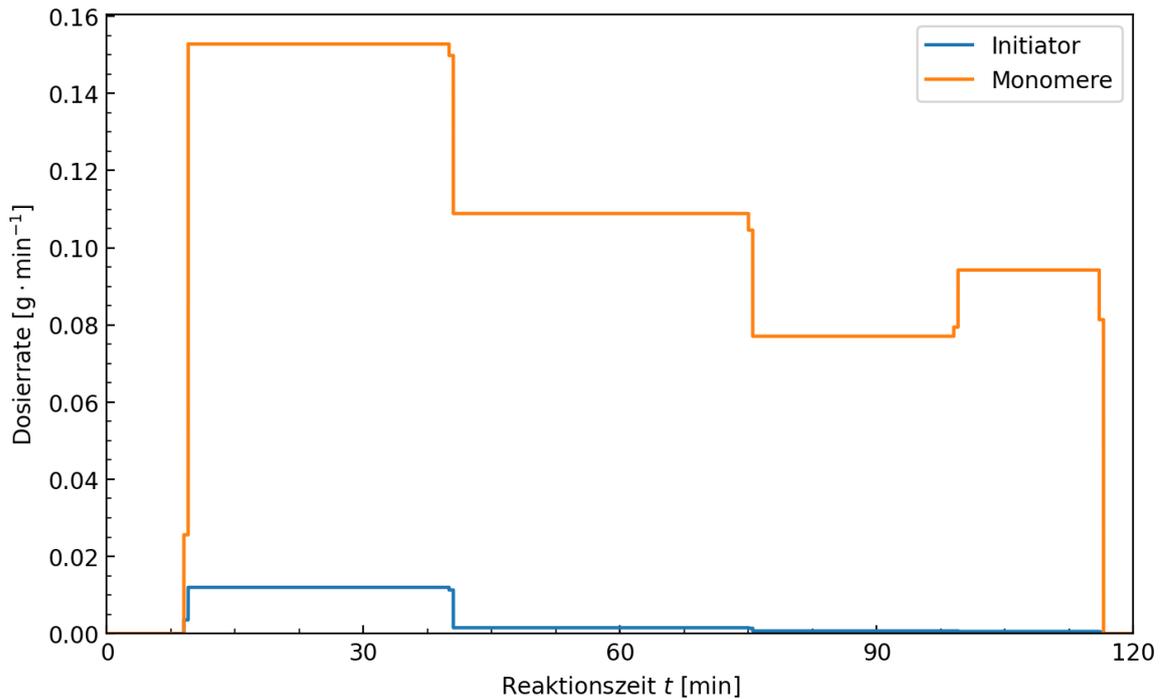


Abb. 37: Darstellung der Dosierströme des Monomerengemischs von BA und EHA (orange) sowie des Initiator/Lösungsmittelgemischs (blau) gegen die Reaktionszeit für die optimierte Rezeptur III.

Der simulierte momentane Molmassenverlauf ist in Abb. 38 dargestellt. Das beschleunigte Wachstum wird darin anhand des Polymergewichts und von den experimentellen Daten der optimierten Rezeptur III belegt. Nach ca. 15 min Reaktionszeit hat das Reaktionsgemisch bereits eine momentane zahlenmittlere Molekularmasse von  $2900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  erreicht, das sich bis zum Ende der Reaktion nicht mehr erheblich verändert.

Die finalen experimentellen Molekularmassen liegen mit einem  $M_n$  von  $3300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  unterhalb des Zielwertes von  $4000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Der Unterschied beträgt 17 %. Die Dispersität mit einem PDI von 2.12 ist aber gleichbleibend. Die Molmassenverteilung des Polymers wurde durch die Erhöhung der Initiatorvorlage im Reaktor im Vergleich zur Richtrezeptur in Richtung kleinere Molekularmassen verschoben. Die Viskosität des Produktes mit einem Wert von  $19.2 \pm 0.6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  weicht nur geringfügig von dem Richtwert ab. Der Unterschied beträgt 4 %. Damit sind die rheologischen Eigenschaften gleichbleibend und das Produkt ähnelt dem der Richtrezeptur. Die Molekularmasse ist nicht der einzige Vergleichsindikator für die Überprüfung.

Trotz der erhöhten Initiatorvorlage im Reaktor wurde nach 9 min Initiationszeit die Dosierung gestartet.

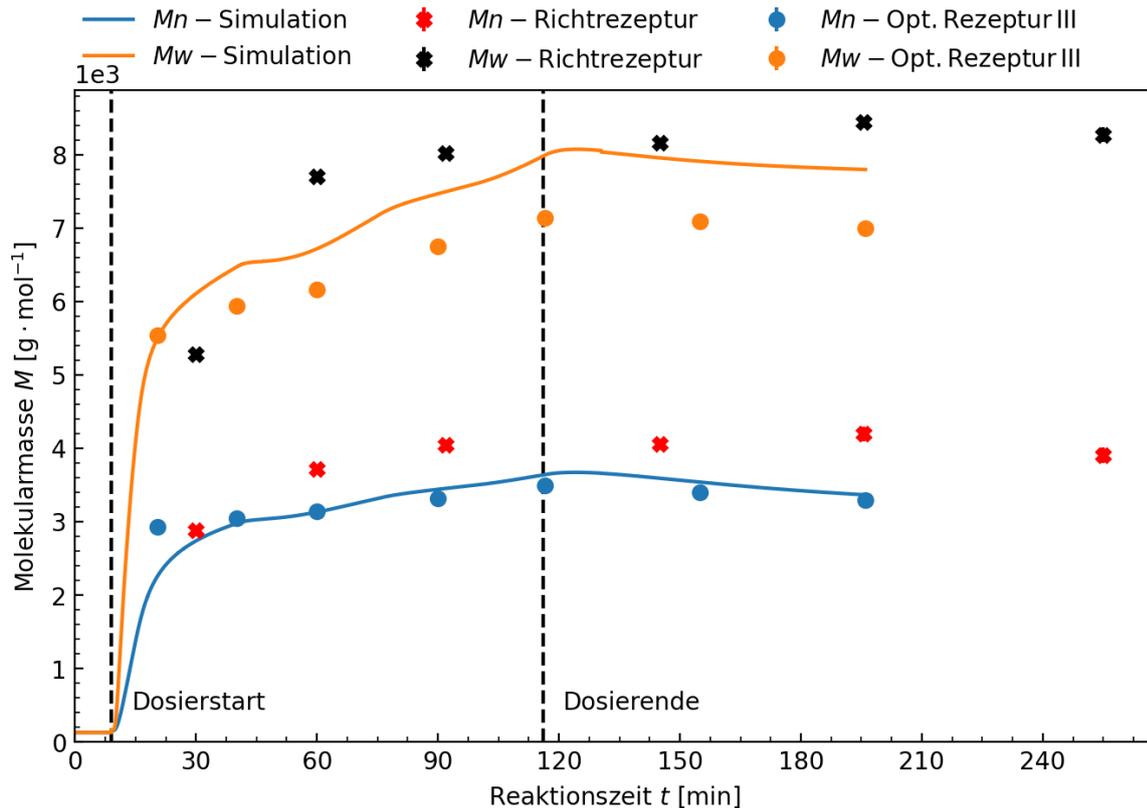


Abb. 38: Simulierter Verlauf der zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molekularmassen  $M_n$  und  $M_w$  der optimierten Rezeptur III. Zum Vergleich ebenfalls dargestellt sind die experimentellen Daten des Experiments zur optimierten Rezeptur III sowie die der Richtrezeptur.

Die Initiationszeit war um 40 % kürzer als in der Richtrezeptur. Die Dosierung dauerte 107 min an und entspricht einer Zeiteinsparung von 73 min gegenüber der kontinuierlichen Dosierung der Richtrezeptur. Dies entspricht einer Reduktion um 41 %. Nach der Dosierung folgte eine um 20 min verlängerte Nachreagierzeit von 80 min, was einer Verlängerung um 33 % entspricht.

Tab. 17: Darstellung der Richtmesswerte des Polymerproduktes sowie die erreichten Werte und Zeiten der optimierten Rezeptur III.

	<b>Richtwert</b>	<b>opt. Rezeptur III</b>
<b><math>M_n</math></b>	$\sim 4000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$3300 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
<b>PDI</b>	$\sim 2$	2.12
<b>Viskosität</b>	$\sim 20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$	$19.2 \pm 0.6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$
<b>Initiationszeit</b>	15 min	9 min
<b>Dosierzeit</b>	180 min	107 min
<b>Nachreagierzeit</b>	60 min	80 min
<b>Gesamtreaktionszeit</b>	255 min	196 min

Es ist eine erhebliche Rezepturoptimierung mit einer Gesamtzeiterparnis um 59 min gelungen. Dies entspricht einer Reduktion um 23 % im Vergleich zur Richtrezeptur.

### 6.3.6 Erhöhter Initiatorgehalt in der Dosierung

Mit einer erhöhten Initiatorvorlage im Reaktor sowie mithilfe eines Dosierstufenprofils konnte bereits eine Zeitoptimierung um 59 min erwirkt werden (vgl. oben). Im Folgenden wurde untersucht, wie sich umgekehrt ein erhöhter Initiatorgehalt in der Dosierung auf die Reaktion auswirkte, während die Vorlage wieder reduziert wurde.

Die Trennung der Dosierströme in Monomere und Initiator/Lösungsmittel sowie die vier Stufen blieben erhalten. In Abb. 39 sind die Dosierprofile der optimierten Rezeptur IV graphisch dargestellt.

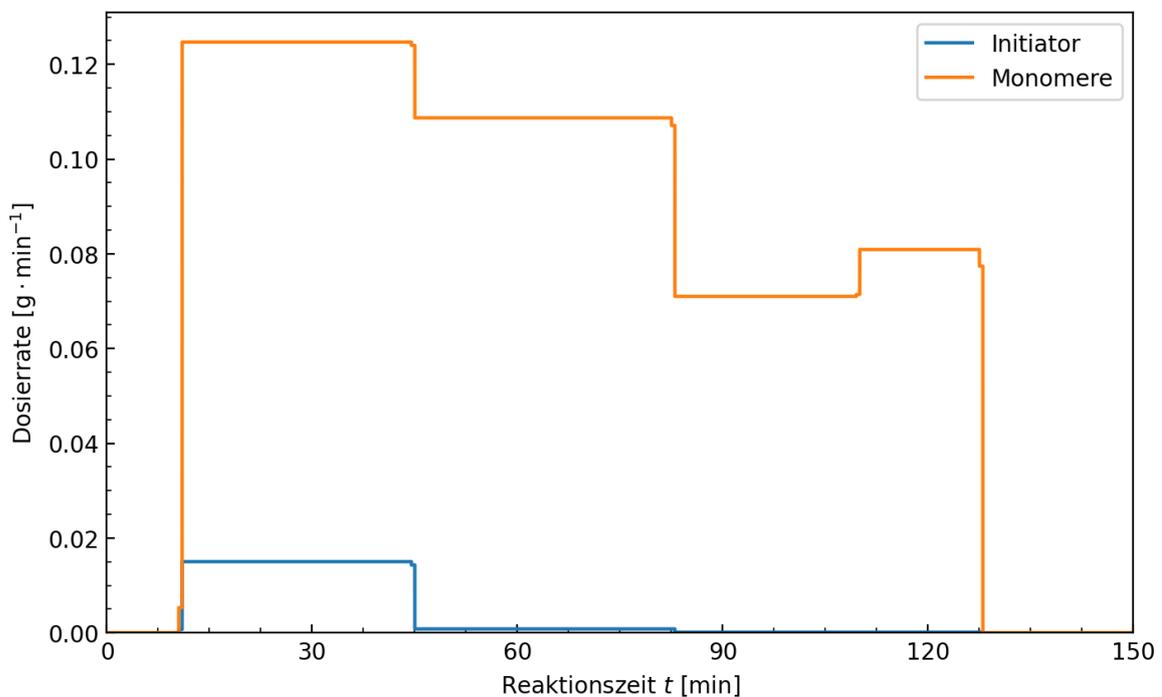


Abb. 39: Darstellung der Dosierströme des Monomergemischs von BA und EHA (orange) sowie des Initiator/Lösungsmittelgemischs (blau) gegen die Reaktionszeit für die optimierte Rezeptur IV.

Die Dosierprofile von Monomer- und Initiator/Lösungsmittel-Gemisch sind im Verlauf analog zur vorherig diskutierten optimierten Rezeptur III. Die Initiatorzugabe zu Dosierbeginn wurde auf eine Rate von  $0.90 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$  angehoben und die folgenden Stufen herabgesenkt. In dem Anfangsbereich wurden bereits 93 % (10.18 g) des gesamten zu dosierenden Initiators dem Reaktor zugeführt. Der Gesamtinitiatoranteil im Reaktor betrug zum Beginn der zweiten Dosierstufe damit 94 % bezogen auf den gesamt in der Reaktion eingesetzten

Initiator. Am Reaktionsverlauf ändert sich dadurch weniger (vgl. Abb. 40). Es ist zu beobachten, dass die durchschnittliche Dosierrate im Vergleich zur vorherig diskutierten optimierten Rezeptur III gesunken ist. Dies lag an der Verlängerung der Dosierzeit auf 117 min gegenüber der der optimierten Rezeptur III. Im Vergleich zur Richtrezeptur entspricht sie einer Reduktion um 40 %

Der experimentelle Wert für die zahlenmittlere Molekularmasse  $M_n$  des Polymerproduktes lag bei  $3400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Der Unterschied zum Zielwert beträgt 15 % und liegt damit im Bereich der anderen optimierten Rezepturen. Die Dispersität mit einem PDI von 2.13 ist ebenfalls gleichbleibend. Die gemessene Viskosität hingegen liegt mit  $20.2 \pm 0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  genau in dem gewünschten Bereich. Damit hat die Optimierung gut geklappt.

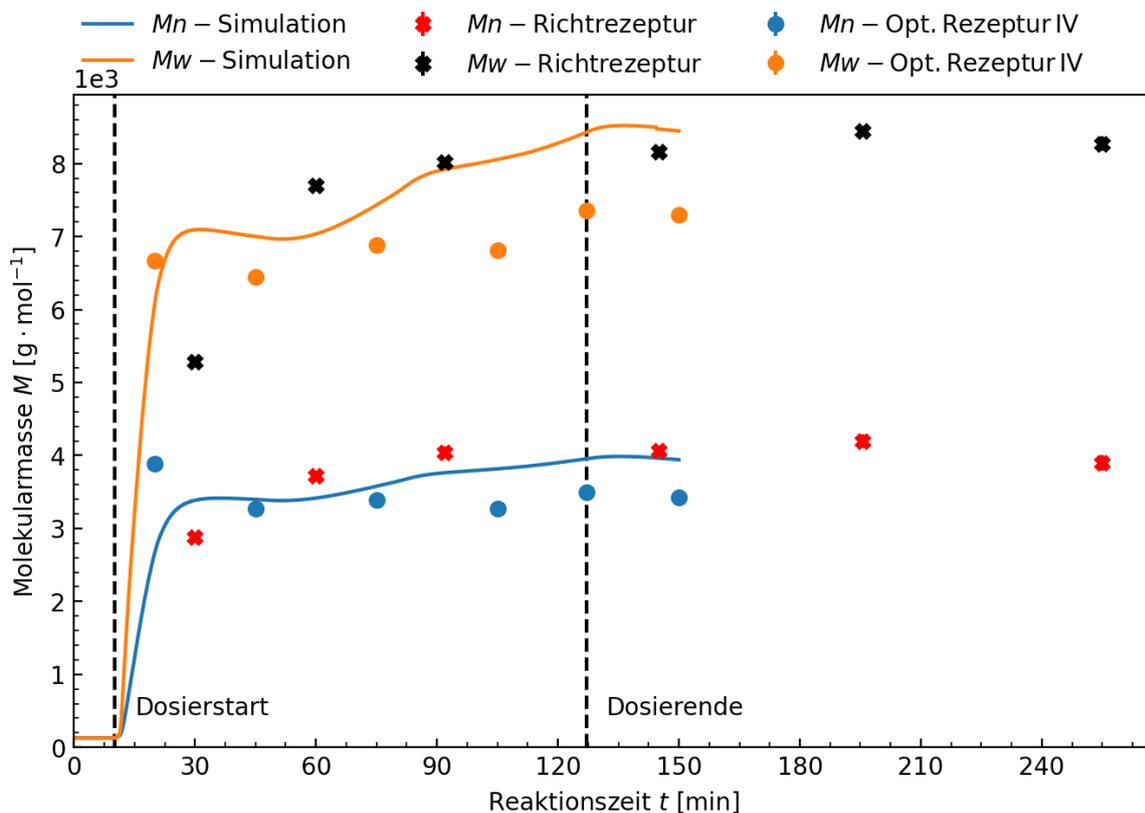


Abb. 40: Simulierter Verlauf der zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molekularmassen  $M_n$  und  $M_w$  der optimierten Rezeptur IV. Zum Vergleich ebenfalls dargestellt sind die experimentellen Daten des Experiments zur optimierten Rezeptur IV sowie der Richtrezeptur.

Es war es auch in der optimierten Rezeptur IV möglich eine Zeitoptimierung zu erhalten. Die Gesamtreaktionszeit betrug 150 min, was einer Zeiteinsparung von 105 min zur Richtrezeptur entspricht. Dies ist eine Zeitreduktion um 41 %. Die Initiationszeit betrug 10 min, entsprechend einer Reduktion um 67 % gegenüber der Richtrezeptur. Weiterhin wird in der Dosierzeit durch die Einbindung des Dosierprofils gespart. Die Dosierzeit betrug 117 min,

was eine Reduktion um 35 % entspricht. Darüber hinaus betrug die Nachreagierzeit nur 23 min im Vergleich zu den 60 min der Richtrezeptur. Das ist in Bezug auf die anderen optimierten Rezepturen die kürzeste Nachreagierzeit mit einer Zeiteinsparung von 38 %. Es wurde, wie bei allen optimierten Rezepturen, ein vollständiger Umsatz erhalten.

Tab. 18: Darstellung der Richtmesswerte des Polymerproduktes sowie die erreichten Werte und Zeiten der optimierten Rezeptur IV.

	<b>Richtwert</b>	<b>optimierte Rezeptur IV</b>
<b><i>M<sub>n</sub></i></b>	~4000 g·mol <sup>-1</sup>	3400 g·mol <sup>-1</sup>
<b>PDI</b>	~2	2.13
<b>Viskosität</b>	~20 Pa·s	20.2±0.5 Pa·s
<b>Initiationszeit</b>	15 min	10 min
<b>Dosierzeit</b>	180 min	117 min
<b>Nachreagierzeit</b>	60 min	23 min
<b>Gesamtreaktionszeit</b>	255 min	150 min

### 6.3.7 Fazit der optimierten Rezepturen

Mit den optimierten Rezepturen war es in jedem Rezepturfall möglich die Reaktionszeit zu verkürzen. Schon durch die Einführung eines vierstufigen Dosierprofils war es möglich ohne große Abweichungen der angestrebten Richtwerte (vgl. Tab. 14) für das Produkt eine Zeiteinsparung von 27 min, entsprechend 15 %, zu erhalten (vgl. Tab. 15). Die Trennung der Dosierung von Monomeren und Initiator hat weiterhin besonders unter Änderungen der Initiatormenge eine sehr hohe Zeitreduktion von 39-105 min bzw. 23-41 % ermöglicht. Bei erhöhtem Initiatorgehalt, unabhängig ob in der Reaktor- oder Dosiervorlage, war eine größere Zeiteinsparung zu beobachten (vgl. optimierte Rezepturen III und IV).

Die zahlenmittlere Molekularmasse lag zu maximal 17 % unter dem Richtwert von ~4000 g·mol<sup>-1</sup>. Die Viskosität lag in den vier Versuchen zwischen 18.4±0.5 Pa·s bei der optimierten Rezeptur II bis 20.9±0.7 Pa·s bei der optimierten Rezeptur I. Die Abweichung zum selbst gesteckten Richtwert von ~20 Pa·s betrug damit maximal 8 %.

Die leichten Abweichungen sind den technischen Limits der Reaktionsanlage geschuldet. Besonders die Temperatur hat einen enormen Einfluss auf den Reaktionsverlauf, wie oben bereits ausführlich diskutiert. Isotherme Reaktionsprofile können technisch nicht nachgefahren werden. Darum weichen die experimentellen Molekularmassen auch leicht von den

ursprünglich simulierten Rezepturen der Optimierung ab. Die allgemein gleichbleibende Viskosität ist ein Hinweis darauf, dass sich die mechanischen Eigenschaften der Produkte nicht stark verändern, trotz geringerer Molekularmasse. Die Molekularmassen  $M_n$  und  $M_w$  sind nicht die einzigen Faktoren, die es zu berücksichtigen gilt und zeichnen nicht das ganze Bild.

Zusammenfassend ist es gelungen eine maßgebliche Steigung der Raum-Zeit-Ausbeute und damit der wirtschaftlichen Effizienz zu erreichen. Insgesamt wurden vier Variationsmöglichkeiten für weitere Anpassungen aufgezeigt.

## 6.4 Simulierte Maßstabsvergrößerung der Polymerisation

In den vorhergegangenen Untersuchungen konnte mittels eines modellierten kinetischen Modells die Copolymerisation von n-Butylacrylat (BA) und 2-Ethylhexylacrylat (EHA) erfolgreich simuliert und optimiert werden. Folgend soll anhand von Simulationen überprüft werden, ob eine Maßstabsvergrößerung der in dieser Arbeit untersuchten Polymerisationsrezepturen möglich ist bzw. die Durchführung empfohlen werden kann. Dafür wird der Reaktionswärmestrom, der Temperaturverlauf und adiabatischer Temperaturhub sowie die Kühlleistung des betrachteten Reaktors simuliert und diskutiert.

Dafür muss das Simulationsmodell um die Berechnung der Reaktionswärme erweitert werden. Es werden bereits evaluierte und bilanzierte Skripte von KANDELHARD<sup>[108]</sup> verwendet und mit dem hier entwickelten Modell kombiniert und angepasst. Die Skripte beruhen auf der Wärmebilanzierung des Reaktors und der Beschreibung des konvektiven Wärmeübergangs nach NUBELT.<sup>[109,110]</sup> Es ist notwendig diverse Reaktorabmessungen zu tätigen und diese Werte ebenfalls im Modell zu hinterlegen, damit die freiwerdende Wärme gemäß dem verwendeten Reaktor bilanziert werden kann. Die verwendeten Parameter sind in Tab. 22 aufgeführt (vgl. Anhang, Kap. 10.2). Die in diesem Kapitel durchgeführten Reaktionen werden gemäß isoperiboler Fahrweise simuliert. Die Manteltemperatur bleibt dabei konstant und die Temperaturveränderungen werden durch die Reaktion hervorgerufen. Damit ist es möglich die infolge der Reaktion entstehende Temperaturerhöhung der Reaktion zu simulieren sowie die Abhängigkeit der molekularen Eigenschaften der Produkte von dieser. Anders als bei den Berechnungen in Kap. 6.1 werden die Masse und Wärmekapazität des Rührers und Reaktors nicht weiter berücksichtigt. Die Maßstabsvergrößerung soll auf einen Reaktor mit einem Fassungsvermögen von 153 L erfolgen.<sup>[111]</sup> Dies entspricht einem Technikums- bzw. kleinen Industriemaßstab.

### Maßstabsvergrößerung der Richtrezeptur

Die Richtrezeptur wird um den Faktor 153 vergrößert und im 153 L-Reaktor simuliert. Durch die isoperibole Fahrweise steigt die Reaktionstemperatur nach Dosier- und damit Reaktionsbeginn um 19 K und verbleibt bis zum Ende der Dosierzeit bei einer Temperatur von 96 °C nahezu konstant (vgl. Abb. 41). Durch den kontinuierlichen Eintrag von Monomeren und Initiator bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit von Kettenwachstum und Kettenstart annähernd konstant. Die Temperatur sinkt erst nach Dosierende ab ca. 200 min. Ab diesem Zeitpunkt wird das restliche, noch unreaktierte, Monomer vollständig umgesetzt. Die

Temperatur des Dosiermediums liegt bei Raumtemperatur. Durch den steten Kälteeintrag in den auf 80 °C geheizten Reaktor resultiert bei Dosierbeginn bei 15 min Reaktionszeit eine negative Temperaturdifferenz von 2 K. Nach Ende der Dosierung bei einer Reaktionszeit von 195 min steigt die Temperatur des Reaktors wiederum um 2 K, da der Kälteeintrag des Dosierstroms aussetzt.

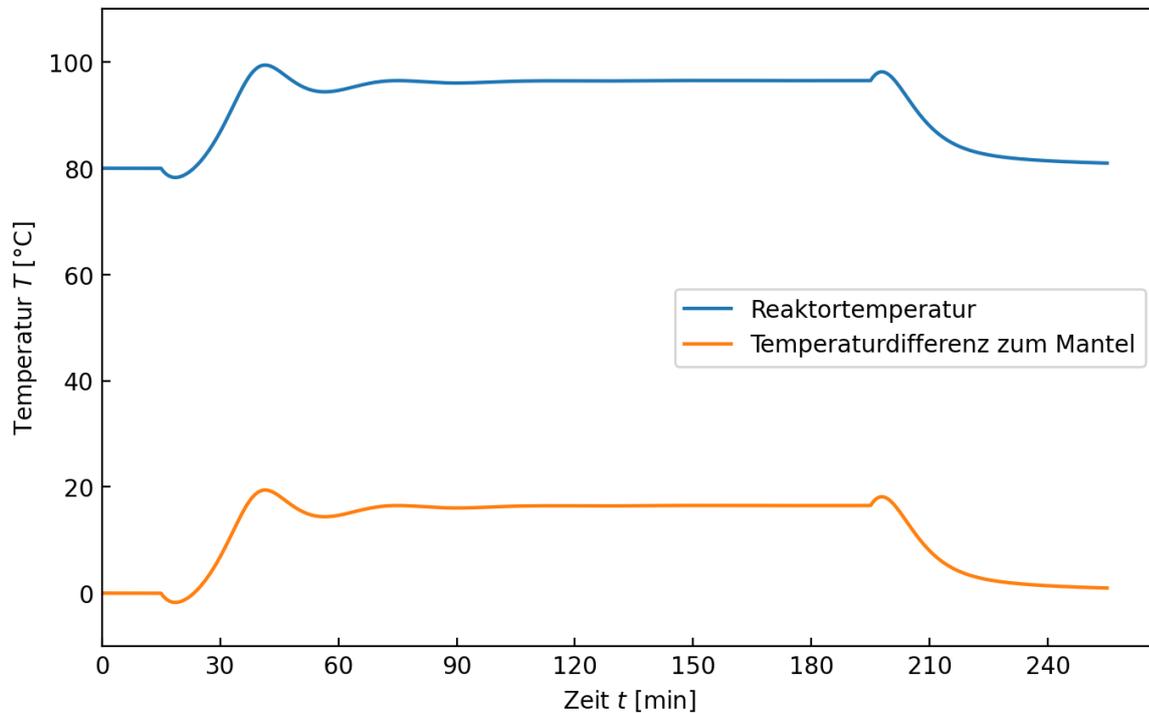


Abb. 41: Zeitlicher Verlauf der Reaktionstemperatur (blau, oben) der simulierten, isoperibol reagierenden Richtrezeptur im 153 L-Maßstab sowie der Temperaturdifferenz zur Manteltemperatur von 80 °C (orange, unten).

Um den in Abb. 41 angezeigten Temperaturverlauf gewährleisten zu können, muss eine Kühlleistung von 3.8 kW und damit eine maximale spezifische Wärmeabfuhrate von  $116 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$  bei einer Reaktionszeit von 39 min sichergestellt werden können (vgl. Abb. 42). Der Wärmestrom beträgt dabei 7.2 kW (vgl. Abb. 66). Ab ca. 67 min bis zum Dosierende bei 195 min Reaktionszeit bleibt der Reaktionswärmestrom nahezu konstant und beträgt ca. 5.4 kW. Ab 195 min sinkt er bis zum Reaktionsende auf 0.2 kW, da die Konzentration des Monomers und damit die Gesamtreaktionsrate sinkt. Ab einer Reaktionszeit von ca. 70 min verbleibt die spezifische Wärmeabfuhrate bis zum Reaktionsende bei weniger als  $60 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Die Kühlleistung beträgt bis zum Dosierende (195 min) ca. 3.9 kW und sinkt anschließend.

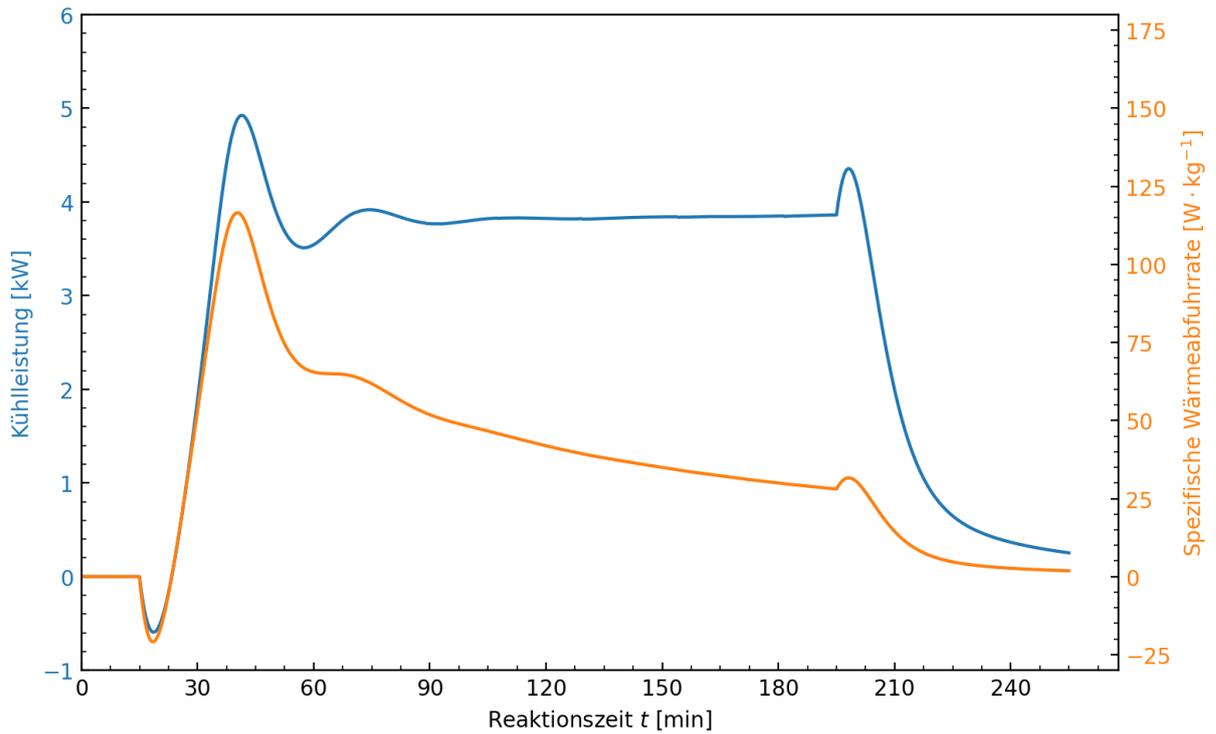


Abb. 42: Zeitlicher Verlauf der simulierten Kühlleistung des Reaktors und der spezifischen Wärmeabfuhrrate für die Richtrezeptur im 153 L-Maßstab.

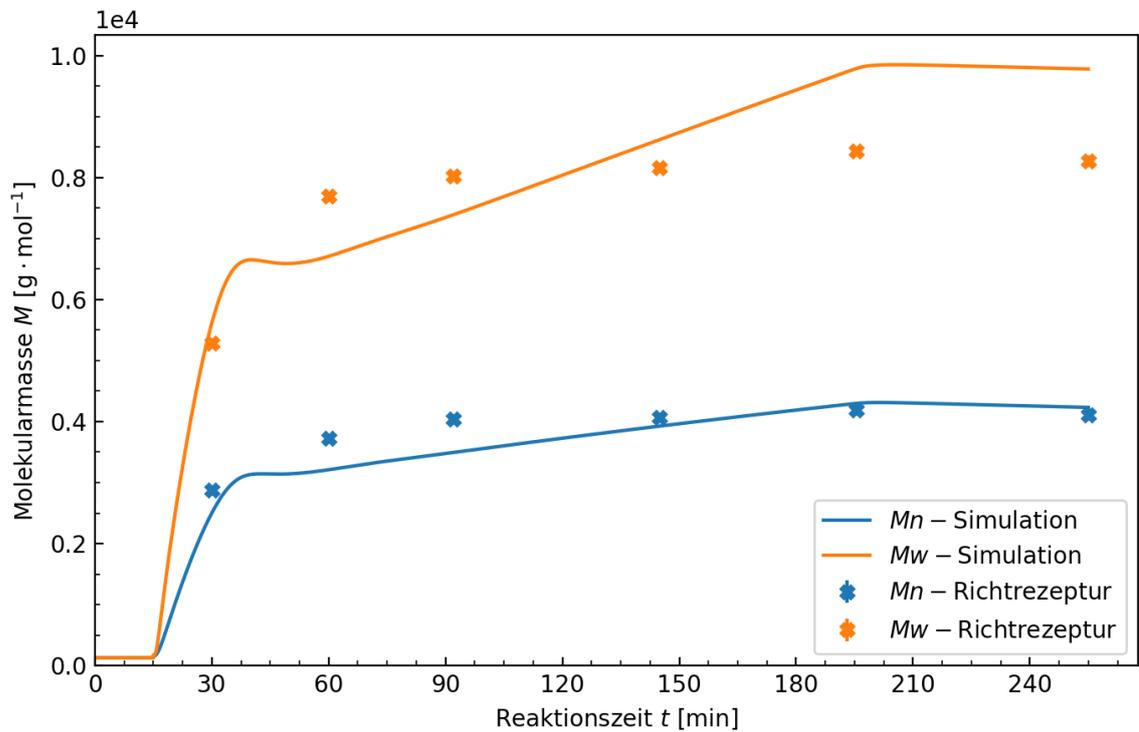


Abb. 43: Simulierter zeitlicher Verlauf der momentanen zahlenmittleren (blau) und gewichtsmittleren Molekularmassen (orange) der Richtrezeptur in isoperiboler Fahrweise im 153 L-Reaktor. Die Kreuze entsprechen den experimentellen Daten der Richtrezeptur durchgeführt bei 80 °C im 1 L-Reaktor.

Die Reaktion weist nach Dosierende die maximale Monomerkonzentration auf. Dies ist im berechneten adiabatische Temperaturerhöhung von 96 K bei einer Reaktionszeit von 195 min ersichtlich (vgl. Abb. 67). Gemäß der Simulation sind zu diesem Zeitpunkt 9 kg unreaktiertes Monomer im Reaktionsgemisch enthalten. Ausgelöst durch ein mögliches Durchgehen (*runaway*) der Reaktion würde es damit in einer maximalen Reaktionstemperatur von ca. 160 °C resultieren. Dabei sind die möglichen Folgen sowie die Nebenreaktionen hier nicht mit eingerechnet. Es wird lediglich der Temperaturanstieg des Umsatzes des Monomers durch Kettenwachstum betrachtet.

Im Vergleich zu den experimentell durchgeführten Reaktionen im 1 L-Maßstab ist die Reaktionstemperatur im Mittel ca. um 15 K erhöht wodurch die Molekularmasse im Vergleich auch verändert ist (vgl. Kap. 6.3.1). In Abb. 43 sind die zeitlichen Molekularmassenverläufe der simulierten Reaktion dargestellt.

Sowohl die zahlenmittlere als auch die gewichtsmittlere Molekularmasse wachsen nach ca. 50 min Reaktionszeit linear bis zum Dosierende bei ca. 200 min Reaktionszeit. Die finale zahlenmittlere Molekularmasse  $M_n$  des Produktes entspricht  $4200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die Abweichung zum Richtwert von  $4000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  beträgt lediglich 5 %. Die finale gewichtsmittlere Molekularmasse  $M_w$  liegt mit  $9800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  22.5 % über dem Richtwert von ca.  $8000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Dadurch steigt der PDI auf 2.3 im Vergleich zu 2.1 der 1 L-Richtrezeptur. Das Polymer ist disperser, so dass eine breitere Molekularmassenverteilung resultiert. Wie in Kap. 0 diskutiert ist die Molekularmasse jedoch nicht der entscheidende und einzige Faktor für die Bewertung der Ähnlichkeit von Polymereigenschaften. Nach experimenteller Durchführung der Reaktion im vergrößerten Maßstab kann eingeschätzt werden, inwieweit die Ähnlichkeit zum Richtpolymer ist.

Es konnte gezeigt werden, dass die Untersuchung einer Maßstabvergrößerung mittels einer Simulation möglich ist. Eine experimentelle Polymerisation der Richtrezeptur im technischen Maßstab kann durchgeführt werden, wenn der Reaktionswärmestrom wie simuliert möglich ist. In der Reaktionszeit von 35-40 min ist ein Temperaturanstieg von 19 K zu verzeichnen. Dabei wird eine Reaktionswärmeleistung von 7.2 kW frei. Die spezifische Wärmeabfuhrate muss in dem Reaktor zu dem Zeitpunkt  $117 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$  betragen. Die Kühlleistung liegt bei 4.9 kW. Sind diese Bedingungen im Sollbetrieb gegeben, kann die Reaktion wie Simuliert problemlos durchgeführt werden.

### Maßstabsvergrößerung der optimierten Reaktion

Im Folgenden soll die optimierte Rezeptur IV aus Kap. 6.3.6 im 153 L-Maßstab simuliert werden. Bei dieser Rezeptur wurde die größte Zeitoptimierung erzielt. Diese betrug 105 min, entsprechend 41 % schneller als die Richtrezeptur mit einer Gesamtreaktionszeit von 255 min. Das Dosierprofil bzw. die große Menge an Reaktanden, die innerhalb von 117 min dosiert werden sollen, stellen potentiell eine große Herausforderung an die Kühlleistung des 153 L-Reaktors dar. Diese müssen bewältigt werden, um einen sicheren Solbetrieb gewährleisten zu können. Kann dies nicht erreicht werden, müsste eine erneute Prozessoptimierung angepasst an den Reaktor stattfinden bzw. eine der anderen optimierten Rezepturen untersucht werden. Nach Skalierung des Ansatzes um den Faktor 153 wurde die Reaktion im 153 L-Reaktor in isoperiboler Fahrweise simuliert.

Der zeitliche Verlauf der Reaktionstemperatur und die Temperaturdifferenz zur eingestellten Manteltemperatur von 80 °C ist in Abb. 44 dargestellt.

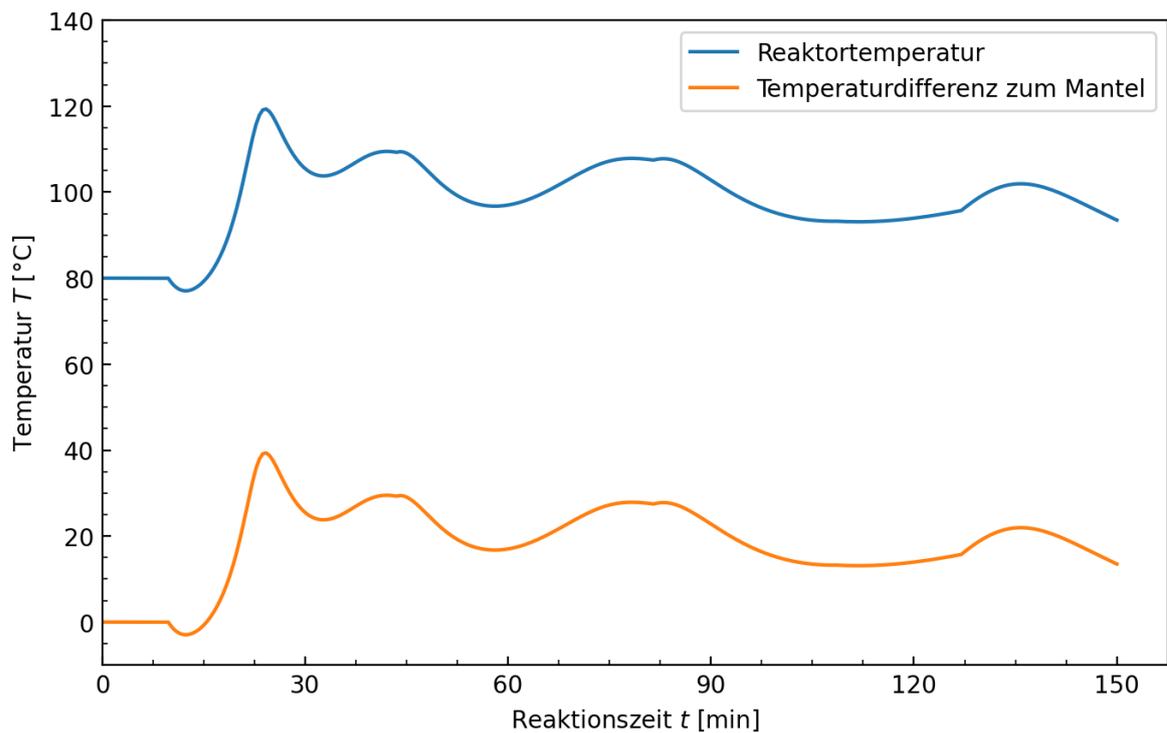


Abb. 44: Simulierter zeitlicher Verlauf der Reaktionstemperatur (blau) sowie der Temperaturdifferenz zur Manteltemperatur von 80 °C. (orange) bei isoperiboler Fahrweise mit der optimierten Rezeptur IV im 153 L-Maßstab.

Nach 15 min Reaktionszeit, das entspricht 6 min nach Dosierbeginn, steigt die Reaktortemperatur durch Polymerisationsbeginn um 39 K auf eine maximale Temperatur von 119 °C. Bis zu einer Reaktionszeit von 33 min sinkt diese wieder auf 102 °C und weist anschließend

eine erneute Steigung auf. Dieses Wellenmuster tritt mit einem generellen Temperaturabfall bis zum Ende der Reaktion auf. Das zweite und dritte Temperaturmaximum liegen gleichauf mit der Ratenänderung der Dosierstufen. Der Reaktion wird mit jeder Stufe weniger Reaktand zugeführt und die Gesamtreaktionsrate sinkt. Die Konzentration an Monomer und neuen Ketten ändert sich. Dies beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Wärmeentwicklung (vgl. Abb. 45). Der starke Temperaturanstieg nach Dosierbeginn, bzw. die weiteren auftretenden Temperaturmaxima, sind direkt aus der Wärmebilanz ersichtlich. Die maximal auftretende Wärmeleistung beträgt bei den vier Maxima 19.4 kW bei 22 min, 11.6 kW bei 39 min, 8.8 kW bei 72 min und 5.0 kW bei 127 min Reaktionszeit. Für die abschließende Abnahme der Wärme bzw. der Temperatur wird beim ersten Temperaturmaximum eine Kühlleistung von 10.5 kW bzw. eine spezifische Wärmeabfuhrate von  $242 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$  benötigt. Für den weiteren Reaktionsverlauf ist durch die Erhöhung der Reaktionsmasse und der Wärmekapazität des Polymers ab dem zweiten Temperaturmaximum bis zum Reaktionsende weniger als 7.4 kW Kühlleistung bzw. eine spezifische Wärmeabfuhrate geringer als  $111 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$  erforderlich. Kann der erste Temperaturanstieg und die freie Wärme zu dem Zeitpunkt kompensiert werden, ist eine sichere Durchführung des weiteren Reaktionsverlaufes möglich.

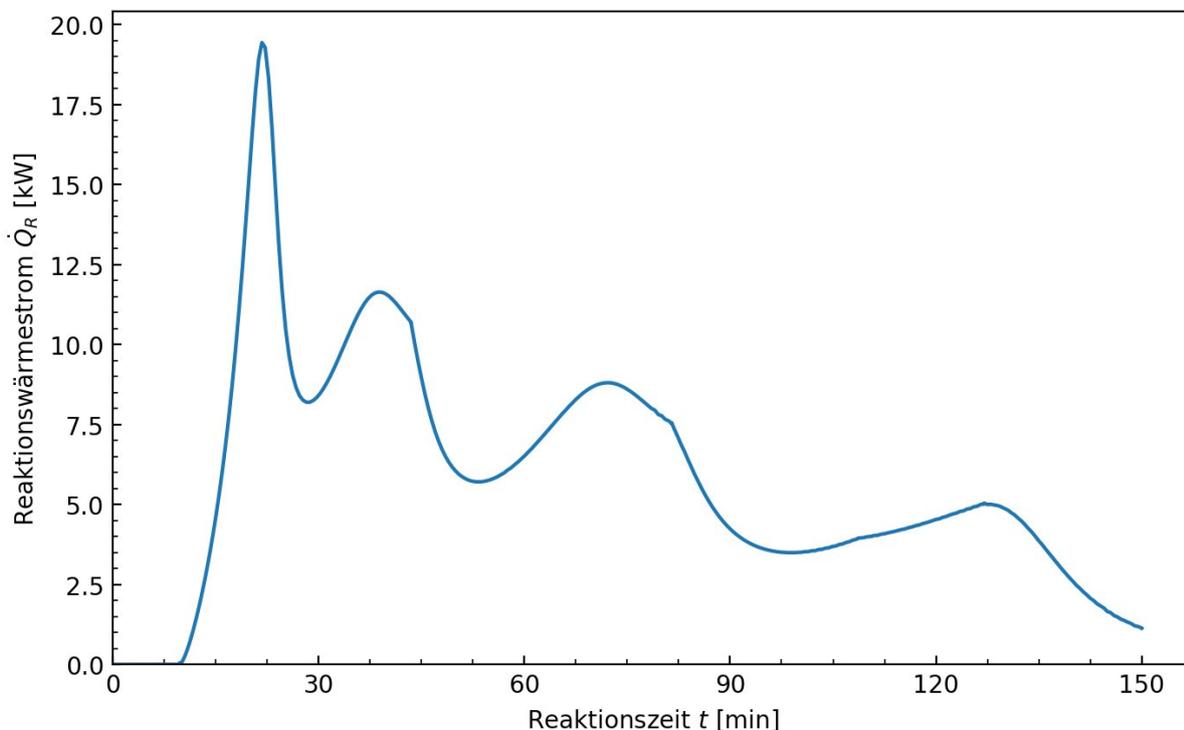


Abb. 45: Zeitlicher Verlauf des simulierten Reaktionswärmestroms aus der Wärmebilanz des 153 L-Reaktors der optimierten Rezeptur IV im 153 L-Maßstab.

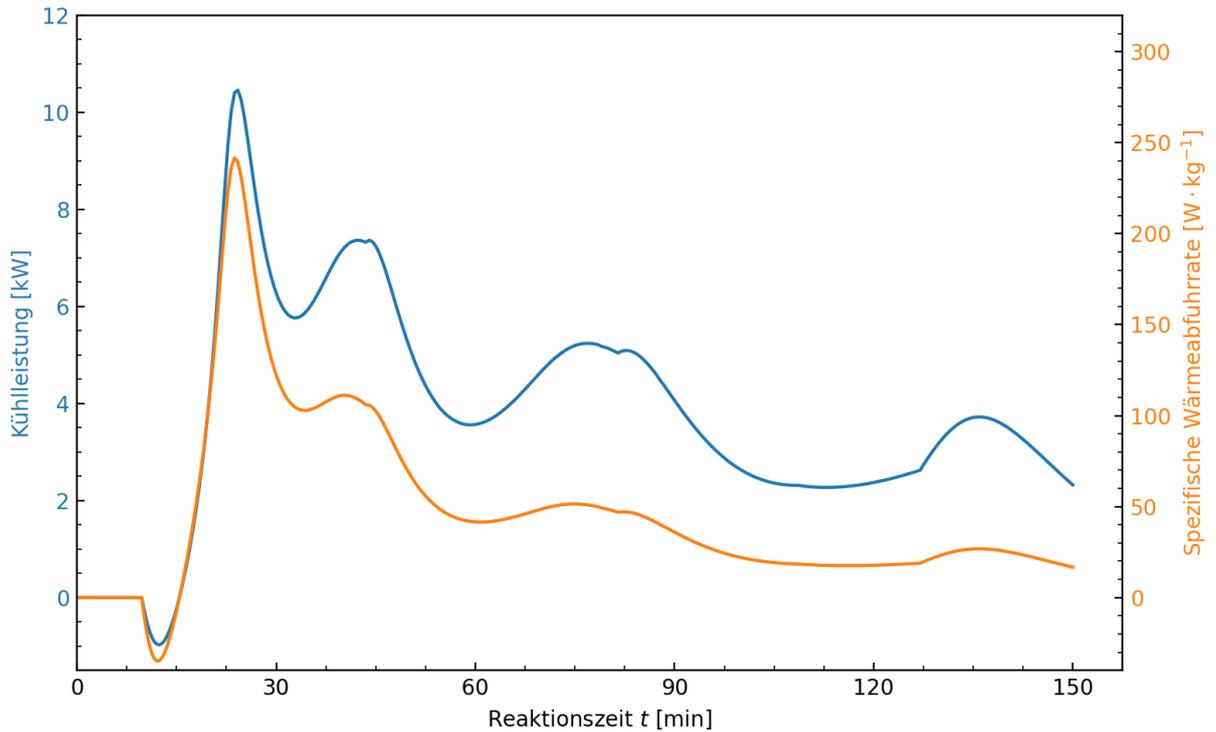


Abb. 46: Zeitlicher Verlauf der simulierten Kühlleistung des Reaktors und der spezifischen Wärmeabfuhrrate für die optimierte Rezeptur IV im 153 L-Maßstab.

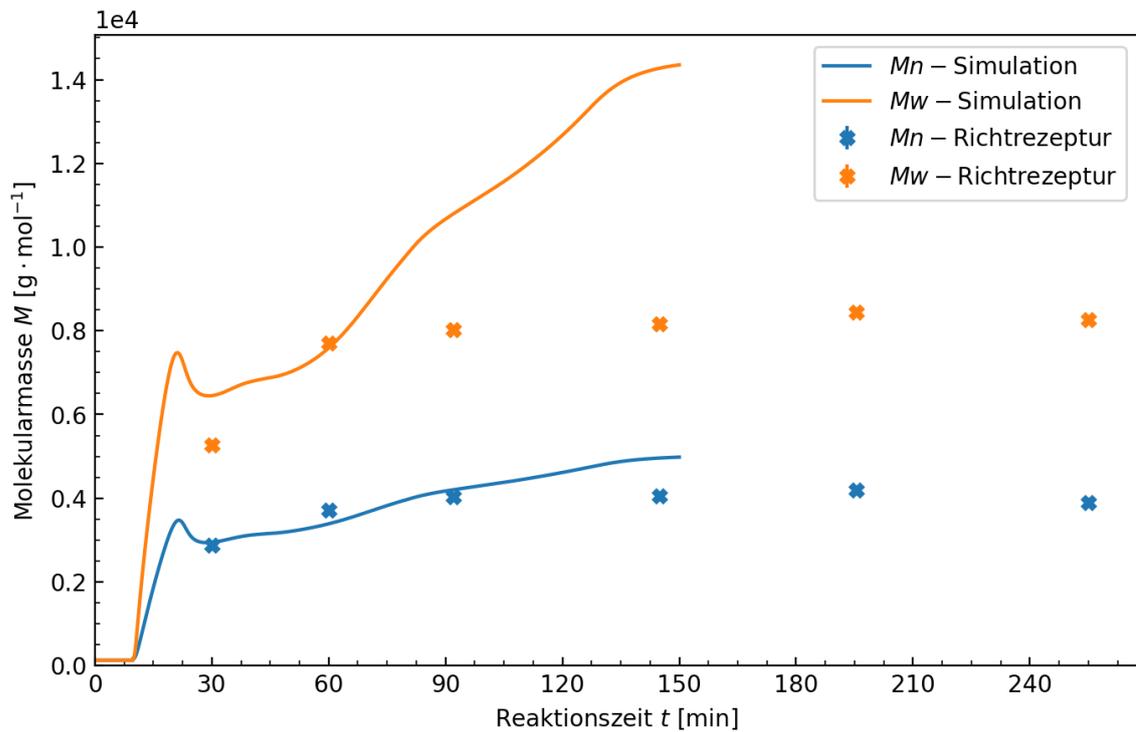


Abb. 47: Simulierter zeitlicher Verlauf der momentanen zahlenmittleren (blau) und gewichtsmittleren Molekularmassen (orange) der optimierten Rezeptur IV in isoperiboler Fahrweise im 153 L-Reaktor. Die Kreuze entsprechen den experimentellen Daten der Richtrezeptur durchgeführt bei 80 °C im 1 L-Reaktor.

Mit fortschreitender Reaktionszeit akkumuliert jedoch auch das unreaktierte Monomer im Reaktionsgemisch. Dies resultiert in einer Erhöhung des potentiellen adiabatischen Temperaturanstieges. Nach einer Reaktionszeit von 127 min verbleibt im Reaktionsgemisch 22 kg unreaktiertes Monomer, was in einem adiabatischen Temperaturanstieg von 113 K resultiert. Der liegt höher als in der TRAS 410<sup>[74]</sup> empfohlen und birgt damit ein potentielles Risiko für die experimentelle Durchführung der Reaktion.

Da bis zum Ende der Reaktion die Reaktortemperatur nicht unter 90 °C fällt, finden vermehrt Seitenreaktionen mit der im Vergleich zum Kettenwachstum größerer Aktivierungsenergie statt. Die Entwicklung der Molekularmasse verändert sich dadurch im Vergleich zur optimierten Rezeptur IV im 1 L Maßstab. Die Darstellung des Molekularmassenverlaufs der Reaktion zeigt Abb. 47.

Sowohl die momentanen zahlenmittlere als auch die gewichtsmittlere Molekularmasse erreichen nach ca. 21 min, ca. 12 min nach Dosierbeginn, ein Maximum bei einem  $M_n$  von 3500 g·mol<sup>-1</sup> und  $M_w$  von 7500 g·mol<sup>-1</sup>. Diese fallen innerhalb von weiteren 8 min Reaktionszeit um 600 g·mol<sup>-1</sup> für  $M_n$  bzw. 1100 g·mol<sup>-1</sup> für  $M_w$  ab. Anschließend wachsen die Molekularmassen nahezu linear auf einen finalen Wert von 5000 g·mol<sup>-1</sup> für  $M_n$  und 14300 g·mol<sup>-1</sup> für  $M_w$ . Besonders die gewichtsmittlere Molekularmasse  $M_w$  liegt zu fast 80 % über dem Zielwert von 8000 g·mol<sup>-1</sup>. Die zahlenmittlere Molekularmasse weicht zu 20 % vom Richtwert ab. Es resultiert ein PDI von 2.9 und damit eine breitere Molekularmassenverteilung des Produktes als in der 1 L-optimierten Rezeptur IV. Der PDI steigt ab einer Reaktionszeit von 50 min, ausgelöst durch die gewichtsmittlere Molekularmasse  $M_w$ , von einem zuvor konstanten Wert von 2.2 nahezu linear auf 2.9 (vgl. Abb. 68). Werden Zählspezies, so genannte *Counter*, in die kinetischen Differenzialgleichungen des Simulationsprogramms eingebaut, kann die absolute Anzahl an Seitenreaktionen bestimmter Reaktionsgruppen in Bezug auf frei wählbare Parameter simuliert werden. Das steilere Wachstum von  $M_w$  ist auf den höheren Anteil an Langketten- sowie Kurzkettenverzweigungsreaktionen bis zu einer Reaktionszeit von ca. 135 min gegenüber der 153 L-Richtrezeptur zurückzuführen. Die höheren Reaktionstemperaturen begünstigen Verzweigungsreaktionen, wodurch die gewichtsmittlere stärker als die zahlenmittlere Molekularmasse steigt. Auch der momentane Umsatz ist von der erhöhten Temperatur betroffen. Zuvor konnte am Reaktionsende immer ein vollständiger Umsatz verzeichnet werden. Der Umsatz der 153 L-optimierten Rezeptur IV liegt bei 88 %. Nach Ende der Reaktionssimulation sind noch 14.4 kg unreaktiertes Monomer im Reaktor enthalten.

Die 153 L-optimierte Rezeptur IV konnte erfolgreich simuliert werden. Die Auswertung hat ergeben, dass eine proportionale Skalierung von einem 1 L- auf einen 153 L-Maßstab mit einigen Herausforderungen einhergeht. In Bezug auf die Produkteigenschaften ist ausgelöst durch die große Wärmeerzeugung der Reaktion und damit hohen Reaktionstemperaturen ändern sich die Eigenschaften des Polymers hin zu einem disperseren Produkt mit einer hohen gewichtsmittleren Molekularmasse. Um den PDI wieder verkleinern zu können, muss der Anteil der stattfindenden Verzweigungsreaktionen durch Reduktion der Temperatur verringert werden. Es könnte versucht werden die Manteltemperatur zu regeln oder zunächst das Heizen mit Beginn des Temperaturhubs nach Dosierbeginn auszusetzen. Wenn dies nicht ausreichen sollte könnte auch eine zusätzliche Kühlung in den Reaktor eingebaut werden, wobei hier dann die veränderten Strömungsmechanismen untersucht werden müssten. Eine Gegenkühlung ist teuer und aufwendig, darum sollte die Reaktionstemperatur durch eine geeignete Dosierstrategie kontrolliert werden. Alternativ wäre die Kopplung der Dosierstrategie mit einem unbeheizten Mantel ab einer gewissen Reaktionszeit auch eine Möglichkeit, wenn eine neue Dosierstrategie nicht die gewünschten Erfolge bezüglich einer Reaktionszeitreduktion liefert. Auch die Sicherheit der Reaktionsführung betreffend, muss die entstehende Wärme und die Temperaturen reduziert werden, um gefährliche Situationen zu vermeiden. Es ist zu empfehlen eine längere Dosierzeit zu wählen und die Reaktanden in geringeren Raten zu fördern, damit gleichbleibende Reaktionsbedingungen geschaffen werden können. Dies hätte auch einen positiven Einfluss auf den Umsatz um ihn zu vervollständigen.

Es wird ersichtlich, dass für jeden Reaktor, besonders bei großen Veränderungen des Reaktionsvolumens, entsprechende Rezeptur- bzw. Prozessoptimierungen durchgeführt werden müssen, um einen sicheren Sollbetrieb gewährleisten zu können.

#### Fazit der simulierten Maßstabsvergrößerung

Zusammenfassend hat sich herausgestellt, dass eine simulativ betrachtete Maßstabsvergrößerung möglich ist. Aus der Simulation der Maßstabsvergrößerung lassen sich Rückschlüsse zur Durchführbarkeit des Experiments ziehen. Voraussetzung dafür ist es alle reaktorspezifischen Daten genau zu kennen (Reaktorvolumen und -maße, etc.) sowie ein möglichst genaues kinetisches Modell der durchgeführten Reaktion zu besitzen, da sonst keine zuverlässigen Simulationen möglich sind. Anhand des Modells dieser Arbeit wurde erfolgreich die erste Basis, ein evaluiertes und funktionierendes kinetisches Reaktionsmodell der

zu betrachtenden Reaktion, gelegt. Das Modell bietet auch die Möglichkeit Abschätzungen für den Reaktionsverlauf im schlimmsten Fall, *worst case*-Szenarien, zu treffen. Der Ausgang von fehlerhaften Einwaagen von Monomer oder Initiator, falsch eingestellten Dosierarten oder abweichende Temperatureinstellungen können anhand von Simulationen beurteilt werden.

Durch die Erweiterung des Modells um eine Wärmebilanzierung ist es zudem möglich die Reaktionswärme abzuschätzen und den Temperaturverlauf mit Kühlleistung sowie Wärmeabfuhraten zu untersuchen. Auch die zu erwartende potentielle adiabatische Temperaturerhöhung kann über den kompletten Reaktionsverlauf simuliert werden. Um eine möglichst genaue Simulation zu erreichen muss bekannt sein, welche technischen Grenzen des jeweils betrachteten Aufbaus bzw. Reaktor gegeben sind. Sind diese nicht vollständig bekannt, kommt es wiederum zu Fehlern in der Vorhersage, welche besonders in Bezug auf den simulierten Temperaturverlauf bzw. der Kühlleistung sicherheitstechnisch gravierend sein können.

Gesetzt dem Fall, dass für das Modell die fehlenden Parameter korrekt abgeschätzt wurden, konnte anhand der Simulation gezeigt werden, dass eine Durchführung der linearen Skalierung der Richtrezeptur in einen 153 L-Maßstab in den betrachteten Reaktor möglich ist. Aus den Ergebnissen der Simulation geht hervor, dass eine ausreichende Wärmeabfuhr für eine sichere experimentelle Reaktionsführung notwendig ist.

In der Reaktionszeit von 35-40 min ist ein Temperaturanstieg von 19 K zu verzeichnen. Dabei wird ein Reaktionswärmestrom von 7.2 kW freigesetzt. Die spezifische Wärmeabfuhrate muss in dem Reaktor zu dem Zeitpunkt mindestens  $117 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$  betragen, um die Reaktion gemäß dem dargestellten Temperaturprofil durchführen zu können. Dies entspricht einer absoluten Kühlleistung von 4.9 kW. Sind diese Bedingungen im Sollbetrieb gegeben, kann die Reaktion problemlos durchgeführt werden. Der simulierte potentielle adiabatische Temperaturanstieg ist zum Zeitpunkt der höchsten freien Monomerkonzentration im Reaktor am Dosierende am höchsten. Bei einer Reaktionszeit von 195 min sind im Reaktor 9 kg unreaktiertes Monomer enthalten, was einem potentiellen adiabatischen Temperaturhub von 63 K entspricht. Die finale zahlenmittlere Molekularmasse  $M_n$  des Produktes ist mit  $4200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  sehr gut getroffen. Die Abweichung beträgt 5 %. Die finale gewichtsmittlere Molekularmasse  $M_w$  liegt mit  $9800 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  22.5 % über dem Richtwert von ca.  $8000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Dadurch stieg der PDI auf 2.3 und das Polymer ist disperser als das der Richtrezeptur im 1 L-Reaktor. Der Umsatz war vollständig. Eine Polymerisation der Richtrezeptur im technischen Maßstab

kann unter Herstellung eines ähnlichen Polymerproduktes durchgeführt werden, wenn die Bedingungen der Wärmeabfuhr im Sollbetrieb gegeben sind.

Die 153 L-optimierte Rezeptur IV konnte ebenfalls erfolgreich simuliert werden. In der Reaktionszeit von 15-24 min ist innerhalb von 9 min ein Temperaturanstieg von 39 K zu verzeichnen. Die Reaktionstemperatur betrug am Maximum 119 °C. Der Wärmestrom beträgt 19.4 kW. Der Reaktor weist dabei eine Kühlleistung von 10.5 kW bzw. eine spezifische Wärmeabfuhrate von  $242 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$  auf. Die Temperatur sinkt in Folge wieder auf 102 °C. Es treten vier Temperatur- bzw. Wärmemaxima im Reaktionsverlauf auf, von dem der erste der höchste ist. Kann der erste Temperaturanstieg und der freiwerdende Wärmestrom zu dem Zeitpunkt abgeführt werden, ist der weitere Reaktionsverlauf auch möglich durchzuführen. Nach einer Reaktionszeit von 127 min verbleibt im Reaktionsgemisch 22 kg unreaktiertes Monomer, was in einem potentiellen adiabatischen Temperaturanstieg von 113 K resultieren könnte. In Bezug auf die Produkteigenschaften wurde ausgelöst durch die große Wärmezeugung der Reaktion und damit hohen Reaktionstemperaturen im Vergleich zu der 1 L-optimierten Rezeptur IV ein sehr disperses Produkt mit einer hohen gewichtsmittleren Molekularmasse simuliert. Die Molekularmassen wachsen auf einen finalen Wert von  $5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  für  $M_n$  und  $14300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  für  $M_w$ . Besonders die gewichtsmittlere Molekularmasse  $M_w$  liegt zu fast 80 % über dem Richtwert von  $8000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Wie bereits diskutiert ist die Molekularmasse nicht der einzige entscheidende Faktor der ähnlichen Eigenschaften von Polymeren. Die zahlenmittlere Molekularmasse weicht zu 20 % vom Richtwert ab. Es resultiert ein breiter verteiltes Polymer mit einem PDI von 2.9 gegenüber 2.1 im 1 L-Maßstab. Der Umsatz der 153 L-optimierten Rezeptur IV liegt bei 88 %. Im Falle der Simulation konnte mit einer Restmonomermasse von 14.4 kg kein vollständiger Umsatz erreicht werden. Aus den Simulationen wird ersichtlich, dass für jeden Reaktor, besonders bei großen Veränderungen des Reaktionsvolumens, entsprechende individuelle Rezeptur- bzw. Prozessoptimierungen durchgeführt werden müssen, um einen sicheren Sollbetrieb gewährleisten zu können. Allerdings wurde hier ein schneller und effizienter Weg zur ersten Abschätzung einer sicherheitstechnisch möglichen Maßstabsvergrößerung gezeigt.

## 7 Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Erhöhung der Raum-Zeitausbeute für eine Copolymerisation in Lösung mittels Simulation. Der Fokus lag auf dem Stoffsystem *n*-Butylacrylat (BA) und 2-Ethylhexylacrylat (EHA) in 2-Propanol (IPA). Es gibt mehrere Wege, wie im Anschluss verfahren werden könnte. Zum einen ließe sich das kinetische Modell auf ein anderes Lösungsmittel und/oder Initiator umbauen und diese untersuchen. Zum anderen könnte mit diesem Modell weitergearbeitet werden.

Im Bereich der Zeitoptimierungen wurde in vorliegender Arbeit auf eine Veränderung des Dosierprofils gesetzt. Statt einer kontinuierlichen Dosierung des Monomer-Initiator-Gemischs hat sich eine getrennte, stufenweise Dosierung von Monomeren und Initiator als zweckbestimmt erwiesen. Das Modell ist bereits dafür ausgelegt die Zusammensetzung des Produktes vorherzusagen, wodurch eine Einzeldosierung der Monomere ebenfalls in Betracht gezogen werden könnte. Darüber hinaus bestünde auch die Möglichkeit mit Temperaturprofilen zu arbeiten, sofern eine experimentelle Durchführung möglich ist. Dabei muss beachtet werden, dass bei höheren Temperaturen auch höhere  $M_w$  durch vermehrt auftretende Übertragungsreaktionen in Kauf genommen werden müssen. Dadurch wird der das Produkt disperser.

Eine Maßstabsvergrößerung wurde in der Simulation bereits durchgeführt. Bevor direkt in den Industriemaßstab übergegangen wird, sollte in einem geringeren Maßstab von 5-10 L das Modell einer kurzen Validierung unterzogen werden und in der Simulation nicht erfasste potentielle Gefahren eliminiert werden. Es muss für jeden Aufbau neu ausgelotet werden, welche technischen Grenzen des jeweils betrachteten Aufbaus bzw. Reaktors gegeben sind. Sind diese nicht vollständig bekannt, kommt es wiederum zu Fehlern in der Vorhersage des Reaktionsverlaufs. Eine weitere Untersuchung ist hierbei unter genau bestimmten und nicht nur teilweise abgeschätzten Parametern sinnvoll. Auch eine praktische Durchführung der Simulationen sollte durchgeführt werden.

## 8 Sicherheitshinweise

Die Sicherheitshinweise der verwendeten Chemikalien sind mit GHS-Gefahren-piktogramm, H- und P-Sätzen und dem Entsorgungsschlüssel in Tab. 19 veranschaulicht. In Tab. 20 sind die verwendeten KMR-Substanzen gemäß der Kategorien GHS 1A und 1B aufgeführt.

Tab. 19: Sicherheit und Entsorgung.<sup>[112,113],[21]</sup>

Substanz	Gefahren-piktogramm	H-Sätze	P-Sätze	Entsorgung <sup>(a)</sup>
Aceton		225, 319, 336, EUH066	210, 233, 305+351+338	(1)
<i>n</i> -Butylacetat		226, 336, EUH066	210	(1)
<i>n</i> -Butylacrylat		226, 302, 312, 315, 317, 319, 332, 335, 412	261, 273, 280, 305+351+388	(1)
PEROXAN PO / Trigonox 21S ( <i>t</i> -Butylperoxy-2-ethylhexanoat)		242, 317, 360F, 410	210, 220, 234, 273, 280, 391, 401, 410, 411+235, 420, 501	Bei 80 °C zersetzen, dann (1)
Ethanol, vergällt		225	210	(1)
2-Ethylhexylacrylat		315, 317, 335, 412	273, 280, 304+340+312, 333+313	(1)
Marlotherm® SH (Dibenzyltoluol)		304, 413	101, 102, 273, 301+310, 331, 405, 501	(1)
2-Propanol		225, 319, 336	210, 233, 305+351+338	(1)
Stickstoff		280	403	-
Tetrahydrofuran		225, 302, 319, 335, 351 EUH019	210, 233, 280, 370+378, 501	(1)
Toluol		225, 361d, 304, 373, 315, 336	210, 301+310, 331, 302+352	(1)
Trichlormethan-d (CDCl <sub>3</sub> )		302, 315, 319, 331, 351, 361d, 372, 373	261, 281, 305+351+338	(2)

(a) Entsorgungsschlüssel

(1) Behälter für halogenfreie Lösungsmittel.

(2) Behälter für halogenhaltige Lösungsmittel.

Tab. 20: Verwendete KMR-Substanzen gemäß Kategorien GHS 1A und 1B.<sup>[21],[114]</sup>

<b>Stoffname</b>	<b>CAS-Nummer</b>	<b>Verfahren und eingesetzte Menge</b>	<b>Kategorie</b>
<i>t</i> -Butylperoxy-2-ethylhexanoat	3006-82-4	Initiator, 2 L	R: 1B
Trichlormethan-d	865-49-6	NMR-Lösungsmittel, 40 mL	K: 1B

## 9 Literaturangabe

- [1] C. Plessis, G. Arzamendi, J. M. Alberdi, M. Agnely, J. R. Leiza, J. M. Asua, *Intramolecular Chain Transfer to Polymer in the Emulsion Polymerization of 2-Ethylhexyl Acrylate*; *Macromolecules* **2001**, *34*, 6138–6143.
- [2] E. Penzel, N. Goetz, *Solution Properties of Polyacrylic Esters*; *Die Angew. Makromol. Chem.* **1990**, *178*, 191–200.
- [3] A. M. Van Herk, *Historic Account of the Development in the Understanding of the Propagation Kinetics of Acrylate Radical Polymerizations*; *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1964–1968.
- [4] N. Ballard, J. M. Asua, *Radical Polymerization of Acrylic Monomers: An Overview*; *Prog. Polym. Sci.* **2018**, *79*, 40–60.
- [5] K. Matyjaszewski, T. P. Davis, *Heterogenous Systems*, **2002**.
- [6] J. M. Asua, *Emulsion Polymerization: From Fundamental Mechanisms to Process Developments*; *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2004**, *42*, 1025–1041.
- [7] N. M. Ahmad, F. Heatley, P. A. Lovell, *Chain Transfer to Polymer in Free-Radical Solution Polymerization of n-Butyl Acrylate Studied by NMR Spectroscopy*; *Macromolecules* **1998**, *31*, 2822–2827.
- [8] C. Plessis, G. Arzamendi, J. R. Leiza, H. A. S. Schoonbrood, D. Charmot, J. M. Asua, *A Decrease in Effective Acrylate Propagation Rate Constants Caused by Intramolecular Chain Transfer*; *Macromolecules* **2000**, *33*, 4–7.
- [9] E. Mavroudakos, K. Liang, D. Moscatelli, R. A. Hutchinson, *A Combined Computational and Experimental Study on the Free-Radical Copolymerization of Styrene and Hydroxyethyl Acrylate*; *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 1706–1716.
- [10] J. E. S. Schier, R. A. Hutchinson, *The Influence of Hydrogen Bonding on Radical Chain-Growth Parameters for Butyl methacrylate/2-Hydroxyethyl acrylate Solution Copolymerization*; *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 4567–4574.
- [11] J. E. S. Schier, D. Cohen-Sacal, R. A. Hutchinson, *Hydrogen Bonding in Radical Solution Copolymerization Kinetics of Acrylates and Methacrylates: A Comparison of Hydroxy- and Methoxy-Functionality*; *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 1943–1952.
- [12] S. Beuermann, D. A. Paquet, J. H. McMinn, R. A. Hutchinson, *Determination of Free-Radical Propagation Rate Coefficients of Butyl, 2-Ethylhexyl, and Dodecyl Acrylates by Pulsed-Laser Polymerization*; *Macromolecules* **1996**, *29*, 4206–4215.
- [13] S. Beuermann, M. Buback, *Rate Coefficients of Free-Radical Polymerization*

- Deduced from Pulsed Laser Experiments; Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 191–254.
- [14] M. Buback, *Propagation Kinetics in Radical Polymerization Studied via Pulsed Laser Techniques; Macromol. Symp.* **2009**, *275–276*, 90–101.
- [15] A. P. Haehnel, M. Schneider-Baumann, L. Arens, A. M. Misske, F. Fleischhaker, C. Barner-Kowollik, *Global Trends for  $k_p$ ? The Influence of Ester Side Chain Topography in Alkyl (Meth)Acrylates – Completing the Data Base; Macromolecules* **2014**, *47*, 3483–3496.
- [16] R. X. E. Willemse, A. M. van Herk, *Determination of Propagation Rate Coefficients of a Family of Acrylates with PLP-MALDI-ToF-MS; Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 539–545.
- [17] S. Beuermann, *Solvent Influence on Propagation Kinetics in Radical Polymerizations Studied by Pulsed Laser Initiated Polymerizations; Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1066–1088.
- [18] K. Liang, R. A. Hutchinson, J. Barth, S. Samrock, M. Buback, *Reduced Branching in Poly(butyl acrylate) via Solution Radical Polymerization in  $n$ -Butanol; Macromolecules* **2011**, *44*, 5843–5845.
- [19] K. Liang, R. A. Hutchinson, *The Effect of Hydrogen Bonding on Intramolecular Chain Transfer in Polymerization of Acrylates; Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1090–1095.
- [20] K. Liang, R. A. Hutchinson, *Solvent Effects on Free-Radical Copolymerization Propagation Kinetics of Styrene and Methacrylates; Macromolecules* **2010**, *43*, 6311–6320.
- [21] PERGAN, *Sicherheitsdatenblatt PEROXAN PO, Stand 27.01.2020.*;
- [22] E. T. Denisov, T. G. Denisova, T. S. Pokidova, *Handbook of Free Radical Initiators*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ.
- [23] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, Eds. , *Polymer Handbook*, 4. Auflage, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1999**.
- [24] J. M. Asua, S. Beuermann, M. Buback, P. Castignolles, B. Charleux, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, J. R. Leiza, A. N. Nikitin, J.-P. Vairon, A. M. van Herk, *Critically Evaluated Rate Coefficients for Free-Radical Polymerization, 5, Propagation Rate Coefficient for Butyl Acrylate; Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 2151–2160.
- [25] C. Barner-Kowollik, F. Günzler, T. Junkers, *Pushing the Limit: Pulsed Laser Polymerization of  $n$ -Butyl Acrylate at 500 Hz; Macromolecules* **2008**, *41*, 8971–8973.

- [26] K. B. Kockler, A. P. Haehnel, T. Junkers, C. Barner-Kowollik, *Determining Free-Radical Propagation Rate Coefficients with High-Frequency Lasers: Current Status and Future Perspectives*; *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 123–134.
- [27] X. Yu, L. J. Broadbelt, *Kinetic Study of 1,5-Hydrogen Transfer Reactions of Methyl Acrylate and Butyl Acrylate Using Quantum Chemistry*; *Macromol. Theory Simulations* **2012**, *21*, 461–469.
- [28] D. Cuccato, E. Mavrouidakis, M. Dossi, D. Moscatelli, *A Density Functional Theory Study of Secondary Reactions in n-Butyl Acrylate Free Radical Polymerization*; *Macromol. Theory Simulations* **2013**, *22*, 127–135.
- [29] N. Ballard, J. C. de la Cal, J. M. Asua, *The Role of Chain Transfer Agent in Reducing Branching Content in Radical Polymerization of Acrylates*; *Macromolecules* **2015**, *48*, 987–993.
- [30] N. M. Ahmad, F. Heatley, P. A. Lovell, *Chain Transfer to Polymer in Free-Radical Solution Polymerization of n-Butyl Acrylate Studied by NMR Spectroscopy*; *Macromolecules* **1998**, *31*, 2822–2827.
- [31] C. Farcet, J. Belleney, B. Charleux, R. Pirri, *Structural Characterization of Nitroxide-Terminated Poly( n -butyl acrylate) Prepared in Bulk and Miniemulsion Polymerizations*; *Macromolecules* **2002**, *35*, 4912–4918.
- [32] A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, G. A. Kalfas, J. R. Richards, C. Bruni, *The Effect of Intramolecular Transfer to Polymer on Stationary Free-Radical Polymerization of Alkyl Acrylates, 3 - Consideration of Solution Polymerization up to High Conversions*; *Macromol. Theory Simulations* **2009**, *18*, 247–258.
- [33] S. Y. Yu-Su, F. C. Sun, S. S. Sheiko, D. Konkolewicz, H. Lee, K. Matyjaszewski, *Molecular Imaging and Analysis of Branching Topology in Polyacrylates by Atomic Force Microscopy*; *Macromolecules* **2011**, *44*, 5928–5936.
- [34] C. Plessis, G. Arzamendi, J. R. Leiza, H. A. S. Schoonbrood, D. Charmot, J. M. Asua, *Modeling of Seeded Semibatch Emulsion Polymerization of n-BA*; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 3883–3894.
- [35] R. X. E. Willemsse, A. M. van Herk, E. Panchenko, T. Junkers, M. Buback, *PLP–ESR Monitoring of Midchain Radicals in n-Butyl Acrylate Polymerization*; *Macromolecules* **2005**, *38*, 5098–5103.
- [36] C. Former, J. Castro, C. M. Fellows, R. I. Tanner, R. G. Gilbert, *Effect of Branching and Molecular Weight on the Viscoelastic Properties of Poly(butyl acrylate)*; *J.*

*Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2002**, *40*, 3335–3349.

- [37] D. Charnot, in *Polym. Dispersions Princ. Appl.*, Springer Netherlands, Dordrecht, **1997**, pp. 79–96.
- [38] C. Plessis, G. Arzamendi, J. R. Leiza, H. a S. Schoonbrood, D. Charnot, J. M. Asua, *Seeded Semibatch Emulsion Polymerization of n-Butyl Acrylate. Kinetics and Structural Properties; Macromolecules* **2000**, *33*, 5041–5047.
- [39] C. Quan, M. Soroush, M. C. Grady, J. E. Hansen, W. J. Simonsick, *High-Temperature Homopolymerization of Ethyl Acrylate and n-Butyl Acrylate: Polymer Characterization; Macromolecules* **2005**, *38*, 7619–7628.
- [40] A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, *The Effect of Intramolecular Transfer to Polymer on Stationary Free Radical Polymerization of Alkyl Acrylates; Macromolecules* **2005**, *38*, 1581–1590.
- [41] J. Chiefari, J. Jeffery, R. T. A. Mayadunne, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Chain Transfer to Polymer: A Convenient Route to Macromonomers; Macromolecules* **1999**, *32*, 7700–7702.
- [42] J. Chiefari, J. Jeffery, R. T. A. Mayadunne, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, in *ACS Symp. Ser.*, **2000**, pp. 297–312.
- [43] A.-M. Zorn, T. Junkers, C. Barner-Kowollik, *Synthesis of a Macromonomer Library from High-Temperature Acrylate Polymerization; Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 2028–2035.
- [44] A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, W. Wang, G. A. Kalfas, J. R. Richards, C. Bruni, *Effect of Intramolecular Transfer to Polymer on Stationary Free-Radical Polymerization of Alkyl Acrylates, 5 - Consideration of Solution Polymerization up to High Temperatures; Macromol. React. Eng.* **2010**, *4*, 691–706.
- [45] W. Wang, A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, *Consideration of Macromonomer Reactions in n-Butyl Acrylate Free Radical Polymerization; Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 2022–2027.
- [46] K. Pahnke, J. Brandt, G. Gryn'ova, C. Y. Lin, O. Altintas, F. G. Schmidt, A. Lederer, M. L. Coote, C. Barner-Kowollik, *Entropy-Driven Selectivity for Chain Scission: Where Macromolecules Cleave; Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 1514–1518.
- [47] N. Ballard, S. Hamzehlou, F. Ruipérez, J. M. Asua, *On the Termination Mechanism in the Radical Polymerization of Acrylates; Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 1364–1368.

- [48] C. Kiparissides, A. Krallis, D. Meimaroglou, P. Pladis, A. Baltsas, *From Molecular to Plant-Scale Modeling of Polymerization Processes: A Digital High-Pressure Low-Density Polyethylene Production Paradigm*; *Chem. Eng. Technol.* **2010**, *33*, 1754–1766.
- [49] M. Zhang, W. H. Ray, *Modeling of “Living” Free-Radical Polymerization Processes. I. Batch, Semibatch, and Continuous Tank Reactors*; *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 1630–1662.
- [50] R. Wang, Y. Luo, B. Li, X. Sun, S. Zhu, *Design and Control of Copolymer Composition Distribution in Living Radical Polymerization Using Semi-Batch Feeding Policies: A Model Simulation*; *Macromol. Theory Simulations* **2006**, *15*, 356–368.
- [51] D. Colombani, *Chain-growth control in free radical polymerization*; *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1649–1720.
- [52] A. E. Hamielec, J. F. MacGregor, A. Penlidis, *Multicomponent Free-Radical Polymerization in Batch, Semi-batch and Continuous Reactors*; *Makromol. Chemie. Macromol. Symp.* **1987**, *10–11*, 521–570.
- [53] R. J. Minari, G. Caceres, P. Mandelli, M. M. Yossen, M. Gonzalez-Sierra, J. R. Vega, L. M. Gugliotta, *Semibatch Aqueous-Solution Polymerization of Acrylic Acid: Simultaneous Control of Molar Masses and Reaction Temperature*; *Macromol. React. Eng.* **2011**, *5*, 223–231.
- [54] D. Li, M. C. Grady, R. A. Hutchinson, *High-Temperature Semibatch Free Radical Copolymerization of Butyl Methacrylate and Butyl Acrylate*; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 2506–2517.
- [55] A. Seyedi, M. Najafi, G. T. Russell, Y. Mohammadi, E. Vivaldo-Lima, A. Penlidis, *Initiator Feeding Policies in Semi-Batch Free Radical Polymerization: A Monte Carlo Study*; *Processes* **2020**, *8*, 1291.
- [56] T. Kreft, W. F. Reed, *Predictive Control and Verification of Conversion Kinetics and Polymer Molecular Weight in Semi-batch Free Radical Homopolymer Reactions*; *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 2288–2303.
- [57] K. Liang, T. R. Rooney, R. A. Hutchinson, *Solvent Effects on Kinetics of 2-Hydroxyethyl Methacrylate Semibatch Radical Copolymerization*; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 7296–7304.
- [58] H. Schuler, Ed. , *Prozeßsimulation*, VCH Wiley, Weinheim, **1995**.

- [59] C. Schütte, M. Wulkow, *A Hybrid Galerkin-Monte-Carlo Approach to Higher-Dimensional Population Balances in Polymerization Kinetics*; *Macromol. React. Eng.* **2010**, *4*, 562–577.
- [60] M. Wulkow, M. Busch, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, *Implementing the reversible addition-fragmentation chain transfer process in PREDICI*; *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2004**, *42*, 1441–1448.
- [61] K.-D. Hungenberg, K. Knoll, M. Wulkow, *Absolute Propagation Rate Coefficients in Radical Polymerization from Gel Permeation Chromatography of Polymers Produced by *i* Intermittent Initiation*; *Macromol. Theory Simulations* **1997**, *6*, 393–426.
- [62] M. Ali Parsa, I. Kozhan, M. Wulkow, R. A. Hutchinson, *Modeling of Functional Group Distribution in Copolymerization: A Comparison of Deterministic and Stochastic Approaches*; *Macromol. Theory Simulations* **2014**, *23*, 207–217.
- [63] M. Wulkow, J. R. Richards, *Evaluation of the Chain Length Distribution in Free-Radical Emulsion Polymerization—The Compartmentalization Problem*; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 7275–7295.
- [64] X. E. E. Reynhout, J. Meuldijk, B. A. H. Drinkenburg, P. D. Iedema, M. Wulkow, *A Novel Method to Model Emulsion Polymerization Kinetics: The Explicit Radical-Particle Size Distribution Approach*; *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2005**, *44*, 707–740.
- [65] M. Wulkow, *Computer Aided Modeling of Polymer Reaction Engineering-The Status of Predici, I-Simulation*; *Macromol. React. Eng.* **2008**, *2*, 461–494.
- [66] K.-D. Hungenberg, M. Wulkow, *Modeling and Simulation in Polymer Reaction Engineering*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2018**.
- [67] EKATO, Paravisc,  
<https://www.ekato.de/de/produkte/ruehrwerkskomponenten/ruehrorgane/paravisc/>,  
(letzter Zugriff am **17.02.2020**).
- [68] C. Schwarz, *Deterministische Untersuchungen Der Copolymerisationsparameter Der Lösungspolymerisation von Vinylacetat Und N-Butylacrylat*, Bachelorthesis, Universität Hamburg, **2016**.
- [69] T. Junkers, M. Schneider-Baumann, S. S. P. Koo, P. Castignolles, C. Barner-Kowollik, *Determination of Propagation Rate Coefficients for Methyl and 2-Ethylhexyl Acrylate via High Frequency PLP-SEC under Consideration of the Impact of Chain Branching*; *Macromolecules* **2010**, *43*, 10427–10434.
- [70] D. R. Lide [Hrsg.], *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84. Auflage, CRC

- Press, Boca Raton, **2003**.
- [71] Physik Universität Frankfurt, Spezifische Wärmekapazität einiger Materialien, [https://elearning.physik.uni-frankfurt.de/data/FB13-PhysikOnline/lm\\_data/lm\\_282/auto/anhang1/cd425.htm](https://elearning.physik.uni-frankfurt.de/data/FB13-PhysikOnline/lm_data/lm_282/auto/anhang1/cd425.htm), (letzter Zugriff am **17.07.2019**).
- [72] Duran Group, DURAN® Eigenschaften, <http://www.duran-group.com/de/ueber-duran/duran-eigenschaften.html>, (letzter Zugriff am **15.06.2018**).
- [73] R. M. Joshi, *Heats of Polymeric Reactions. Part I. Construction of the Calorimeter and Measurements on Some New Monomers*; *J. Polym. Sci.* **1962**, *56*, 313–338.
- [74] Bundesministerium für Umwelt Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bundesministerium der Justiz, *Bekanntmachung Einer Sicherheitstechnischen Regel Der Kommission Für Anlagensicherheit (TRAS 410 – Erkennen Und Beherrschen Exothermer Chemischer Reaktionen)*, Bundesanzeiger, **2012**.
- [75] A. Ketelsen, Einsatz Der In-Line Nahinfrarot-Spektroskopie Zur Modellbasierten Inprozesskontrolle Bei Der Technischen Polyacrylatherstellung, Dissertation, Universität Hamburg, **2019**.
- [76] Nouryon, Trigonox 21S, Produktdatenblatt.
- [77] K. C. Betz, K. C. Betz, Spektroskopische in-Line Reaktionsverfolgung Einer Acrylat-Copolymerisation, Masterthesis, Universität Hamburg, **2019**.
- [78] A. Rudin, P. Choi, in *Elem. Polym. Sci. Eng.*, Elsevier, San Diego, **2013**, pp. 341–389.
- [79] S. Hamzehlou, Y. Reyes, R. Hutchinson, J. R. Leiza, *Copolymerization of n-Butyl Acrylate and Styrene: Terminal Vs Penultimate Model*; *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 1668–1678.
- [80] A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, *Effect of Intramolecular Transfer to Polymer on Stationary Free Radical Polymerization of Alkyl Acrylates, 4 - Consideration of Penultimate Effect*; *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1981–1988.
- [81] A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, M. Buback, P. Hesse, *Determination of Intramolecular Chain Transfer and Midchain Radical Propagation Rate Coefficients for Butyl Acrylate by Pulsed Laser Polymerization*; *Macromolecules* **2007**, *40*, 8631–8641.
- [82] J. Barth, M. Buback, P. Hesse, T. Sergeeva, *Termination and Transfer Kinetics of Butyl Acrylate Radical Polymerization Studied via SP-PLP-EPR*; *Macromolecules* **2010**, *43*, 4023–4031.

- [83] L. Couvreur, G. Piteau, P. Castignolles, M. Tonge, B. Coutin, B. Charleux, J.-P. Vairon, *Pulsed-Laser Radical Polymerization and Propagation Kinetic Parameters of Some Alkyl Acrylates*; *Macromol. Symp.* **2001**, *174*, 197–208.
- [84] K. B. Kockler, A. P. Haehnel, F. Fleischhaker, M. Schneider-Baumann, A. M. Misske, C. Barner-Kowollik, *No Apparent Correlation of  $k_p$  with Steric Hindrance for Branched Acrylates*; *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 1573–1582.
- [85] N. Ballard, S. Hamzehlou, J. M. Asua, *Intermolecular Transfer to Polymer in the Radical Polymerization of *n*-Butyl Acrylate*; *Macromolecules* **2016**, *49*, 5418–5426.
- [86] S. Hamzehlou, N. Ballard, Y. Reyes, A. Aguirre, J. M. Asua, J. R. Leiza, *Analyzing the Discrepancies in the Activation Energies of the Backbiting and  $\beta$ -Scission Reactions in the Radical Polymerization of *n*-Butyl Acrylate*; *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 2069–2077.
- [87] J. B. Lena, M. Deschamps, N. F. Sciortino, S. L. Masters, M. A. Squire, G. T. Russell, *Effects of Chain Transfer Agent and Temperature on Branching and  $\beta$ -Scission in Radical Polymerization of 2-Ethylhexyl Acrylate*; *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, *219*, 1–15.
- [88] S. Maeder, R. G. Gilbert, *Measurement of Transfer Constant for Butyl Acrylate Free-Radical Polymerization*; *Macromolecules* **1998**, *31*, 4410–4418.
- [89] S. Nandi, M. Singh, P. V. T. Raghuram, *Chain Transfer of Alcohols in the Polymerization of Acrylic Esters*; *Makromol. Chemie* **1982**, 1467–1472.
- [90] N. Ballard, A. Veloso, J. Asua, *Mid-Chain Radical Migration in the Radical Polymerization of *n*-Butyl Acrylate*; *Polymers (Basel)*. **2018**, *10*, 765.
- [91] M. Fineman, S. D. Ross, *Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization*; *J. Polym. Sci.* **1950**, *5*, 259–262.
- [92] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 5. Auflage, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, **2014**.
- [93] R. O. Ebewe, *Polymer Science and Technology*, CRC Press LLC, New York, **2000**.
- [94] F. R. Mayo, F. M. Lewis, C. Walling, *Propagation. Copolymerisation: The Effects of Structure on the Reactions of Ethylenic Bonds with Free Radicals*; *Discuss. Faraday Soc.* **1947**, *2*, 285.
- [95] A. L. Polic, T. A. Duever, A. Penlidis, *Case Studies and Literature Review on the Estimation of Copolymerization Reactivity Ratios*; *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1998**, *36*, 813–822.

- [96] T. Kelen, F. Tüdös, B. Turcsányi, *Confidence Intervals for Copolymerization Reactivity Ratios Determined by the Kelen-Tüdös Method*; *Polym. Bull.* **1980**, *2*, 71–76.
- [97] F. Tüdös, T. Kelen, *Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. V. Planning of Experiments*; *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* **1981**, *16*, 1283–1297.
- [98] S. P. Rao, S. Ponratnam, S. L. Kapur, P. K. Iyer, *Kelen-Tüdös Method Applied To The Analysis Of High-Conversion Copolymerization Data*; *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1976**, *14*, 513–516.
- [99] F. Tüdös, T. Kelen, T. Földes-Bereznich, B. Turcsányi, *Analysis of Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. III. Linear Graphic Method for Evaluating Data Obtained at High Conversion Levels*; *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* **1976**, *10*, 1513–1540.
- [100] T. Kelen, F. Tüdös, *Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method*; *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* **1975**, *9*, 1–27.
- [101] V. A. Gabriel, M. A. Dubé, *Bulk Free-Radical Co- and Terpolymerization of n-Butyl Acrylate/2-Ethylhexyl Acrylate/Methyl Methacrylate*; *Macromol. React. Eng.* **2018**, 1800057.
- [102] T. Alfrey, C. C. Price, *Relative Reactivities in Vinyl Copolymerization*; *J. Polym. Sci.* **1947**, *2*, 101–106.
- [103] T. P. Davis, K. F. O’Driscoll, M. C. Piton, M. A. Winnik, *Copolymerization propagation kinetics of styrene with alkyl acrylates*; *Polym. Int.* **1991**, *24*, 65–70.
- [104] W. V. Smith, *The Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization*; *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3695–3702.
- [105] A. Shamsabadi, N. Moghadam, S. Srinivasan, P. Corcoran, M. Grady, A. Rappe, M. Soroush, *Study of n-Butyl Acrylate Self-Initiation Reaction Experimentally and via Macroscopic Mechanistic Modeling Processes 2016*, *4*, 15; *Processes* **2016**, *4*, 26.
- [106] G. Emig, E. Klemm, *Technische Chemie*, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2005**.
- [107] N. Ballard, J. C. De La Cal, J. M. Asua, *The Role of Chain Transfer Agent in Reducing Branching Content in Radical Polymerization of Acrylates*; *Macromolecules* **2015**, *48*, 987–993.

- [108] F. Kandelhard, Die Reaktionskalorimetrie Zur Prozesskontrolle Bei Unterschiedlicher Prozessführung, Dissertation, Universität Hamburg, **2019**.
- [109] *VDI-Wärmeatlas*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [110] D. S. Christen, *Praxiswissen Der Chemischen Verfahrenstechnik*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2005**.
- [111] Maschinensucher.de, KARASEK Reaktor, 153 L,  
<https://www.maschinensucher.de/m-m/i-4518233>, (letzter Zugriff am **05.11.2020**).
- [112] Gesetzliche Deutsche Unfallversicherung, Gefahrstoffinformationssystem,  
<http://gestis.itrust.de>, (letzter Zugriff am **09.10.2019**).
- [113] SigmaAldrich, Chemikaliendatenbank, <http://www.sigmaaldrich.com>, (letzter Zugriff am **09.10.2019**).
- [114] Institut für Arbeitsschutz, KMR-Liste, **2019**.

## 10 Anhang

### 10.1 Geräte und Methoden

#### Polymerisationsexperimente

Die Polymerisationsexperimente wurden in einem 1000 mL Glasreaktionsgefäß, zyl. DN 120, starkw. GL 32 der Firma Rettberg mit einem Paravisc-Rührer durchgeführt. Betrieben wurde dieser mit dem Rührmotor Eurostar digital von der Firma IKA Labortechnik. Temperiert wurde mithilfe des Thermostaten Julabo MH-4 mit Marlotherm SH, bei den Temperatursensoren handelte es sich um PT100. Die Reaktanden wurden über die Hubkolbenpumpen gamma X von Prominent in Kombination mit einer Waage von Mettler oder die Verdrängerpumpen SyrDos von der HiTec Zang GmbH.

Die Reaktorsteuerung und Aufnahme von Mess- und Prozessdaten wurden mit dem Programm Labvision über den LabManager der Firma HiTec Zang GmbH erfasst sowie geregelt und gesteuert.

Die Experimente zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter wurden in Reagenzgläser (160x16mm) mit Gummistopfen (14-18x20mm) in einem Ölbad durchgeführt. Bei dem Temperiermedium handelte es sich um Marlotherm SH. Temperiert wurde mithilfe des Thermostaten Julabo MH-4.

#### Molekularmassenbestimmung

Die Molekularmassen wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Es wurden folgende Geräte benutzt: Knauer K-4002 2-Kanal Degasser, FLOM Intelligent Pump AI-12-13, Knauer Smartline 3800 Autosampler mit 20 µL Probenschleife; Säulen: 1x PLgel 10 µm Guard Säule von Agilent, Säule aus eigener Herstellung mit Füllmaterial Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer kalibriert für einen Trennbereich von 360-500.000 g·mol<sup>-1</sup>; Detektoren: Hitachi-Merck 655A Variable Wavelength UV-Detektor, Schambeck SFD GmbH RI 2000 Detektor; Knauer elektrisches 6-Port Schaltventil.

Der Eluent THF wurde mit einer Dosierrate von 1 mL·min<sup>-1</sup> dosiert, interner Standard war Toluol. Die Kalibrierung erfolgte mit linearen Polystyrol-Standards verschiedener Molekularmassen. Als Messsoftware kam Chromatographica\_M\_V1.0.02 zum Einsatz und die Auswertung erfolgte über die Software Chromatographica V1.0.25.

### Umsatzbestimmung

Der Umsatz wurde gravimetrisch sowie gaschromatographisch (GC) bestimmt.

Bei der gravimetrischen Bestimmung wurde die Probe in ein ausgewogenes Aluschälchen überführt und im Stickstoffgegenstrom sowie unter vermindertem Druck im Vakuumschrank mit Öldrehschieberpumpe und Doppelkühlfalle bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Differenzwiegung der Proben vor und nach Trocknung lieferten die Masse des trockenen Polymers. Bei der gaschromatographischen Analyse wurde der Umsatz über den Restmonomeranteil im Polymer berechnet. Es wurde der Gaschromatograph Agilent 7820A mit einer 50 m CP WAX 85 Säule und einem Flammenionisationsdetektor mit Wasserstoff als Trägergas verwendet.

### Bestimmung der Polymerzusammensetzung

Die Polymerzusammensetzung wurde zum einen aus der gaschromatischen Analyse der Restmonomers in der Probe bestimmt (siehe GC oben).

Zum anderen wurden kernspintomographische Analysen durchgeführt. Bei dem verwendeten Gerät handelte es sich um den Bruker Avance I 500 MHz (AV500) mit einem 5 mm BBI Probenkopf mit ATM und  $z$ -Gradient. Der Probenwechsel erfolgte automatisch über den Probenwechsler B-ACS. Das Gerät wurde mit dem Programm TOPSPIN 2.1 der Firma Bruker betrieben.

Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte über das Programm MestReNova der Firma Mestrelab Research.

### Rheologische Untersuchungen

Die rheologischen Messungen zu Bestimmung der Viskosität der Polymere wurde mit dem Rheometer DHR-2 der Firma TA Instruments durchgeführt. Das Gerät verfügt über folgende Eigenschaften: Drehmoment von 2 nNm-200 mNm, einem Frequenzbereich von 10-100 Hz, einer Winkelgeschwindigkeit von 0-300  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$  sowie einer örtlichen Auflösung von 10 nrad.

## 10.2 Ergänzende Tabellen

In diesem Kapitel werden zum weiteren Verständnis der Hauptkapitel ergänzende Tabellen dargestellt.

Tab. 21:  $Q$ -,  $e$ - und die daraus berechneten  $r$ -Werte für das Comonomerpaar *n*-Butylacrylat (BA) und 2-Ethylhexylacrylat (EHA).

Monomer	$Q^{[70]}$	$e^{[70]}$	$r$ -Wert
BA	0.38	0.85	0.61
EHA	0.37	0.24	1.13

Tab. 22: Benötigte Parameter für das um die Wärmeberechnung erweiterte Simulationsmodell für die Reaktoren im Maßstab 1 L und 153 L.

Reaktorvolumen	1 L	153 L
Reaktordurchmesser	$1.2 \cdot 10^{-1}$ m	$4.9 \cdot 10^{-1}$ m
Reaktorhöhe	$1.4 \cdot 10^{-1}$ m	1.75 m
Wandstärke	$5 \cdot 10^{-3}$ m	$5 \cdot 10^{-3}$ m
Mantelspaltbreite	$1.3 \cdot 10^{-1}$ m	$1.3 \cdot 10^{-1}$ m
Manteleingangstemperatur	80 °C	
Rührerart	Paravisc	
Rührerdrehzahl	90 rpm	
Rührerlänge	$1.15 \cdot 10^{-1}$ m	$4.85 \cdot 10^{-1}$ m
Wärmeleitfähigkeit Reaktormaterial <sup>[73]</sup>	Glas: $7.6 \cdot 10^{-1}$ W·K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> Edelstahl: $8.02 \cdot 10^1$ W·K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>	
Polymerisationsenthalpie <sup>[73]</sup>	78 kJ·mol <sup>-1</sup>	

### 10.3 Ergänzende Abbildungen

In diesem Kapitel werden zum weiteren Verständnis der Hauptkapitel ergänzende Abbildungen dargestellt.

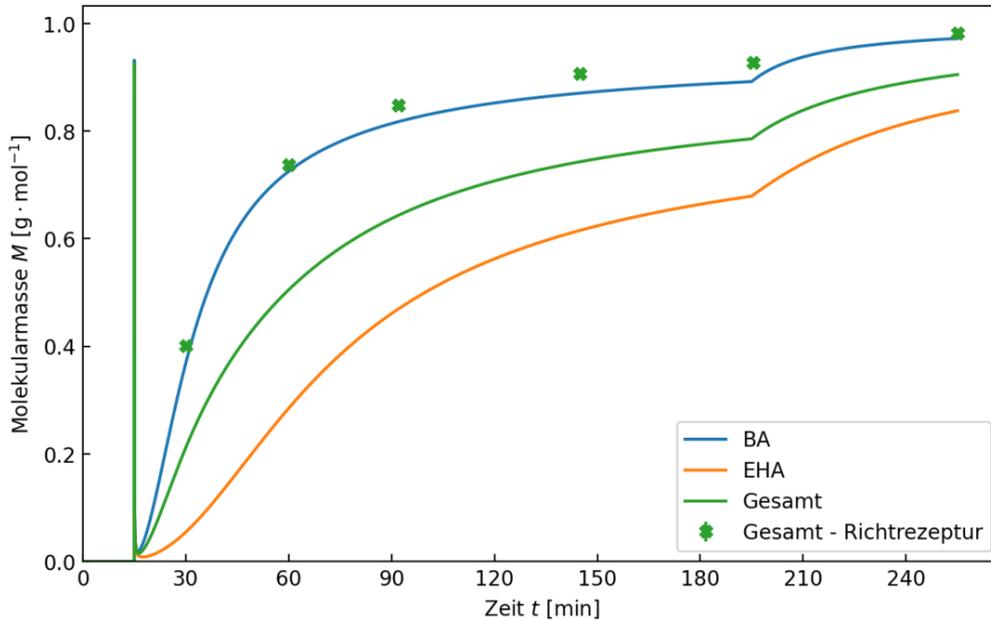


Abb. 48: Zeitlicher Verlauf des Gesamtumsatzes für die Simulation mit dem Modell der parallel ablaufenden Homopolymerisationen von BA und EHA. Die durchgezogene Linie entspricht der Simulation und die Kreuze den experimentellen Werten der Richtrezeptur.

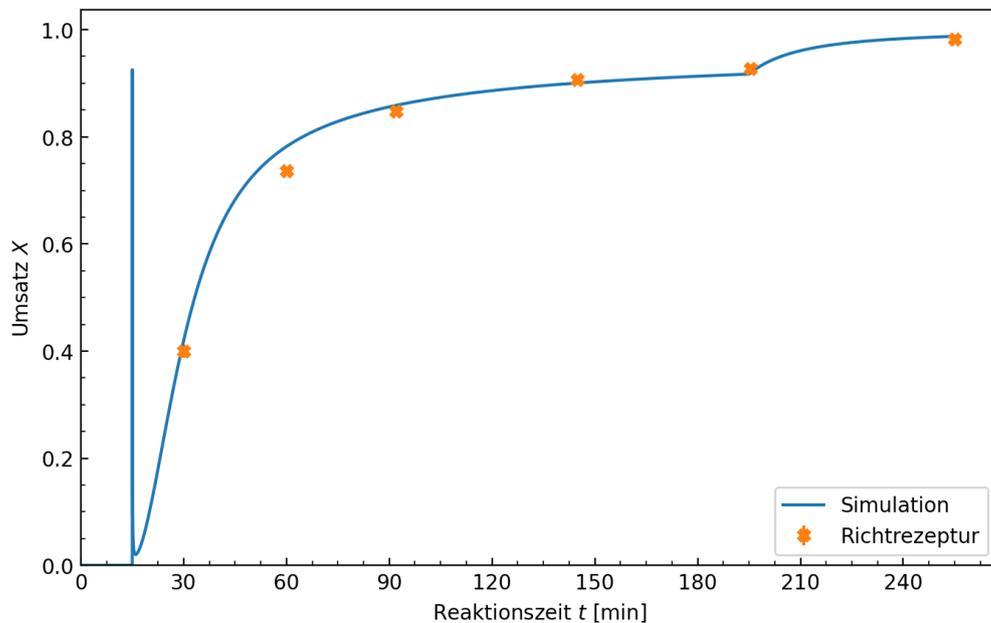


Abb. 49: Gesamtumsatzverlauf der Copolymerisation von BA und EHA mittels der evaluierten Literaturkonstanten und experimentell bestimmten  $r$ -Werten. Die durchgezogene Linie entspricht der Simulation und die Kreuze den experimentellen Werten der Richtrezeptur.

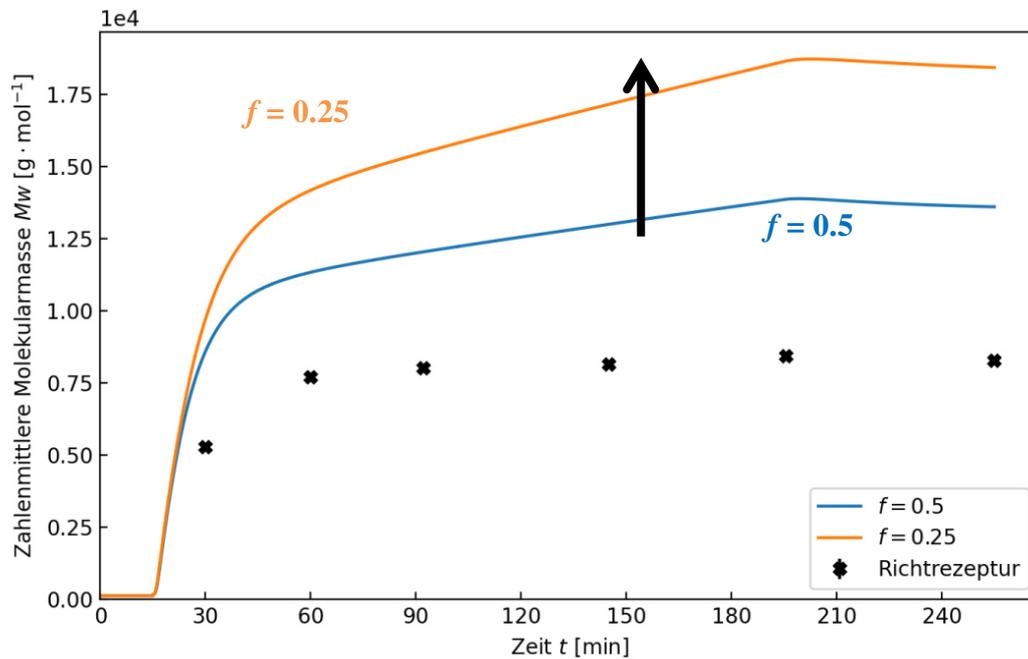


Abb. 50: Veränderung der simulierten gewichtsmittleren Molekularmasse  $M_w$  durch Veränderung des  $f$ -Faktors von 0.5 auf 0.25. Die Kreuze entsprechen den experimentellen Daten der Richtrezeptur.

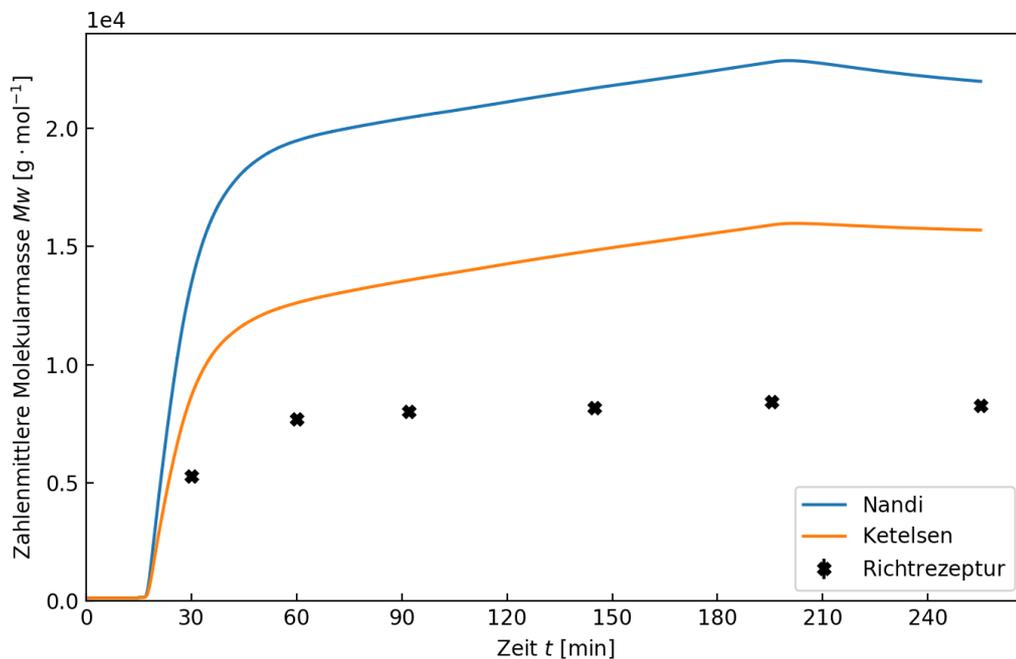


Abb. 51: Vergleich der Simulationen der Richtrezeptur der gewichtsmittleren Molekularmassen  $M_w$  mit den Übertragungskonstanten  $C_{tr}$  von NANDI<sup>[89]</sup> (blau) und KETELSEN<sup>[75]</sup> (orange). Zusätzlich aufgetragen sind die experimentellen Datenpunkte für  $M_w$  der Richtrezeptur.

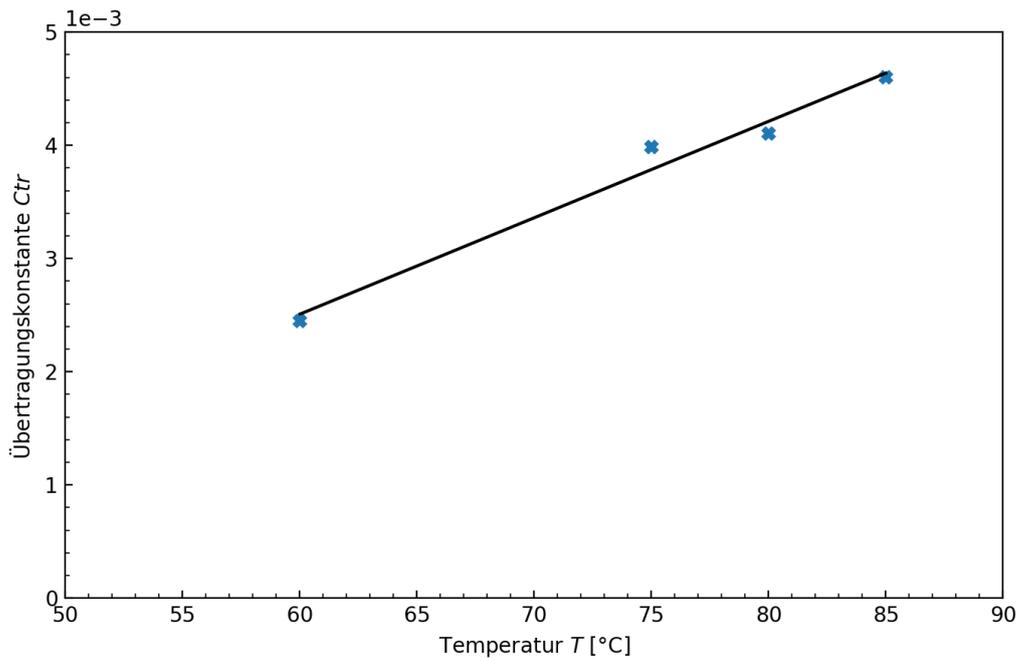


Abb. 52: Graphische Darstellung der bestimmten Übertragungskonstanten  $C_{tr}$  in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur  $T$ .

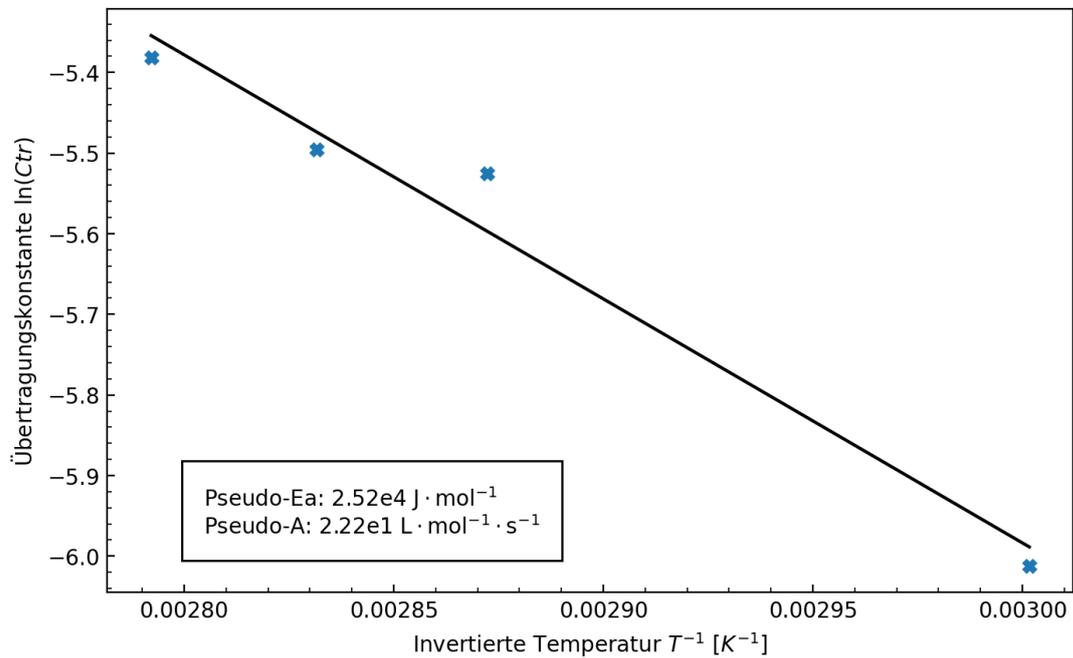


Abb. 53: Pseudo-Arrheniusbetrachtung der Übertragungskonstanten  $C_{tr}$ .

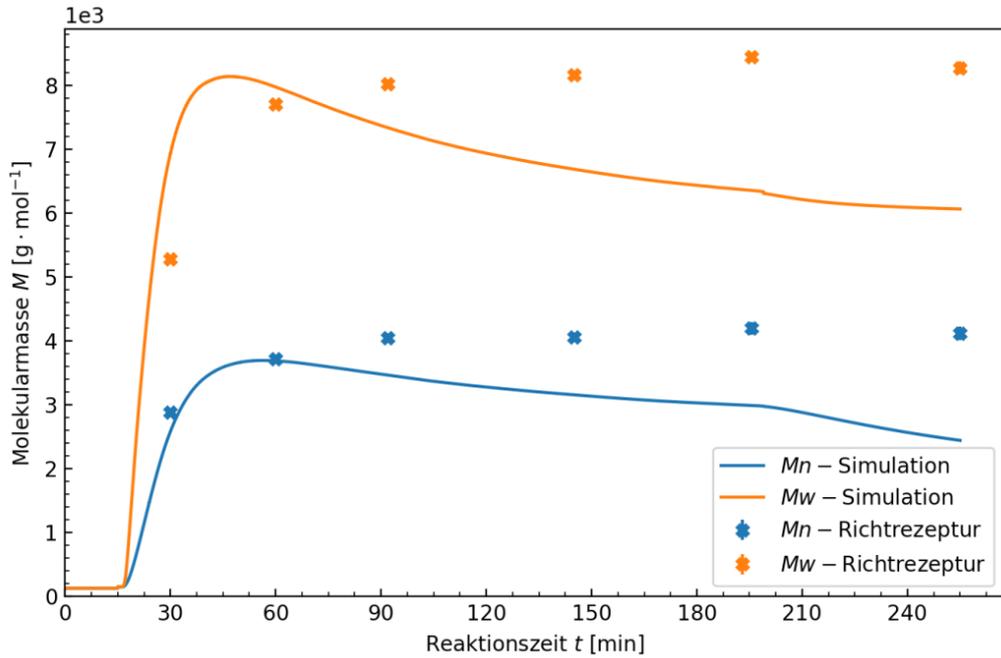


Abb. 54: Simulierter Verlauf der Molekularmassen  $M_n$  und  $M_w$  der Richtrezeptur mit dem geschätzten Parameter der Radikalübertragungsreaktion auf das Lösungsmittel  $k_{tr\_IPA}$  im Vergleich zu den experimentellen Daten. Die durchgezogenen Linien entsprechen der Simulation und die Punkte den experimentellen Werten der Richtrezeptur.

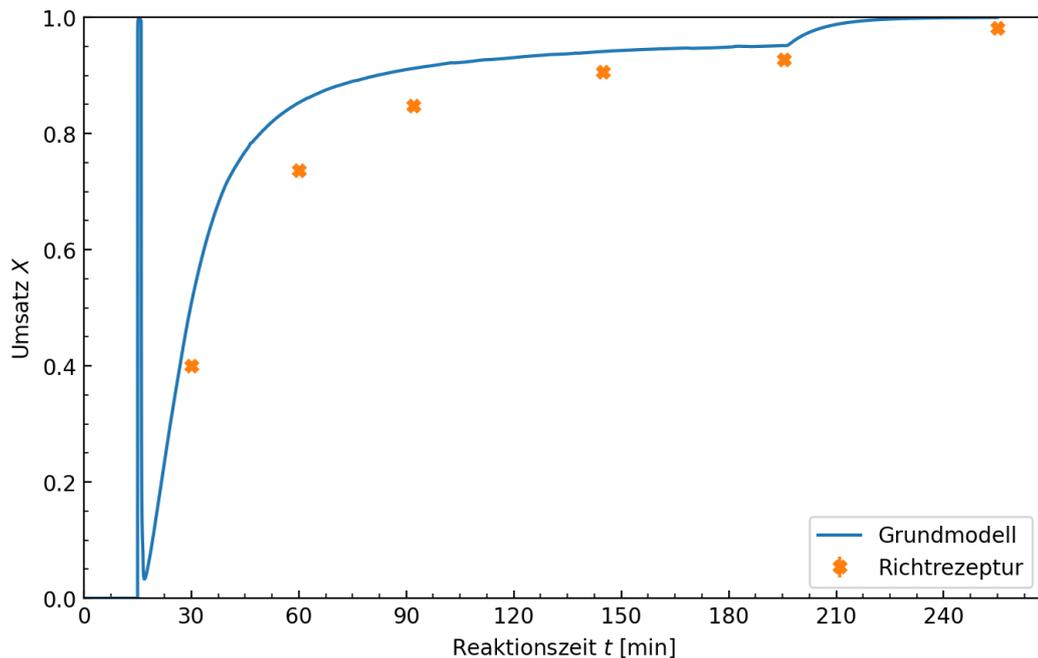


Abb. 55: Simulierter Umsatzverlauf der Richtrezeptur mit dem geschätzten Parameter der Radikalübertragungsreaktion auf das Lösungsmittel  $k_{tr\_IPA}$  im Vergleich zu den experimentellen Daten. Die durchgezogenen Linien entsprechen der Simulation und die Punkte den experimentellen Werten der Richtrezeptur.

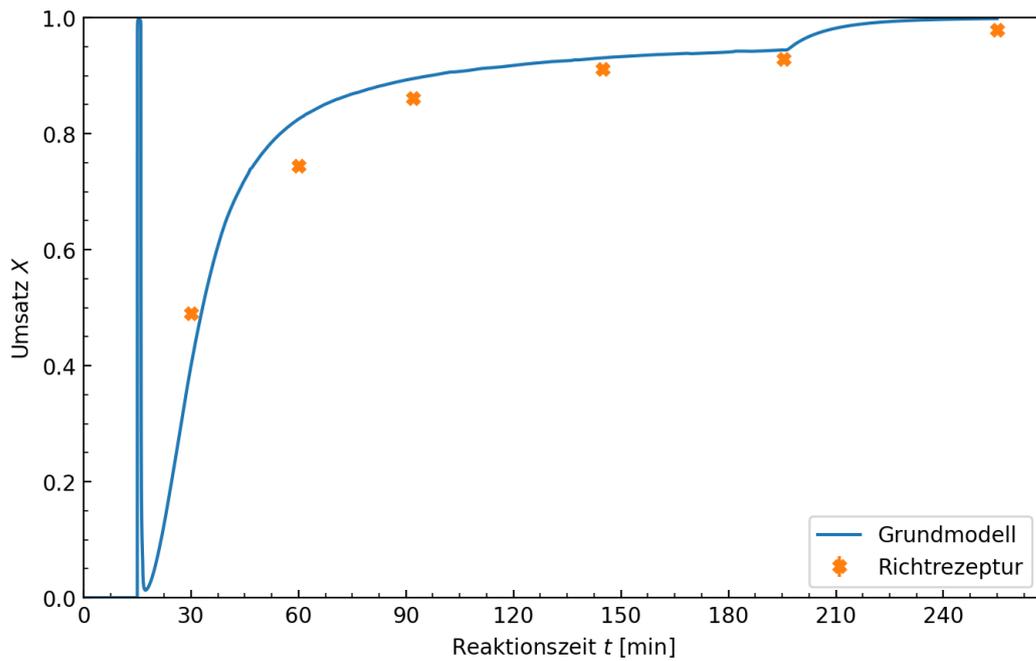


Abb. 56: Umsatzkurve der Copolymerisation von BA und EHA unter Erweiterung des Modells mit den neu ermittelten Parametern der Radikalübertragung auf das Lösungsmittel. Die durchgezogenen Linien entsprechen der Simulation und die Punkte den experimentellen Werten der Richtrezeptur.

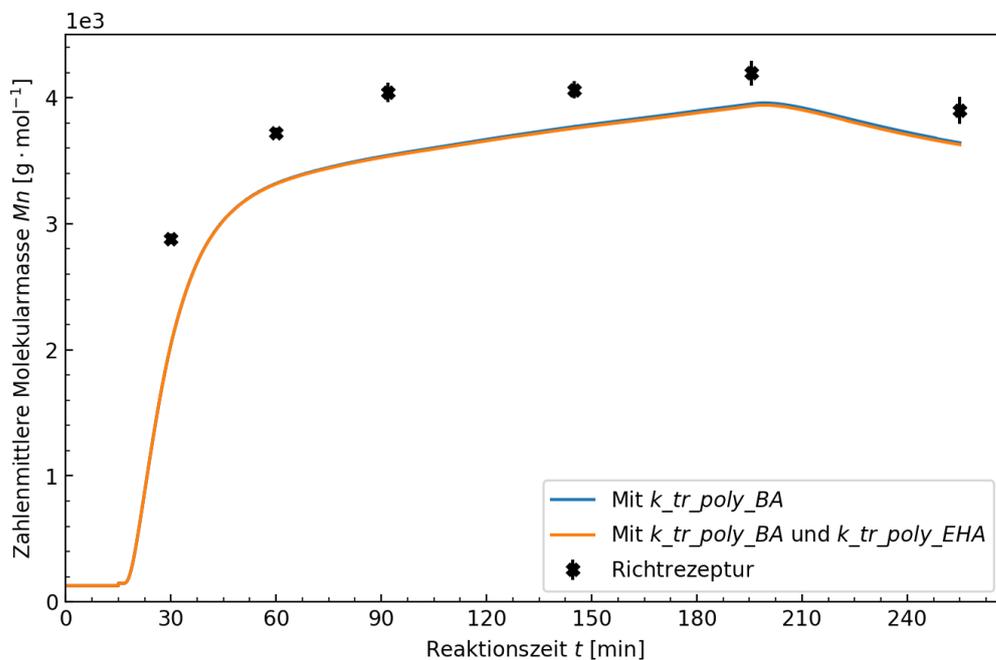


Abb. 57: Vergleich des zahlenmittleren Molmassenverlaufs der Simulationen der Richtrezeptur mit nur  $k_{tr\_poly\_BA}$  (blau) sowie mit  $k_{tr\_poly\_BA}$  und dem neu geschätzten  $k_{tr\_poly\_EHA}$  (orange). Zusätzlich aufgetragen sind die experimentellen Datenpunkte für die zahlenmittlere Molekularmasse  $M_n$  der Richtrezeptur.

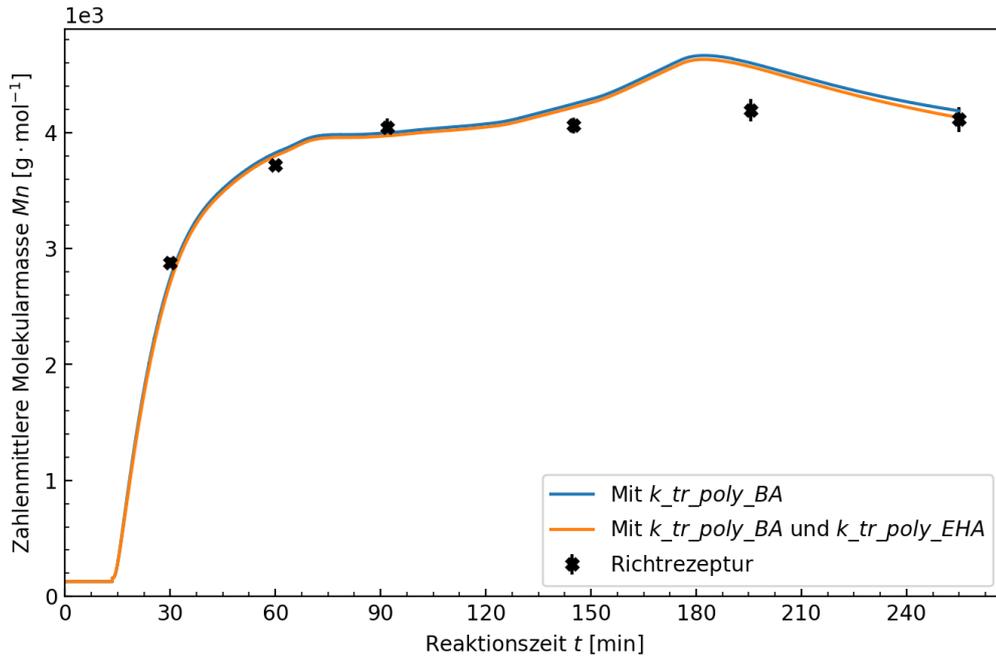


Abb. 58: Vergleich des zahlenmittleren Molmassenverlaufs der Simulationen einer dosierveränderten Reaktion mit nur  $k_{tr\_poly\_BA}$  (blau) sowie der Kombination aus  $k_{tr\_poly\_BA}$  und dem neu geschätzten  $k_{tr\_poly\_EHA}$  (orange). Zusätzlich aufgetragen sind die experimentellen Datenpunkte für die zahlenmittlere Molekularmasse  $Mn$  der simulierten Rezeptur.

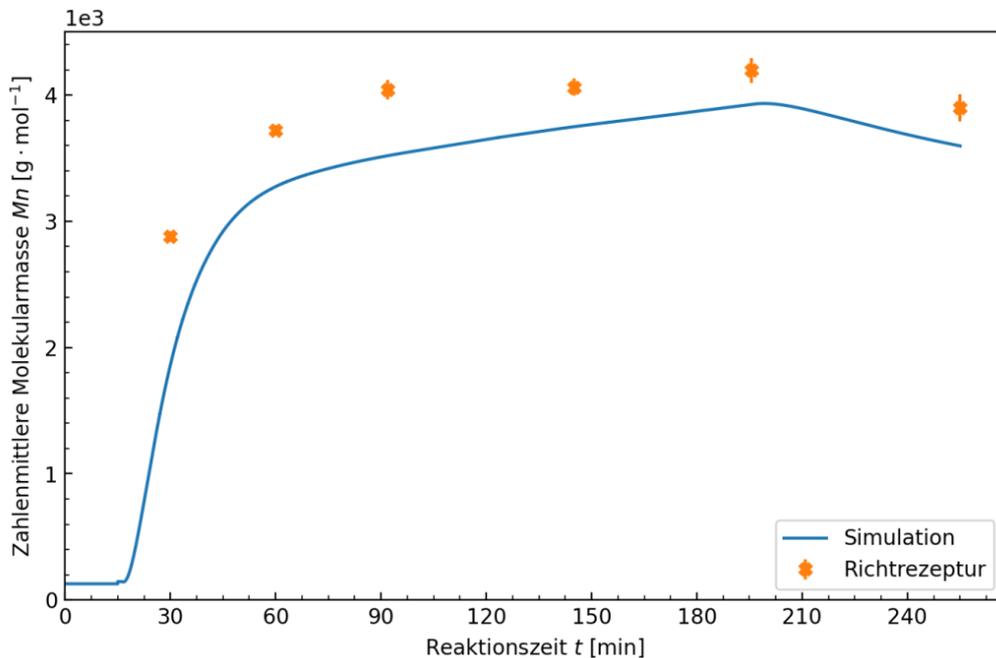


Abb. 59: Verlauf der zahlenmittleren Molekularmasse  $Mn$  in abhängig von der Geschwindigkeitskonstanten der Radikalübertragung auf die Monomere  $k_{tr\_M}$  (blau) mit einer Variierung um  $\pm 0.1$  Sigma (schraffiert) aufgetragen gegen die Reaktionszeit. Die Kreuze entsprechen den experimentellen Werten der Richtrezeptur.

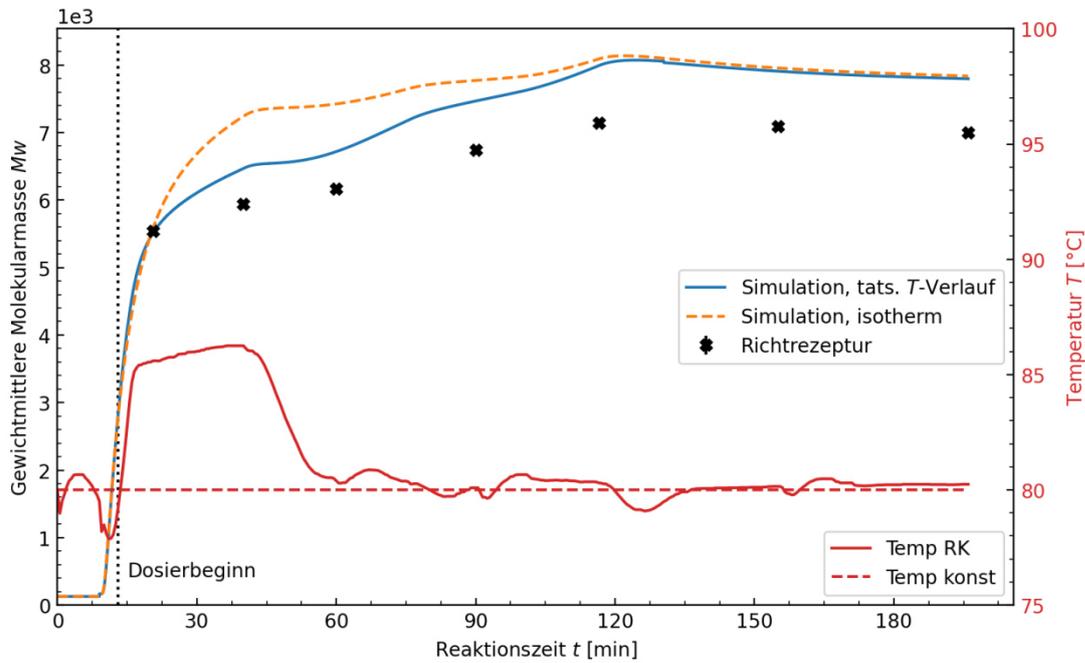


Abb. 60: Darstellung des gewichtsmittleren Molekularmassenverlaufs bei isothermer (orange, gestrichelt) und tatsächlicher Reaktionstemperatur (blau) auf der Primärachse. Mit aufgetragen sind die experimentellen Daten (Kreuze). Auf der Sekundärachse sind das isotherme (rot, gestrichelt) und tatsächliche Temperaturprofil (rot, durchgezogen) der durchgeführten Reaktion aufgetragen.

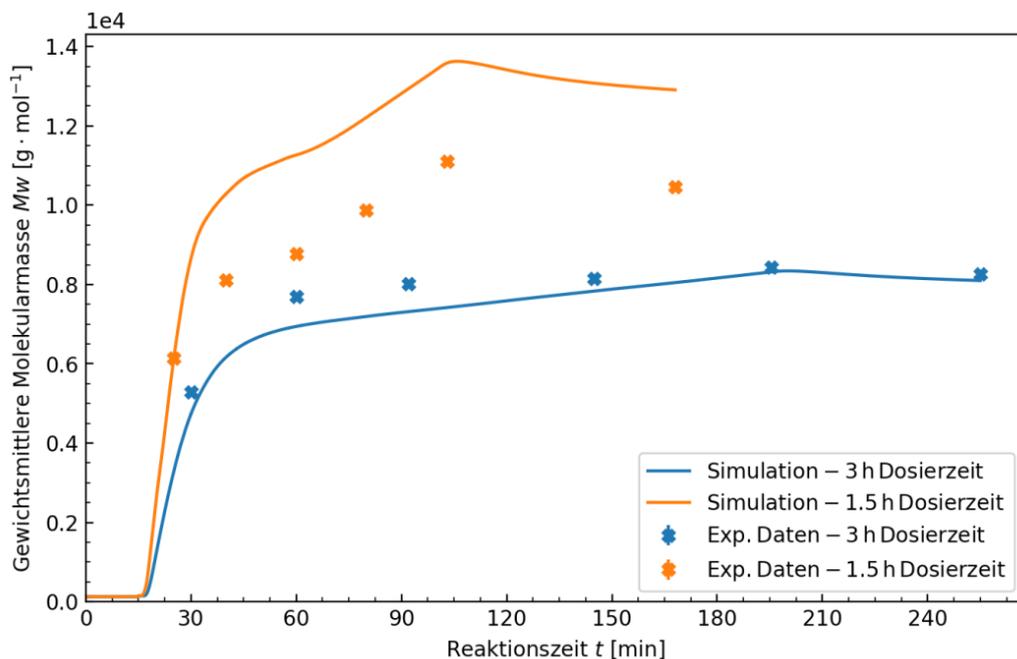


Abb. 61: Vergleich der Verläufe der gewichtsmittleren Molekularmasse  $M_w$  bei einer kontinuierlichen Dosierung der gleichen Reaktandenmenge innerhalb von 3 h (blau) und 1.5 h (orange); simulierte und experimentelle Daten in entsprechenden Farben.

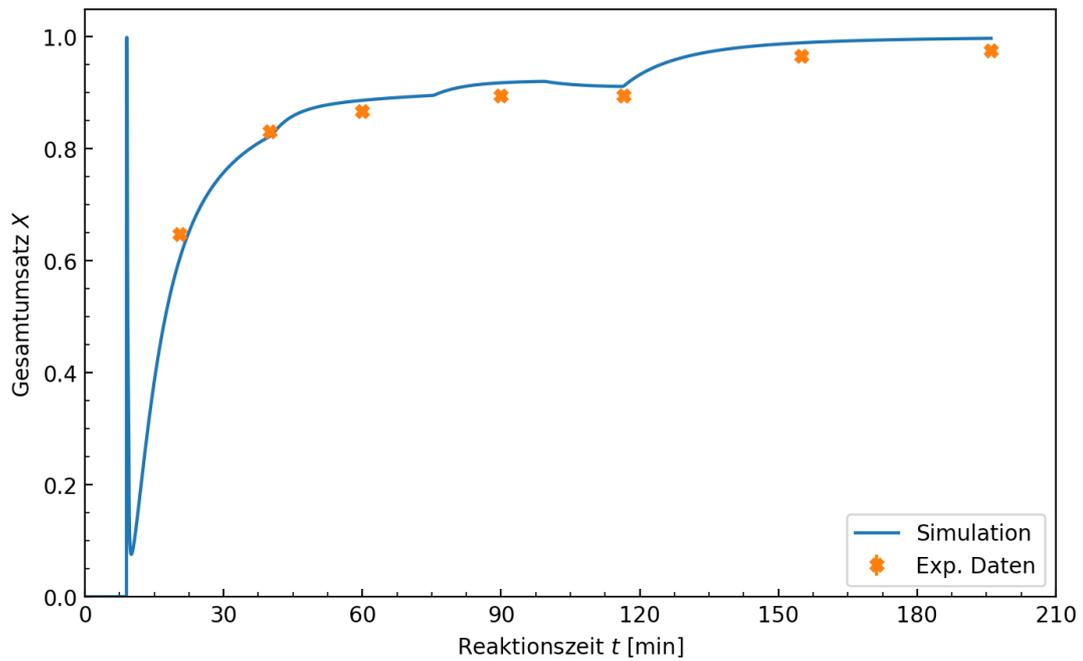


Abb. 62: Momentaner Gesamtumsatz der optimierten Rezeptur III. Die Kreuze entsprechen den experimentellen Daten der Reaktion.

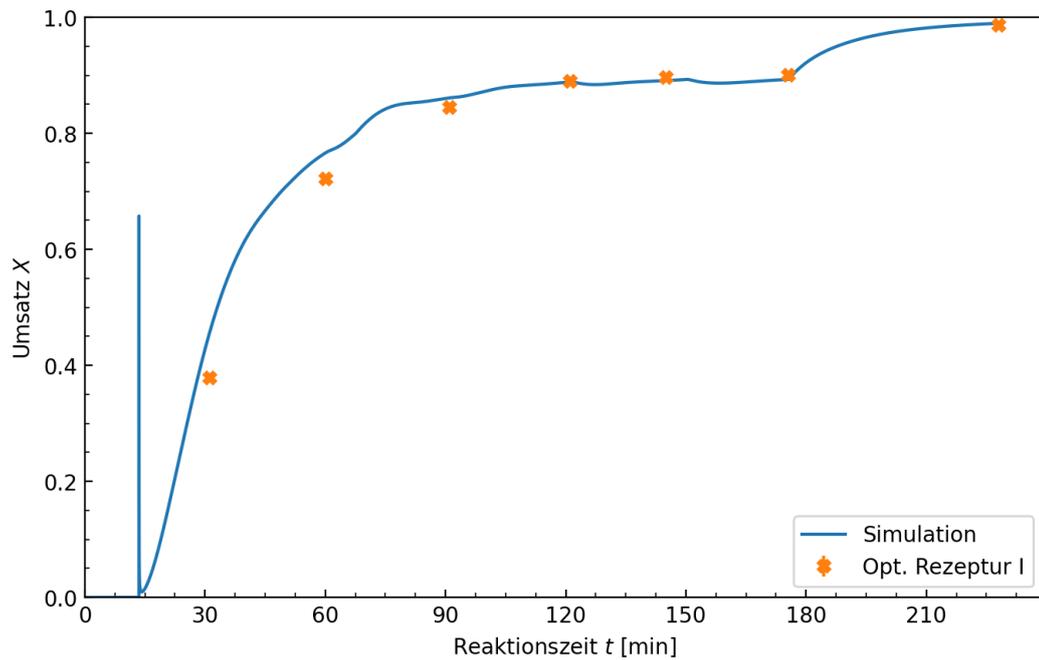


Abb. 63: Simulierter Umsatzverlauf der optimierten Rezeptur I und dem zu der Rezeptur gehörigen experimentellen Umsatz.

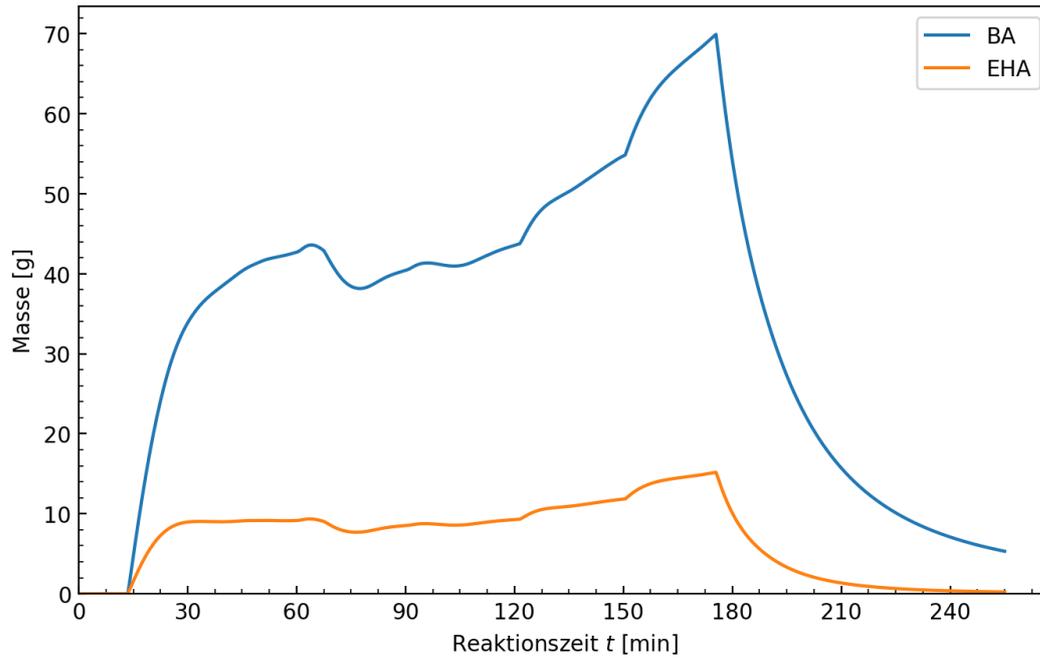


Abb. 64: Simulierte Monomerakkumulation der optimierten Rezeptur I als Masse unreaktierten Monomers *n*-Butylacrylat (BA) und 2-Ethylhexylacrylat (EHA) im Reaktor zum Zeitpunkt *t*.

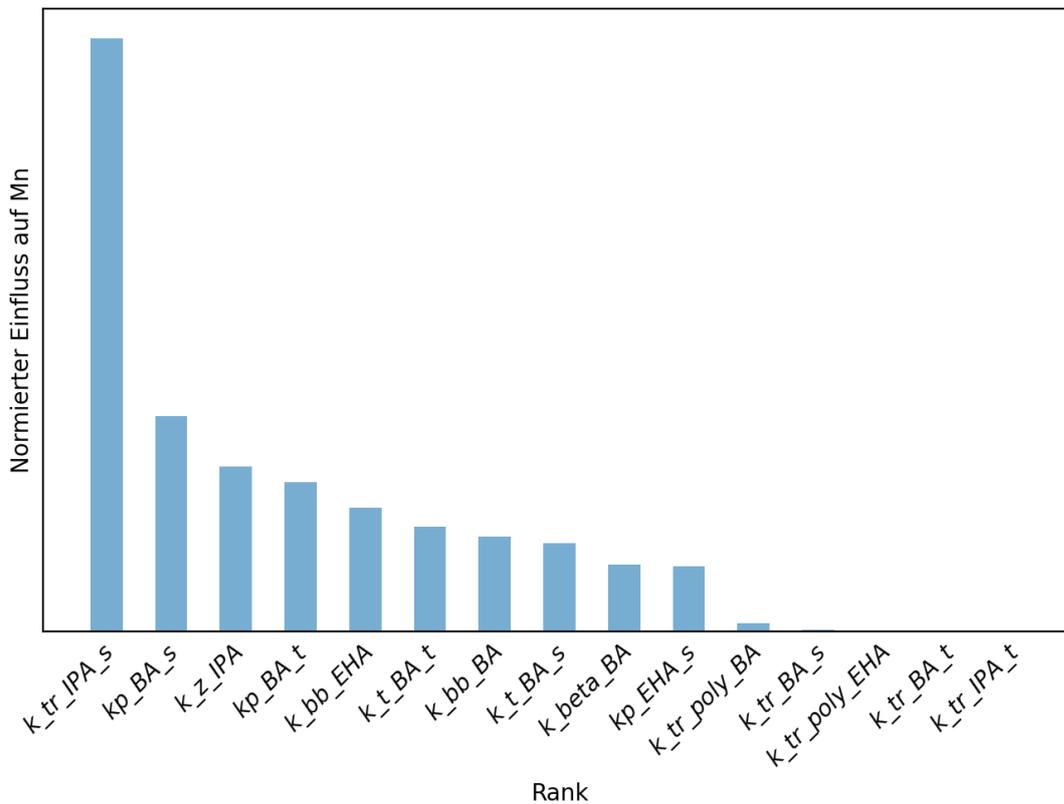


Abb. 65: Paretdiagramm der Sensitivitätsanalyse zur Bestimmung der Einflussstärke der Geschwindigkeitskonstanten auf den Verlauf der zahlenmittleren Molekularmasse  $M_n$ .

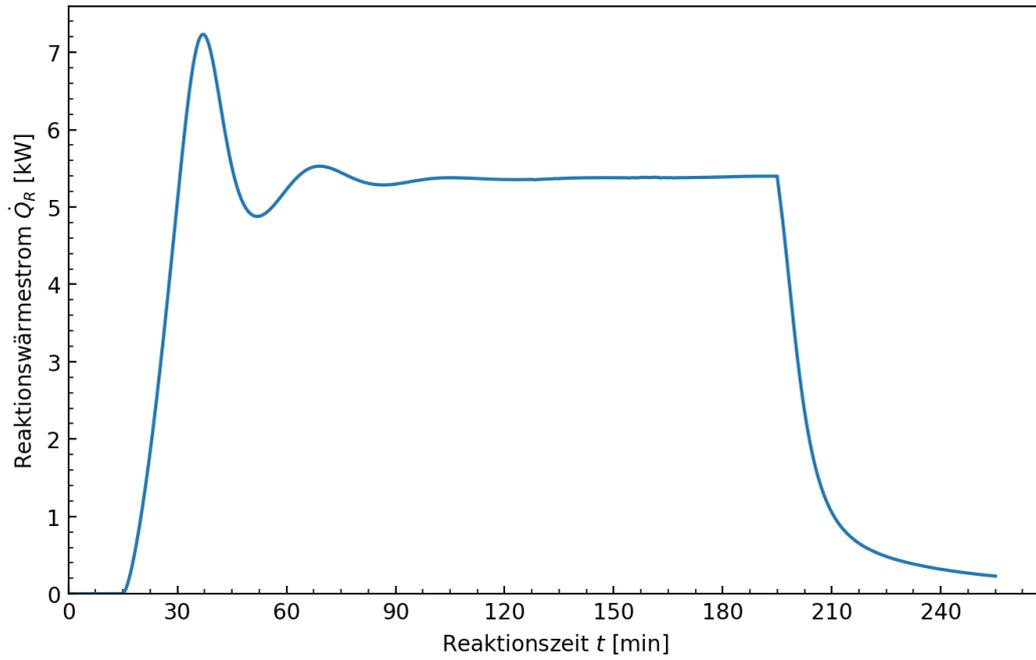


Abb. 66: Zeitlicher Verlauf des simulierten Reaktionswärmestroms basierend auf der Simulation der Richtrezeptur im 153 L-Maßstab.

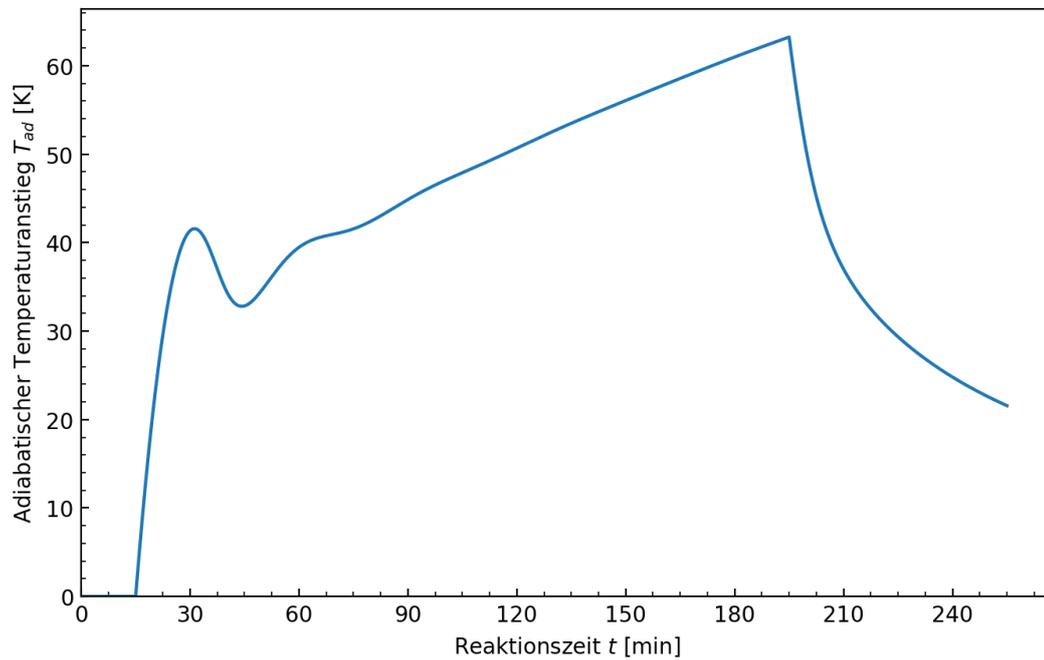


Abb. 67: Zeitlicher Verlauf des simulierten potentiellen adiabatischen Temperaturanstiegs für die Richtrezeptur im 153 L-Maßstab.

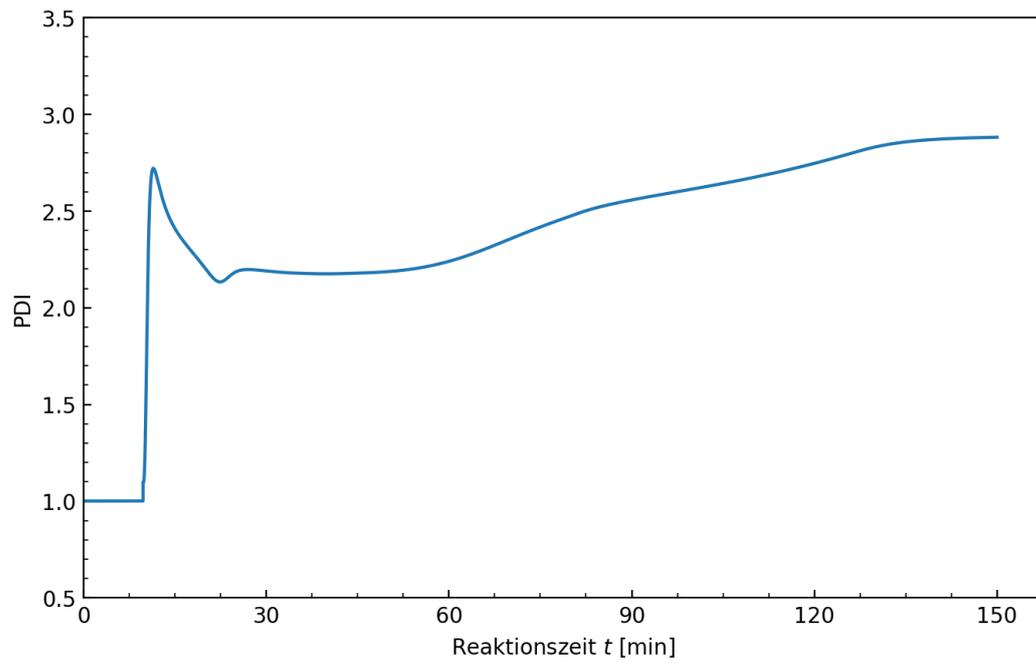


Abb. 68: Simulierter zeitlicher Verlauf des momentanen PDI der optimierten Rezeptur IV im 153 L-Maßstab.

## 10.4 Einwaagen zu den Experimenten

### Laborsynthesen

Tab. 23: Einwaagen der Richtrezeptur I.

Reaktand	Gesamt	Davon Vorlage	Davon Dosiert	Dosierung	
<b>BA</b>	538.59 g / 4.20 mol	-	538.59 g / 4.20 mol	4.05 g·min <sup>-1</sup> für 180 min	Temperatur: 80 °C  Initiationszeit: 15 min Nachreagierzeit: 60 min
<b>EHA</b>	179.62 g / 0.97 mol	-	179.62 g / 0.97 mol		
<b>IPA</b>	171.00 g / 2.85 mol	171.00 g / 2.85 mol	-		
<b>TBEPH</b>	12.99 g / 60.05 mmol	0.45 g / 2.08 mmol	12.54 g / 57.97 mmol		

Tab. 24: Einwaagen der Richtrezeptur II.

Reaktand	Gesamt	Davon Vorlage	Davon Dosiert	Dosierung	
<b>BA</b>	523.64 g / 4.09 mol	-	523.64 g / 4.09 mol	3.15 g·min <sup>-1</sup> für 180 min	Temperatur: 80 °C  Initiationszeit: 15 min Nachreagierzeit: 60 min
<b>EHA</b>	174.99 g / 0.95 mol	-	174.99 g / 0.95 mol		
<b>IPA</b>	133.00 g / 2.21 mol	133.00 g / 2.21 mol	-		
<b>TBEPH</b>	8.65 g / 39.99 mmol	0.36 g / 1.66 mmol	8.29 g / 38.33 mmol		

Tab. 25: Einwaagen das Polymerisationsexperiment mit erhöhtem Initiatorgehalt.

Reaktand	Gesamt	Davon Vorlage	Davon Dosiert	Dosierung	
<b>BA</b>	412.20 g / 3.22 mol	-	412.20 g / 3.22 mol	3.22 g·min <sup>-1</sup> für 180 min	Temperatur: 80 °C  Initiationszeit: 15 min Nachreagierzeit: 60 min
<b>EHA</b>	134.38 g / 0.73 mol	-	134.38 g / 0.73 mol		
<b>IPA</b>	119.05 g / 1.98 mol	119.05 g / 1.98 mol	-		
<b>TBEPH</b>	27.61 g / 127.65 mmol	1.41 g / 6.52 mmol	26.20 g / 121.13 mmol		

Tab. 26: Einwaagen für das Polymerisationsexperiment mit erhöhtem Initiatorgehalt.

Reaktand	Gesamt	Davon Vorlage	Davon Dosiert	Dosierung	
<b>BA</b>	467.15 g / 3.64 mol	-	467.15 g / 3.64 mol	3.60 g·min <sup>-1</sup> für 180 min	Temperatur: 80 °C Initiationszeit: 15 min Nachreagierzeit: 60 min
<b>EHA</b>	172.51 g / 0.94 mol	-	172.51 g / 0.94 mol		
<b>IPA</b>	152.00 g / 2.85 mol	152.00 g / 2.85 mol	-		
<b>TBEPH</b>	7.80 g / 60.05 mmol	0.40 g / 1.85 mmol	7.40 g / 34.21 mmol		

Tab. 27: für das Polymerisationsexperiment der halbierten Dosierzeit.

Reaktand	Gesamt	Davon Vorlage	Davon Dosiert	Dosierung	
<b>BA</b>	474.16 g / 3.70 mol	-	474.16 g / 3.70 mol	7.20 g·min <sup>-1</sup> für 90 min	Temperatur: 80 °C Initiationszeit: 15 min Nachreagierzeit: 60 min
<b>EHA</b>	157.56 g / 0.86 mol	-	157.56 g / 0.86 mol		
<b>IPA</b>	152.03 g / 2.53 mol	152.03 g / 2.53 mol	-		
<b>TBEPH</b>	7.91 g / 36.55 mmol	0.40 g / 1.85 mmol	7.51 g / 34.70 mmol		

Tab. 28: Einwaagen für das Polymerisationsexperiment bei 75 °C.

Reaktand	Gesamt	Davon Vorlage	Davon Dosiert	Dosierung	
<b>BA</b>	473.49 g / 3.69 mol	-	473.49 g / 3.69 mol	4.05 g·min <sup>-1</sup> für 180 min	Temperatur: 75 °C Initiationszeit: 15 min Nachreagierzeit: 60 min
<b>EHA</b>	157.84 g / 0.86 mol	-	157.84 g / 0.86 mol		
<b>IPA</b>	171.50 g / 2.85 mol	171.50 g / 2.85 mol	-		
<b>TBEPH</b>	8.30 g / 60.05 mmol	0.45 g / 2.08 mmol	7.85 g / 36.27 mmol		

Tab. 29: Einwaagen für das Polymerisationsexperiment bei 85 °C.

Reaktand	Gesamt	Davon Vorlage	Davon Dosiert	Dosierung	
BA	549.45 g / 4.29 mol	-	549.45 g / 4.29 mol	4.05 g·min <sup>-1</sup> für 180 min	Temperatur: 85 °C  Initiationszeit: 15 min Nachreagierzeit: 60 min
EHA	193.10 g / 1.05 mol	-	193.10 g / 1.05 mol		
IPA	172.50 g / 2.87 mol	172.50 g / 2.87 mol	-		
TBEPH	9.15 g / 42.29 mmol	0.45 g / 2.08 mmol	8.70 g / 40.21 mmol		

Tab. 30: Einwaagen für das Polymerisationsexperiment der Optimierte Rezeptur I

Reaktand	Gesamt	Davon Vorlage	Davon Dosiert	Dosierung	
BA	539.22 g / 4.21 mol	-	539.22 g / 4.21 mol	4.37 g·min <sup>-1</sup> für 54 min	Temperatur: 80 °C  Initiationszeit: 13 min Nachreagierzeit: 53 min
EHA	179.75 g / 0.98 mol	-	179.75 g / 0.98 mol	3.71 g·min <sup>-1</sup> für 54 min	
IPA	175.06 g / 2.91 mol	175.06 g / 2.91 mol	-	5.25 g·min <sup>-1</sup> für 29 min	
TBEPH	8.91 g / 41.18 mmol	0.36 g / 1.66 mmol	8.55 g / 39.51 mmol	6.29 g·min <sup>-1</sup> für 25 min	

Tab. 31: Einwaagen für das Polymerisationsexperiment der Optimierte Rezeptur II

Reaktand	Gesamt	Davon Vorlage	Davon Dosiert	Dosierung	
BA	537.53 g / 4.19 mol	-	537.53 g / 4.19 mol	5.00 g·min <sup>-1</sup> für 31 min 5.25 g·min <sup>-1</sup> für 43 min	Temperatur: 80 °C  Initiationszeit: 12 min Nachreagierzeit: 70 min
EHA	181.38 g / 0.98 mol	-	181.38 g / 0.98 mol	4.10 g·min <sup>-1</sup> für 49 min 4.20 g·min <sup>-1</sup> für 33 min	
IPA	190.70 g / 3.17 mol	173.21 g / 2.88 mol	17.49 g / 0.29 mol	0.58 g·min <sup>-1</sup> für 31 min 0.14 g·min <sup>-1</sup> für 43 min	
TBEPH	9.65 g / 44.63 mmol	0.63 g / 2.93 mmol	9.02 g / 41.71 mmol	0.04 g·min <sup>-1</sup> für 49 min 0.02 g·min <sup>-1</sup> für 33 min	

Tab. 32: Einwaagen für das Polymerisationsexperiment der Optimierte Rezeptur III

Reaktand	Gesamt	Davon Vorlage	Davon Dosiert	Dosierung	
<b>BA</b>	539.16 g / 4.21 mol	-	539.16 g / 4.21 mol	9.18 g·min <sup>-1</sup> für 31 min 6.54 g·min <sup>-1</sup> für 35 min	Temperatur: 80 °C Initiationszeit: 9 min Nachreagierzeit: 80 min
<b>EHA</b>	180.97 g / 0.98 mol	-	180.97 g / 0.98 mol	4.63 g·min <sup>-1</sup> für 24 min 5.66 g·min <sup>-1</sup> für 17 min	
<b>IPA</b>	191.75 g / 3.19 mol	173.64 g / 2.89 mol	18.11 g / 0.30 mol	0.72 g·min <sup>-1</sup> für 31 min 0.09 g·min <sup>-1</sup> für 35 min	
<b>TBEPH</b>	15.86 g / 73.32 mmol	6.95 g / 32.13 mmol	8.91 g / 41.19 mmol	0.04 g·min <sup>-1</sup> für 24 min 0.03 g·min <sup>-1</sup> für 17 min	

Tab. 33: Einwaagen für das Polymerisationsexperiment der Optimierte Rezeptur IV.

Reaktand	Gesamt	Davon Vorlage	Davon Dosiert	Dosierung	
<b>BA</b>	528.46 g / 4.12 mol	-	528.46 g / 4.12 mol	7.93 g·min <sup>-1</sup> für 34 min 6.52 g·min <sup>-1</sup> für 38 min	Temperatur: 80 °C Initiationszeit: 10 min Nachreagierzeit: 23 min
<b>EHA</b>	176.19 g / 0.96 mol	-	176.19 g / 0.96 mol	4.27 g·min <sup>-1</sup> für 27 min 4.86 g·min <sup>-1</sup> für 18 min	
<b>IPA</b>	188.50 g / 3.14 mol	166.65 g / 2.77 mol	21.85 g / 0.36 mol	0.90 g·min <sup>-1</sup> für 34 min 0.06 g·min <sup>-1</sup> für 38 min	
<b>TBEPH</b>	11.77 g / 54.42 mmol	0.85 g / 3.93 mmol	10.92 g / 50.49 mmol	0.02 g·min <sup>-1</sup> für 45 min	

## Versuche für die Bestimmung der Copolymerisationsparameter

Tab. 34: Einwaagen zu den Experimenten zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter bei 80 °C. Der Initiator wurde als Lösungsmittel/Initiator-Gemisch hinzugegeben. Hier angegeben sind die Mengen, die an der Reaktion beteiligt waren.

<b>BA</b>		<b>EHA</b>		<b>IPA</b>		<b>TBEPH</b>		<b>Reaktions- zeit vor Abbruch</b>
[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[mg]	[ $\mu$ mol]	[min]
0.26	2.03	4.78	25.94	4.97	82.68	1.14	5.23	2
0.26	2.03	4.79	25.99	5.05	84.01	1.09	5.05	2
0.26	2.03	4.81	26.10	4.99	83.01	1.04	4.81	2
0.25	1.95	4.83	26.21	5.01	83.33	1.08	4.97	2
0.26	2.02	4.79	26.00	5.06	84.13	1.09	5.04	2
0.26	2.00	4.87	26.42	5.08	84.48	1.04	4.82	2
0.26	2.00	4.73	25.67	5.00	83.21	1.06	4.88	2
0.25	1.93	4.73	25.66	4.98	82.79	1.11	5.11	2
0.26	2.03	4.77	25.88	5.05	83.94	1.08	4.98	2
0.26	2.03	4.75	25.78	5.10	84.84	1.00	4.62	2
0.26	2.00	4.80	26.06	5.07	84.27	1.08	5.01	3
0.25	1.95	4.77	25.88	5.12	85.17	1.08	5.00	3
0.26	2.00	4.82	26.13	5.00	83.26	1.06	4.92	3
1.25	9.75	3.96	21.49	5.01	83.34	1.04	4.81	3.5
1.21	9.44	3.98	21.60	5.05	84.01	1.04	4.81	3.5
1.25	9.75	3.97	21.54	4.97	82.68	1.04	4.81	3.5
1.15	9.01	4.01	2.18	5.03	83.74	1.06	4.90	3.5
1.25	9.73	3.97	21.53	5.01	83.31	1.07	4.94	3.5
1.25	9.78	3.97	21.53	5.07	84.42	1.07	4.94	3.5
1.29	10.06	3.97	21.57	4.93	81.99	1.06	4.90	3.5
1.23	9.59	4.01	21.75	5.04	83.82	1.08	5.00	3.5
1.26	9.82	3.83	20.80	4.98	82.80	1.06	4.92	3.5
0.25	1.95	4.79	25.99	5.03	83.67	1.15	5.32	5
2.32	18.10	2.85	15.47	4.94	82.18	1.09	5.05	5.5
2.29	17.87	2.86	15.52	4.94	82.18	1.09	5.05	5.5
2.33	18.18	2.89	15.68	4.97	82.68	1.09	5.05	5.5
2.36	18.39	2.89	15.68	5.06	84.15	1.05	4.86	5.5
2.32	18.08	2.85	15.44	5.05	84.05	1.07	4.94	5.5
2.31	18.01	2.85	15.48	5.09	84.64	1.07	4.94	5.5

2.29	17.89	3.00	16.26	5.06	84.12	1.10	5.10	5.5
2.32	18.14	3.01	16.33	5.03	83.74	1.09	5.05	5.5
2.30	17.98	3.02	16.39	5.07	84.28	1.09	5.05	5.5
3.19	24.89	2.08	11.29	4.98	82.84	1.09	5.05	7
4.00	31.21	1.17	6.35	4.90	81.51	1.04	4.81	7
4.01	31.29	1.17	6.35	5.02	83.51	1.09	5.05	7
3.15	24.54	2.04	11.09	5.03	83.66	1.06	4.89	7
3.18	2.48	2.07	11.21	5.01	83.38	1.09	5.05	7
3.16	24.62	2.06	11.16	5.06	84.16	1.07	4.97	7
3.14	24.51	2.09	11.33	5.04	83.91	1.07	4.93	7
3.19	24.91	2.08	11.27	5.04	83.87	1.08	4.98	7
3.16	24.68	2.08	11.31	5.05	83.98	1.10	5.08	7
4.00	31.21	1.13	6.13	4.98	82.84	1.09	5.05	8.5
4.00	31.21	1.17	6.35	4.90	81.51	1.04	4.81	8.5
4.01	31.29	1.17	6.35	5.02	83.51	1.09	5.05	8.5
3.96	30.89	1.19	6.48	5.02	83.44	1.08	5.00	8.5
3.96	30.90	1.21	6.56	5.03	83.63	1.08	5.01	8.5
3.97	31.00	1.24	6.74	5.09	84.64	1.07	4.93	8.5
3.92	30.60	1.14	6.17	5.01	83.37	1.08	4.99	8.5
3.90	30.44	1.13	6.14	5.02	83.45	1.10	5.10	8.5
3.85	30.02	1.16	6.30	4.98	82.77	1.04	4.82	8.5
4.75	37.06	0.25	1.36	5.02	83.51	1.09	5.05	10
4.85	37.84	0.24	1.30	5.06	84.17	1.09	5.05	10
4.79	37.37	0.27	1.47	5.00	83.18	1.09	5.05	10
4.88	38.10	0.25	1.34	5.00	83.21	1.08	4.98	10
4.83	37.65	0.25	1.34	5.01	83.29	1.09	5.03	10
4.86	37.91	0.26	1.39	5.04	83.84	1.09	5.06	10
4.76	37.16	0.26	1.38	5.01	83.36	1.08	4.97	10
4.79	37.38	0.26	1.39	5.00	83.12	1.03	4.76	10
4.74	36.95	0.26	1.41	4.99	83.05	1.06	4.88	10
0.41	3.20	7.61	41.30	2.11	35.09	0.95	4.39	10
0.41	3.20	7.57	41.08	2.10	34.92	1.10	5.08	10
7.53	58.75	0.39	2.12	2.06	34.26	1.00	4.62	10
0.40	3.12	7.54	40.92	2.11	35.09	1.00	4.62	10
4.77	37.22	0.25	1.36	4.96	82.51	1.00	4.92	10
4.84	37.76	0.23	0.02	4.95	82.35	1.00	4.62	10
0.26	2.03	4.75	25.78	5.10	84.84	1.00	4.62	10

0.27	2.11	4.81	26.10	4.98	82.85	1.00	4.62	10
7.53	59.61	0.41	2.23	2.09	34.76	1.05	4.85	11
7.59	59.22	0.41	2.23	2.11	35.09	1.05	4.85	20
0.41	3.20	7.59	41.19	2.12	35.26	1.05	4.85	20
0.40	3.12	7.53	40.86	2.07	34.43	1.00	4.62	20
4.80	37.45	0.21	1.14	5.00	83.18	1.05	4.85	20
6.70	52.27	0.41	2.23	2.09	34.76	1.10	5.08	30
7.61	59.37	0.39	2.12	2.09	34.76	1.10	5.08	30
0.35	2.73	7.65	41.52	2.00	33.27	0.75	3.47	30
4.83	37.68	0.23	1.25	4.79	83.18	1.05	4.85	30
7.66	59.76	0.52	2.82	2.06	34.26	1.05	4.86	45
7.67	59.84	0.40	2.17	2.06	34.26	1.00	4.62	45
7.56	58.98	0.41	2.23	2.06	34.26	1.00	4.62	45
0.41	3.20	7.54	40.92	2.09	34.76	1.05	4.85	45
4.78	37.29	0.24	1.30	4.94	82.18	1.05	4.85	45
4.80	37.45	0.28	1.52	5.72	95.11	4.15	19.18	45
0.25	1.95	4.77	25.89	5.00	83.18	1.00	4.62	45
0.34	2.65	4.87	26.43	5.70	94.77	4.30	19.87	45
4.76	37.14	0.26	1.41	5.00	83.18	1.04	4.81	45
4.77	37.22	0.25	1.36	5.09	84.67	1.04	4.81	45
0.25	1.95	4.78	25.94	5.00	83.18	1.14	5.29	45
0.25	1.95	4.79	25.99	5.12	85.17	98.80	4.57	45

## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

$A_0$	$[\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}]$ , $[\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}]$	Präexponentieller Faktor
Abb.		Abbildung
BA		<i>n</i> -Butylacrylat
$c$	$[\text{g}\cdot\text{L}^{-1}]$	Konzentration
$c_p$	$[\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$	Spezifische Wärmekapazität
$c_p$		
$e$		Polaritätsterm
$E_a$	$[\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	Aktivierungsenergie
EHA		2-Ethylhexylacrylat
$f$		Initiatoreffizienzfaktor
GC		Gaschromatographie
GPC/SEC		Gelpermeationschromatographie
$H_v$	$[\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	Verdampfungsenthalpie
Ini oder I		Initiator
IPA		Isopropanol/2-Propanol
$k_{bb}$	$[\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante des Backbiting
$k_{macro}$	$[\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante des Oligomerwachstums
$k_t$	$[\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}]$	Kettenabbruch
$k_{tr}$	$[\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante der Kettenübertragung
$k_z$	$[\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls
$k_p$	$[\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante des Polymerwachstums
LM oder L		Lösungsmittel
$m$	$[\text{g}]$	Masse
M		Monomer
$M_n$	$[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	Zahlenmittlere Molekularmasse
$M_w$	$[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	Gewichtsmittlere Molekularmasse
$n$	$[\text{mol}]$	Stoffmenge
$N_A$	$[-]$	Avogadrokonstante
NMR		Kernspinresonanzspektroskopie
$P^\bullet$		Polymerradikal
PBA		Polybutylacrylat
PDI		Dispersitätsindex

PLP		Lasergepulste Polymerisation ( <i>pulsed laser polymerisation</i> )
$Q$		Resonanzterm
$Q$		Wärme
$r$		Copolymerisationsparameter/ $r$ -Wert
R	$[\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$	Ideale Gaskonstante
$R^\bullet$		Initiatorradikal
$s$ (Index)		sekundär
SEC/GPC		Gelpermeationschromatographie
$t$	[s], [min]	Zeit
$T$	[°C], [K]	Temperatur
$t$ (Index)		tertiär
Tab.		Tabelle
$tc$ (Index)		Kombination
$td$ (Index)		Disproportionierung
THF		Tetrahydrofuran
U		Oligomer
$X$	[-], [%]	Umsatz
$\alpha$		Variable
$\Delta$		Differenz
$\eta$		Variable
$\zeta$		Variable

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass die vorliegende Dissertation von mir selbstständig verfasst wurde und ich keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu habe. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der elektronischen.

Hamburg, den 12.05.2021

Nathalie Meisel