

Entwicklung eines energieeffizienten Verfahrens für die
Synthesekautschukherstellung

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften,

(Dr.-Ing.)

Naturwissenschaftliche Fakultät II

Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität

Halle-Wittenberg

vorgelegt am 24. September 2018 von

Herrn Marcus Vater

geboren am 19. Januar 1984 in Halle (Saale)

verteidigt am 19. Februar 2019

in Halle (Saale)

Gutachter

Prof. Dr. M. Bartke (Uni Halle-Wittenberg, Betreuer)

Prof. Dr. H.-U. Moritz (Uni Hamburg)

Abstract

Im Rahmen dieser Arbeit sind verfahrenstechnische Grundlagen für die Massepolymerisation von Butadien als lösemittelfreie Alternative für die Herstellung von Synthesekautschuk untersucht worden.

Für die Synthesen wurden ein Multireaktorsystem bestehend aus fünf gerührten Autoklaven zum Katalysatorscreening und ein diskontinuierlich betriebener Hochviskos-Knetreaktor mit einem Arbeitsvolumen von 1 Liter entwickelt und gebaut.

Basierend auf Screening-Experimenten wurde ein kommerziell verfügbarer Neodym-Katalysator für die weiteren Arbeiten ausgewählt. Mit dem ausgewählten Katalysator sind detaillierte Untersuchungen zur Massepolymerisation von Butadien durchgeführt worden.

In Hochviskosreaktoren lässt sich die Massepolymerisation kontrolliert isotherm durchführen. Die Mikrostruktur der Polymere wird wesentlich vom Katalysator bestimmt und entspricht der Mikrostruktur von Polybutadienen aus der Lösungspolymerisation mit dem entsprechenden Katalysator. Es wurden keine Gelanteile in den Polymeren gefunden. Die Molmassen lassen sich durch die Zugabe von Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH), welches nicht nur als Cokatalysator, sondern auch als Kettenregler fungiert, effektiv steuern.

Im Gegensatz zu Literaturangaben wurde kein per se quasi-lebendes Polymerisationsverhalten, sondern nahezu konstante Molmassen mit dem Umsatz beobachtet. Dieses Verhalten konnte durch detailliertere Untersuchungen auf einen Überschuss von DIBAH zurückgeführt werden. Sobald DIBAH vollständig verbraucht ist, wechselt der Katalysator auf das aus der Literatur bekannte quasi-lebende Verhalten.

Zur Beschreibung der Reaktionskinetik wurde ein reaktionstechnisches Modell für die Massepolymerisation mit dem Neodym-Katalysator entwickelt.

Die Geschwindigkeitskonstanten des Modells bestehend aus Aktivierung, Kettenwachstum, Kettenübertragung auf DIBAH und Desaktivierung, wurden durch Parameteranpassung an die experimentellen Ergebnisse bestimmt.

Mit dem entwickelten single-site Modell können entweder Zahlenmittel M_n oder Gewichtsmittel M_w der Molmassenverteilung wiedergegeben werden.

Die Massepolymerisation ist nicht auf den Einsatz des Neodym basierten Systems begrenzt. Prinzipversuche zur anionischen Polymerisation von Butadien-Homopolymeren sowie Butadien-Styrol-Copolymeren wurden erfolgreich durchgeführt.

Abstract

In the frame of this work, process basics for the bulk phase polymerization of butadiene as an solvent-free alternative for production of synthetic rubber have been studied.

For the experimental work, both a multi reactor system with five stirred tank reactors for catalyst screening, as well as a batch-wise operated, high-viscosity kneader reactor with a working volume of 1 liter, have been developed and build up.

Based on initial screening experiments, a catalyst system commercially available based on Neodymium has been chosen for the further studies. A detailed analysis of bulk phase polymerization of butadiene with the selected catalyst system followed.

In the high-viscosity kneader reactor, bulk-phase polymerization of butadiene can be run in well-controlled, isothermal conditions. Microstructure of the resulting polymers is mainly determined by the used catalyst and hence corresponds to microstructure of polybutadienes made in solution process using the same catalyst system. In the polymers, no gel content has been found. Molecular weight can be efficiently controlled by addition of diisobutylaluminiumhydride (DIBAH), which acts both as co-catalyst, but also as chain transfer agent.

In contrast to statements in existing literature, the studied catalyst system does not exhibit a quasi-living polymerization nature as such. Instead, molecular weights are nearly constants with conversion. Detailed studies showed, that this behavior could be attributed to an excess of DIBAH. As soon as DIBAH is completely consumed, the catalyst changes to the quasi-living nature reported in literature.

For description of process kinetics, a model for bulk phase polymerization of butadiene with the Neodymium catalyst has been developed. The rate constants for activation, propagation, transfer to DIBAH and deactivation have been determined by parameter estimation to experimental results.

The developed single-site model is capable of either describing number average M_n or weight average M_w of the molecular weight distribution.

Bulk phase polymerization is not limited to coordinative polymerization with Neodymium catalyst, as shown by successful feasibility experiments for anionic polymerization of both butadiene homopolymers and butadiene-styrene copolymers.

...all jenen, die stets darum bemüht sind die Dinge zum Besseren zu wenden.

1	Einleitung	13
1.1	Markt und Anwendungsgebiete für Synthetikgummi	13
1.2	Strukturbedingte Eigenschaften von Polybutadien	14
1.3	Motivation für die Massepolymerisation von Synthetikgummi.....	17
2	Grundlagen und Literaturübersicht.....	18
2.1	Industrielle Syntheseverfahren für Polybutadien	18
2.1.1	Radikalische Polymerisation	18
2.1.2	Anionische Lösungspolymerisation	19
2.1.3	Koordinative Lösungspolymerisation	21
2.1.4	Gasphasenpolymerisation von Polybutadien.....	22
2.1.5	Literaturübersicht zur Massepolymerisation von Synthetikgummi	23
2.2	Reaktoren für die Massepolymerisation.....	24
2.3	Anforderungen und prinzipieller Aufbau einer Massepolymerisation von Synthetikgummi	25
2.4	Kinetik koordinative Neodym-Katalysatoren.....	27
2.5	Phasengleichgewicht	28
2.6	Molmassenberechnung	30
2.6.1	Berechnung über ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen	31
2.6.2	Lumping-Techniken	31
2.6.3	Berechnung mit partieller Differenzialgleichung.....	32
2.6.4	Momentenmethode	32
3	Zielstellung	34
4	Entwickelte Versuchsreaktoren für die Polymerisation.....	35
4.1	Multireaktorsystem.....	35
4.1.1	Anforderungen.....	36
4.1.2	Aufbau	36
4.1.3	Mess-und Regeltechnik	36
4.1.4	Messdatenerfassung.....	37
4.2	Diskontinuierlicher Rührkessel	37
4.2.1	Anforderungen.....	38
4.2.2	Aufbau	38

4.2.3	Mess- und Regeltechnik	38
4.2.4	Messdatenerfassung.....	38
4.3	Diskontinuierlich arbeitender Hochviskosreaktor.....	39
4.3.1	Anforderungen.....	39
4.3.2	Konzeption	40
4.3.3	Konstruktion	40
4.3.4	Fertigung.....	41
4.3.5	Fließschema der Versuchsanlage0ß	42
4.3.6	Mess- und Regeltechnik	43
5	Versuchsdurchführung Polymerisation	44
5.1	Chemikalien.....	44
5.1.1	1,3-Butadien	44
5.1.2	Styrol	44
5.1.3	Katalysatorsysteme.....	44
5.1.4	Initiatorsystem	45
5.1.5	Diisobutylaluminiumhydrid	45
5.1.6	Modifikator.....	45
5.1.7	Lösungsmittel	46
5.1.8	Wasserstoff.....	46
5.2	Katalysatorhandling.....	46
5.3	Durchführung der Lösungspolymerisationen mit Metallocen-Katalysator im Multireaktorsystem.....	47
5.4	Durchführung der Lösungspolymerisation mit Neodym-Katalysator im Multireaktorsystem.....	48
5.5	Massepolymerisation mit Neodym-Katalysator im Multireaktorsystem	48
5.6	Massepolymerisation mit Neodym-Katalysator im Hochviskosreaktor.....	49
5.7	Durchführung der anionischen Massepolymerisation im Hochviskosreaktor.....	50
5.8	Durchführung der Lösungspolymerisation im 3 Liter Reaktor	51
6	Analytik und Polymercharakterisierung	52
6.1	Gravimetrische Umsatzbestimmung	52
6.2	GPC-Analyse.....	52
6.3	¹ H-NMR-Spektroskopie	53

6.4	¹³ C-NMR-Spektroskopie	55
6.5	DSC-Analyse	56
6.6	Aschewertbestimmung	57
6.7	Mooney-Viskosität	58
7	Wesentliche experimentelle Ergebnisse.....	60
7.1	Lösungspolymerisation zur Katalysatorauswahl	60
7.1.1	Auswahlkriterien Katalysator	60
7.1.2	Lösungspolymerisation mit dem Metallocen-Katalysator.....	60
7.1.2.1	Regelbarkeit.....	61
7.1.2.2	Mikrostruktur	62
7.1.3	Lösungspolymerisation mit Neodym-Katalysator.....	62
7.1.3.1	Regelbarkeit.....	62
7.1.3.2	Mikrostruktur	64
7.1.4	Lösungspolymerisation mit Gadolinium-Katalysator	64
7.1.5	Festlegung des Katalysators	64
7.2	Massepolymerisation mit Neodymkatalysator	65
7.2.1	Satzweise Polymerisation im Hochviskosreaktor	65
7.2.2	Entwicklung und Regelung der Molmassenverteilung im Hochviskosreaktor	69
7.2.3	Mikrostruktur und Gelanteil bei der Massepolymerisation im Hochviskosreaktor	74
7.2.4	Detailuntersuchung zur Aufklärung des Übertagungsmechanismus des Katalysatorsystems NdV/DIBAH/EASC	75
7.3	Satzweise isoperibole Polymerisation in Masse im Multireaktorsystem	79
7.3.1	Reproduzierbarkeit der Versuche	81
7.3.2	Temperaturabhängigkeit der Regelbarkeit der Molmassen in Masse	84
7.3.3	Temperaturabhängigkeit der Katalysatoraktivität	85
7.4	Anionische Massepolymerisation von 1,3-Butadien und 1,3-Butadien / Styrol	87
8	Mathematische Beschreibung.....	93
8.1	Ziele und Grundlagen	93
8.2	Vereinfachungen.....	93
8.3	Phänomenologisches Reaktionsschema	94

8.4	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten.....	95
8.5	Stoffbilanzen.....	96
8.5.1	Ruhender Katalysator	96
8.5.2	Aktive Ketten.....	96
8.5.3	Polymer.....	97
8.5.4	Momentane Aktivität.....	97
8.5.5	Monomer	97
8.5.6	Cokatalysator.....	99
8.5.7	Volumen der Reaktionsmasse	99
8.6	Temperaturverlauf	100
8.7	Molmassenberechnung	101
8.8	Parameteranpassung	103
8.9	Validierung – Vergleich Gewichtsmittel Molmassenverteilung	106
8.10	Validierung – Vergleich mit isothermer Polymerisation im Hochviskosreaktor.	107
8.11	Ausblick: kontinuierliche Massepolymerisation	111
9	Zusammenfassung	113
10	Anhang.....	115
10.1	Stoffdaten 1,3- Butadien.....	115
10.1.1	Flüssigdichte für 1,3 Butadien.....	115
10.1.2	Dampfdruck für 1,3 Butadien.....	115
10.1.3	Dampfdichte für 1,3 Butadien	116
	Abbildungsverzeichnis	118
	Quellen- und Literaturverzeichnis.....	122

Nomenklatur

Abkürzungen

^{13}C -NMR	Kohlenstoff-Kernspinresonanzspektroskopie
^1H -NMR	Wasserstoff-Kernspinresonanzspektroskopie
BHT	Butylhydroxytoluol
BR	Polybutadien
$\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$	Cyclopentadienyl-titan-trichlorid
$[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Gd}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	Katalysatorkomplex auf Gadoliniumbasis
CDCl_3	deutertes Chloroform
CR	Chloroprenkautschuk
DIBAH	Diisobutylaluminiumhydrid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EASC	Ethylaluminium Sesquichlorid
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
GPC	Gelpermeationschromatographie
HIIR	Hydrierte Butylkautschuke
IIR	Butylkautschuk
IR	Isoprenkautschuk
MAO	Methylaluminoxan
NBR	Nitrilkautschuk
NdV	Neodymversat
SBC	Styrol-Butadien-Blockcopolymer
SBR	Styrol-Butadien-Copolymer
SI	Silikonkautschuk
TBC	4-tert-Butylbrenzcatechol
THF	Tetrahydrofuran
TIBA	Triisobutylaluminium
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylstan-1,2-diamin

Index

Griechische Buchstaben		
γ	Aktivitätskoeffizient in der Flüssigphase	
κ^L	Korrekturfaktor für die Fugazität	
μ	Moment der Verteilung toter Ketten	
ρ	Dichte	kg / m ³
φ	Fugazität der Gasphase	
ϕ	Volumenbruch	
χ	Stoffpaarungsspezifischer Faktor	
Lateinische Buchstaben		
A	Fläche	mm ² , m ²
$Akt.$	Aktivität des Katalysators	kg _{BR} / mol _{NdV} / h
a	Hilfsvariable	
C	Molanteil in der NMR-Auswertung	%
c	Stoffmengenkonzentration	kmol / m ³
CoK	Cokatalysator	
D	Polydispersität der Molmassenverteilung	
D_n	Totes Polymer der Kettenlänge n	
dt	Zeitableitung	
E	Energie	kJ / kmol
f	Fugazität allgemein	
K	Katalysator	
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	
M	Monomererbaustein (1,3-Butadien), Molekulargewicht	kg / kmol
m	Masse	kg
n	Stoffmenge	kmol
P_1	Polymer der Kettenlänge 1	
P_n	Zahlenmittel der Molmassenverteilung, Polymer der Kettenlänge n	
P_{n+1}	Polymer der Kettenlänge 1 plus 1 Monomerbaustein	
P_w	Gewichtsmittel der Molmassenverteilung	

p	Druck	Pa
Q	Moment einer Verteilung leb. Ketten	
r	Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{m}^3/(\text{kmol}\cdot\text{s})$
T	Temperatur	K
t	Zeit	s, min, h
V	Volumen	m^3
v	Spezifisches Volumen	m^3/kg
\tilde{x}	Molenbruch in der flüssigen Phase	
\tilde{y}	Molenbruch in der gasförmigen Phase	

Index oben

Griechische Buchstaben	
$\alpha, \beta, \dots, \xi$	Verschieden Phasen, wie flüssig, fest, gasförmig, etc.
Lateinische Buchstaben	
0	Startbedingung bei Reaktionsbeginn
L	in der Flüssigkeit

Index unten

0_i	Der reinen Komponente i
A	Aktivierung
Bd	1,3-Butadien
BR	Polybutadien
CoK	des Cokatalysators
D	der Abbruchreaktion
D_n^*	der toten Kettenenden des Polymerisationsgrades n
i	Komponente i , z.B. 1,3-Butadien oder Cyclohexan
K	des Katalysators
M	des Monomeren

P	des Polymers
P^*	der aktiven Polymerketten
P_n^*	der lebenden Kettenenden des Polymerisationsgrades n
RM	der Reaktionsmasse
ref	bei Refferenztemperatur
S	der Startreaktion
s	bei Sattedampfbedingung
T	der Transferreaktion
V	der Gasphase
W	der Kettenwachstumsreaktion

Konstanten

R	Universelle Gaskonstante	$\text{kJ} / \text{kmol} / \text{K}$

1 Einleitung

1.1 Markt und Anwendungsgebiete für Synthetikgummi

Synthetikgummi ist mit einer weltweiten, stetig steigenden Produktion von rund 12,8 Mio. t/a (2008) [1][2] und 14,4 Mio. t/a (2015) [2] [3] [4] ein wichtiger polymerer Werkstoff. Die vier vom Produktionsvolumen her wichtigsten Synthetikgummigrundtypen sind Styrol-/Butadiengummi (SBR), Butadiengummi (BR), Acrylnitrilbutadiengummi (NBR) und Butylgummi (IIR). SBR ist der Gummityp mit dem größten Produktionsvolumen, die Hauptanwendung von SBR liegt in der Lauffläche von Reifen. Weiterhin wird SBR als Mischungsbestandteil zur Herstellung von Elastomerdichtungen und Transport- und Förderbändern eingesetzt.

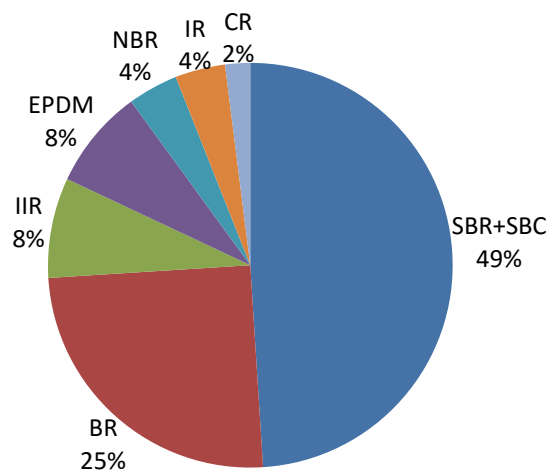


Abb. 1-1 Anteil der Produktionsrate synthetischer Gummis, Quelle [5]

Polybutadien BR hat einen Marktanteil von rund 25 % [6], das Hauptanwendungsgebiet von BR liegt ebenfalls bei Reifen für Fahrzeuge. IIR wird wegen seiner hohen Gasdichte hauptsächlich für Schläuche, Membranen, Innenbeschichtungen von Reifen und Dichtungen eingesetzt. Durch Hydrierung der enthaltenen Doppelbindungen wird IIR zu HIIR. Die wesentlichen Unterschiede gegenüber nicht hydriertem Gummis sind die erhöhte Temperatur- und Oxidationsbeständigkeit. NBR ist sehr chemikalienbeständig, insbesondere gegenüber Ölen und Fetten. Deshalb kommt NBR häufig im Bereich von Getriebedichtungen

und Hydrauliksystemen zum Einsatz. Ebenso wie IIR kann auch NBR hydriert werden. Durch die Hydrierung steigen die Temperatur- und Oxidationsbeständigkeit.

Weitere wichtige Typen sind Chloroprenkautschuk (CR) und Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM). CR ist wegen des enthaltenen Chlors sehr witterungsbeständig, beständig gegen oxidierende Medien und besitzt eine hohe Flammwidrigkeit. Deshalb wird CR häufig für Kabel- und Schlauchummantelungen eingesetzt. Extrudierter CR besitzt gute Dämm- und Dämpfungseigenschaften. Die dämpfende Wirkung wird in der Schallisolierung von Fahrzeugen und Maschinen genutzt. Wegen guten isolierenden Eigenschaften kommt CR bei der Herstellung von Sportbekleidung zum Einsatz. EPDM wird vorwiegend für Flachdichtungen und O-Ringe verwendet. Hier kommt die hohe chemische Beständigkeit und Gasdichtigkeit zum Tragen.

Silikonkautschuk (SI), dessen polymeres Rückgrat aus Silicium-Sauerstoff Bindungen besteht, wird auf Grund seiner hohen Temperaturfestigkeit für Temperaturen von bis zu 300°C eingesetzt.

Das jährliche Wachstum im Bereich Synthesekautschuk beträgt derzeit ca. 4% [2].

Bezogen auf die rund 25 % Marktanteil des BR bedeutet das jährliche Wachstum einen steigenden Bedarf von im Mittel 150 kt/a. Die Produktionskapazität einer BR-Anlage liegt im Bereich von 60-120 kt/a. Somit müssen pro Jahr ein bis zwei neue Produktionsanlagen in Betrieb gehen oder deren Kapazität durch Produktionssteigerung bestehender Anlagen gewonnen werden, um das Marktwachstum kompensieren zu können.

1.2 Strukturbedingte Eigenschaften von Polybutadien

Von den vier am meisten hergestellten Synthesekautschuken, SBR, BR, IIR und NBR ist BR das Homopolymer des Butadiens. Von Butadien existieren je nach der Lage der Doppelbindungen zwei Isomere 1,3-Butadien und 1,2-Butadien.

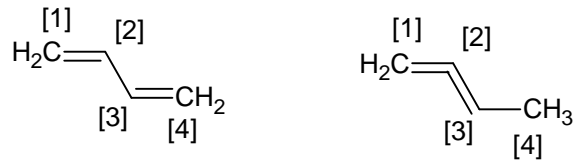


Abb. 1-2 1,3-Butadien (links) und 1,2-Butadien (rechts)

Zur Synthese von BR wird nahezu ausschließlich das 1,3-Butadien benutzt. 1,2-Butadien kommt gelegentlich zum Einsatz um die Gelbildung bei der anionischen Polymerisation von BR und SBR [7] in sehr unpolaren Lösungsmitteln zu unterdrücken.

Von 1,3-Butadien gibt es zwei stabile Konformationen, trans- und cis-Butadien.

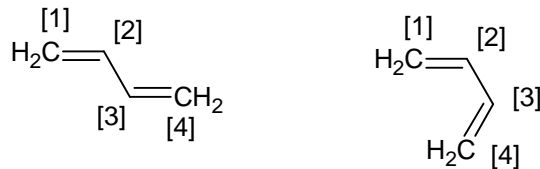


Abb. 1-3 trans-Form (links) und cis-Form (rechts) des 1,3-Butadien

Bei der Verknüpfung der Monomereinheiten zum Polybutadien, wird eine der Doppelbindungen aufgelöst und zwei Monomere verknüpft. Wechselt die verbleibende Doppelbindung zwischen das 2. und 3. Kohlenstoffatom, so kommt es zu einer 1,4-Verknüpfung in trans- oder cis-Stellung. Bleibt die Doppelbindung endständig, so kommt es zu einer vinyl-Verknüpfung.

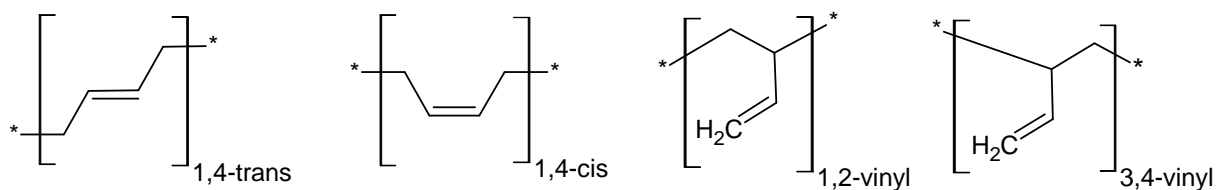


Abb. 1-4 Verknüpfungsvarianten im Polybutadien

Während die cis- und trans-Verknüpfung immer zwischen dem 1. und 4. Kohlenstoffatom stattfindet und die Verknüpfungen so mit 1,4-cis und 1,4-trans bezeichnet werden, kann die Vinylverknüpfung sowohl als 1,2- als auch 3,4- Verknüpfung stattfinden. Treten Vinylverknüpfungen nicht mehr isoliert auf, muss ihre Taktizität betrachtet werden.

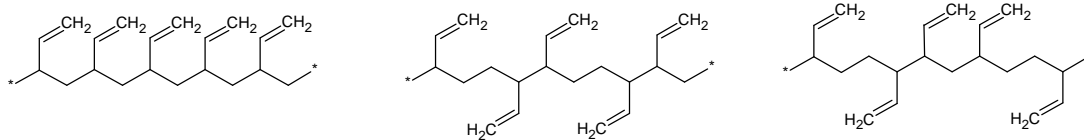


Abb. 1-5 syndiotaktische (links), isotaktische (mittel) und ataktische (rechts) Anordnung der Vinylgruppen

Ebenso wie die unterschiedlichen Verknüpfungsvarianten bedingen die verschiedenen Taktizitäten unterschiedliche Eigenschaften der Polybutadiene [8][9][10].

Tab. 1-1 Glasübergangstemperaturen [8] [10], Schmelztemperaturen [9] und Dichte [11] von Polybutadien in Abhängigkeit der Mikrostruktur

Polybutadienstruktur	Glasübergangstemperatur [°C]	Schmelzpunkt [°C]	Dichte [kg / m ³]
1,4-cis	-111	2-4	1010
1,4-trans	-106	148	1040
1,2-vinyl-syndiotakt.	-28	156	960
1,2-vinyl-isotakt.	-15	126	960
1,2-vinyl-atakt	0,5	amorph	k.A.

Die verschiedenen Verknüpfungen treten innerhalb einer Polymerkette immer gemischt auf. Sind die Gruppen statisch über die Polymerkette verteilt, entsprechen die physikalischen Eigenschaften denen der Mischung. Sind die Gruppen in Blöcken verteilt und die Blöcke sind in ähnlichen Größenordnungen, so können die unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Blöcke gemessen werden.

Eine für Verarbeiter wichtige Eigenschaft ist die Viskosität des Polybutadiens, oft in Form der Mooney-Viskosität gemessen, korreliert diese überwiegend mit dem Polymerisationsgrad P_n des Polymeren. Ein steigender Anteil von Vinylgruppen führt zu einem Anstieg der Mooney-Viskosität, allerdings ist sein Einfluss gegenüber dem des Polymerisationsgrads sehr gering. Einen sehr großen Einfluss auf die Mooney-Viskosität haben Langkettenverzweigungen, die

Bildung von speziellen Architekturen wie Sternarchitekturen und Vernetzungen. Mit jeder Art von Verzweigung steigt die Viskosität stark an.

1.3 Motivation für die Massepolymerisation von Synthetikgummi

Synthetikgummi mit kontrollierter Mikrostruktur werden derzeit industriell ausschließlich durch anionische oder koordinative Lösungspolymerisation hergestellt. Bei der Lösungspolymerisation ist der Polymergehalt durch die Viskosität der Lösung begrenzt, je nach Molekulargewicht können Polymergehalte bis maximal 10-20 Ma% realisiert werden, d.h. die Umlaufmenge an Lösemittel im Prozess ist vier- bis neunmal so groß wie die Produktionskapazität an Synthetikgummi. Die Abtrennung des Lösemittels erfolgt derzeit überwiegend durch Dampfstrippung und ist sehr energieintensiv. So entfallen auf Strippung und die nachfolgende Trocknung des umlaufenden Lösemittels bis zu 80% des Gesamtenergieverbrauchs der Synthetikgummiherstellung. So wird beispielsweise beim Lösungsprozess von Enichem ein spezifischer Dampfverbrauch von 5 t Dampf/t Synthetikgummi angegeben [12].

Bei lösungsmittelfreien Syntheseverfahren, wie der Massepolymerisation, entfallen die energieintensive Lösemittelabtrennung und Trocknung. Die Massepolymerisation hat somit das Potential eines sehr viel energieeffizienteren und damit auch kostengünstigeren Produktionsverfahrens.

2 Grundlagen und Literaturübersicht

2.1 Industrielle Syntheseverfahren für Polybutadien

Polybutadien und seine Copolymere lassen sich durch radikalische, anionische oder koordinative Polymerisation in Lösung, Emulsion, Masse oder aus der Gasphase herstellen.

Polybutadiene mit kontrollierter Mikrostruktur werden derzeit ausschließlich durch anionische oder koordinative Lösungspolymerisation hergestellt.

2.1.1 Radikalische Polymerisation

Die erste Polymerisation von Butadien-Homopolymer (Buna), Butadien-Styrol-Copolymer (BunaS) und Butadien-Acrylnitril-Copolymer (BunaN) im industriellen Maßstab begann 1939 [13] in den IG Farbenwerken in Schkopau [14]. Parallel wurde eine Lizenz für die Produktion an die Walter Hüls Werke vergeben. 1938 begann der Bau der Produktionsanlagen in Marl. Die Polymerisationen wurden zu Anfang satzweise in Masse durchgeführt.

Gestartet wurde die Polymerisation mit elementarem Natrium und/ oder Natriumverbindungen. Durch den Zerfall des Natriums in Ionen sowie Radikale ist das Produkt eine Mischung aus anionisch und radikalisch polymerisiertem Butadien. Der Prozess der Massepolymerisation in einem Rührkessel war aufgrund der hohen massespezifischen Exothermie schwer zu kontrollieren, weiterhin konnte aufgrund der stark ansteigenden Viskosität nur bei geringen Umsätzen gefahren werden.

Durch den frühzeitigen Abbruch der Reaktion ist die anschließende Abtrennung der nicht umgesetzten Monomere, deren Reinigung und Rückführung sehr aufwendig und kostenintensiv. Die Produkte weisen einen hohen Vernetzungsgrad auf, da bei der radikalischen Polymerisation die im Polymer vorhandenen Doppelbindungen, speziell die Doppelbindungen der 1,2-Vernetzung, sehr leicht angegriffen werden können.

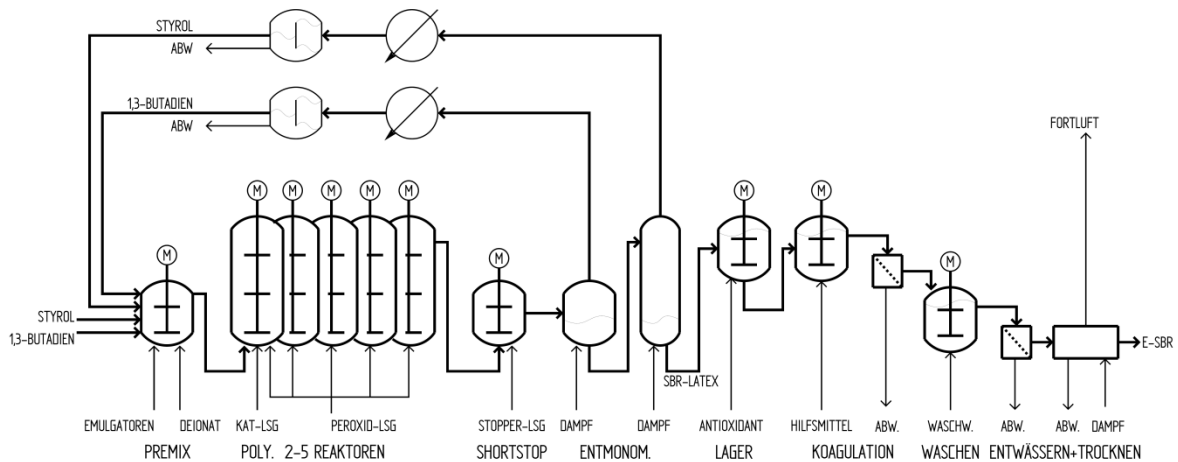


Abb. 2-1 Schematischer Aufbau eines Verfahrens zur Synthese von E-SBR, erstellt aus Angaben in Patenten [15] den Darstellungen in [16] und dem realisierten Verfahren zur Emulsionspolymerisation am Fraunhofer Pilotanlagenzentrum

Mit der Einführung der Emulsionspolymerisation konnten zwei Herausforderungen bewältigt werden. Zum einen ist die Viskosität auch bei hohen Umsätzen, aufgrund der Dispergierung in Wassers als kontinuierliche Phase erheblich geringer als bei der Massepolymerisation, andererseits ermöglicht die Wasserphase eine sehr gute Wärmeabfuhr und somit eine gute thermische Kontrolle des Prozesses. Noch heute werden einige Synthekautschuktypen („Kaltkautschuk“) durch Emulsionspolymerisationen satzweise oder kontinuierlich hergestellt. Ein prinzipieller Nachteil von radikalischen Polymerisationen ist die fehlende Kontrolle der Mikrostruktur.

2.1.2 Anionische Lösungspolymerisation

Aufgrund der hohen Reaktivität ionischer Initiatoren mit Wasser wird die anionische Polymerisation in sehr trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Die in der Industrie gängigen, Lösungsmittel sind der C6-Siedeschnitt, der im Wesentlichen (circa 60 Ma%) aus n-Hexan bestehend, Methylbenzol (Toluol) und Cyclohexan [17][18]. Wenn die Verfahren Siedekühlung zur Wärmeabfuhr einsetzen, wird häufig n-Butan als leichtsiedender Zusatz eingesetzt. Butan wird verwendet, da sein Dampfdruck fast dem des 1,3-Butadiens entspricht. Somit wird bei der Verdampfung der Partialdruck des 1,3-Butadiens in der Gasphase gesenkt. Das 1,3-Butadien bleibt in der flüssigen Phase zurück und steht für die Polymerisation zur Verfügung[19]. Die Verwendung von Lösungsmitteln bietet gegenüber der Polymerisation in

Masse den Vorteil, dass die Viskosität durch die Wahl der Polymerkonzentration frei eingestellt werden kann. So wird es möglich, den Prozess über den gesamten Umsatzbereich kontrolliert führen zu können [20].

Die gängigen Initiatoren sind metallorganische Lithiumverbindungen [21][22][23], vorwiegend eingesetzt wird n- und sek- Butyllithium. Die Lithiumverbindungen sind im Lösungsmittel gelöst, liegen aber als komplexe Strukturen vor.

Bei Kontakt mit polaren Verbindungen, wie zum Beispiel 1,3-Butadien zerfallen diese Komplexe. Im Anschluss kann der Lithiumkomplex mit dem 1,3-Butadien reagieren und die Polymerisation [24] initiieren.

Bei der Copolymerisation von Butadien und Styrol kommt es aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten der Monomere zu einer ungleichen Verteilung im Polymer.

Bei der Homopolymerisation ist die Polymerisationsgeschwindigkeit von Styrol deutlich höher als die des 1,3-Butadien [25]. Werden beide Monomere gemeinsam zur Polymerisation gebracht, reagiert das 1,3-Butadien vor dem Styrol ab [26]. Die Variation der Lösungsmittel hat dabei lediglich einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, nicht aber auf den Sachverhalt, dass das Butadien vor dem Styrol abreagiert. Eine Ausnahme bildet hier die Polymerisation in sehr polaren Lösungsmitteln wie zum Beispiel reinem Tetrahydrofuran (THF), hier kann die Reaktionsgeschwindigkeit des Styrols geringfügig höher sein als die des 1,3-Butadiens. Es gibt einen Übergangsbereich, mit der Verarmung des 1,3-Butadien wird zunehmend Styrol eingebaut. Zur Ausbildung von Styrol Blöcken kommt es allerdings erst nach dem das Butadien vollständig aufgebraucht ist. Soll ein statistisches Copolymer aus 1,3-Butadien und Styrol hergestellt werden, so müssen polare Modifikatoren zugesetzt werden. Geringe Mengen sind ausreichend um die Reaktivitäten anzugleichen. Gängige Modifikatoren sind N,N,N',N'-Tetramethylethan-1,2-diamin (TMEDA) oder das zuvor genannte Tetrahydrofuran (THF). Ihre Funktion ist es, das Lithiumkation abzuschirmen und den Zugang zum Carbanion zu erweitern. Neben der Angleichung der Reaktivitäten der Monomere führen die polaren Modifikatoren beim 1,3-Butadien indirekt zu einer vermehrten 1,2-vinyl-Verknüpfung. Dieser Effekt lässt sich durch eine gesteigerte Reaktionstemperatur kompensieren.

Die diskontinuierliche Polymerisation von BR und SBR wird in einem Rührkessel durchgeführt. Verschiedene Ansätze werden geblendet, um ein gleichmäßigeres Produkt zu erhalten. Die kontinuierliche Lösungspolymerisation [16] wird in mindestens 2 bis 6

Rührkesseln durchgeführt. Durch Prozessintensivierung und -optimierung sowie eine gesteigerte Qualität der Ausgangsstoffe für die Synthese konnte, die Anzahl der erforderlichen Rührkessel reduziert werden, heute werden meist drei Reaktoren eingesetzt.

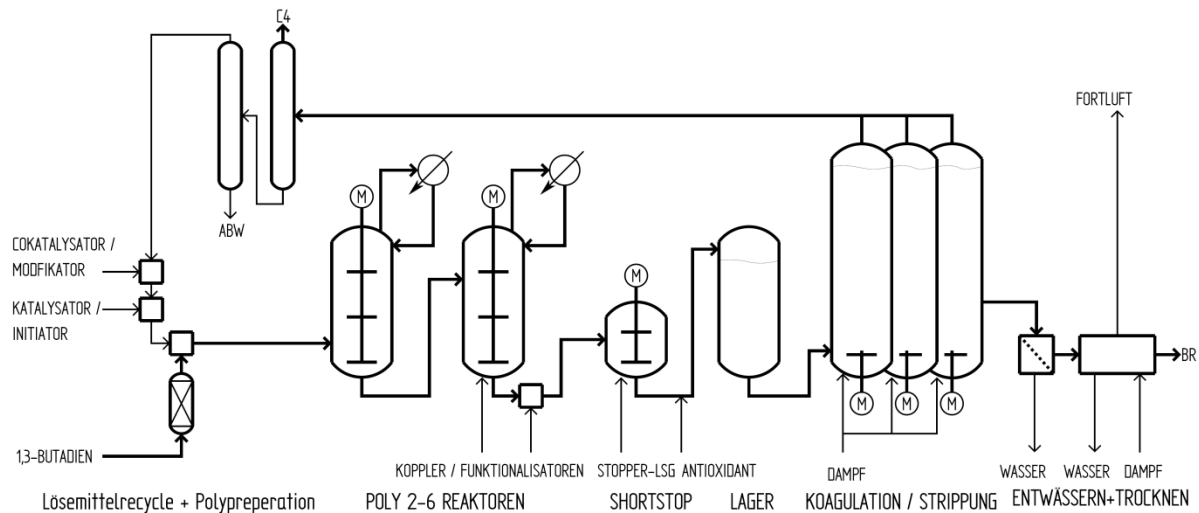


Abb. 2-2 **Prinzipieller Aufbau einer Lösungspolymerisationsanlage für anionische sowie koordinative Polymerisation, Anlagen zur Polymerisation von SBR benötigen zusätzliche Stufen zur Styrol Rückgewinnung und Dosierung**

Die Feststoffgehalte sind bei den gängigen Molekulargewichten von 150.000 bis 250.000 g/mol auf 20-25 Ma% beschränkt, um die Viskosität zu begrenzen. Produkte mit Molekulargewichten von 750.000 g/mol beschränken den möglichen Feststoffgehalt sehr schnell auf niedrige einstellige Gewichtsprozent. Die Abtrennung der Lösungsmittel und deren Wiederaufbereitung für die erneute Verwendung in der Synthese, sind technologisch aufwendig und kostenintensiv.

2.1.3 **Koordinative Lösungspolymerisation**

High-cis Polybutadien wird durch koordinative Lösungspolymerisation hergestellt. Der Verfahrensaufbau entspricht dabei im Wesentlichen dem der anionischen Lösungspolymerisation. Im Unterschied zur anionischen Polymerisation wird bei der koordinativen Polymerisation die Mikrostruktur des entstehenden Polymeren wesentlich durch den verwendeten Katalysator und weniger durch die Reaktionsbedingungen bestimmt.

In der Industrie gängige Katalysatoren sind Systeme auf der Basis von Titan, Nickel, Kobalt und Neodym [27][28]. Es wird angestrebt, Polybutadien mit einem möglichst hohen Gehalt an 1,4-cis-Vernetzungen zu erzeugen. Während mit Standard-Katalysatoren 1,4-cis Anteile von über 90 Prozent erzeugt werden können, können mit Neodym-basierten Systemen der neuesten Generation 1,4-cis Anteile oberhalb von 99 Prozent erreicht werden. Der hohe cis-Gehalt ist notwendig, um bestmögliche Eigenschaften hinsichtlich der spontanen Kristallisation bei niedrigen Temperaturen [29] zu erreichen. Dies hat einen großen Einfluss auf die Abriebfestigkeit des späteren vulkanisierten Polybutadiens. Ein hoher Grad an linearen, unverzweigten Ketten ist ebenso erwünscht [30]. Die Polydispersitäten reichen je nach Methode der Bestimmung von rund 2,0 bis 4,0, wobei zunehmend Polymere mit einer niedrigeren Polydispersität gefordert werden.

Die koordinativen Katalysatorsysteme stellen noch höhere Ansprüche an die Reinheit der Lösungsmittel und Monomere als die Initiatoren bei der anionischen Lösungspolymerisation.

Auf Grund der hohen Linearität der Polymere, sowie der geringen Verzweigung und Vergelung, ist die Lösungsviskosität bei vergleichbarem Molekulargewicht höher als bei den anionisch hergestellten Produkten. Deswegen sind die Feststoffgehalte meist niedriger als 20 Ma%.

Ein Nachteil gegenüber der anionischen Lösungspolymerisation ist, dass bisher noch kein Katalysatorsystem entwickelt wurde, dass bei ausreichend hoher Aktivität die Copolymerisation von 1,3-Butadien und Styrol ermöglicht.

2.1.4 Gasphasenpolymerisation von Polybutadien

Die Gasphasenpolymerisation ist weitere Verfahrensvariante, deren Vorteile in einem sehr einfachen Aufbau, mit geringem apparativen Aufwand und damit sehr geringen Investitions- und Betriebskosten liegen. Realisiert ist das Verfahren großtechnisch für die Herstellung von Polyethylen und Polypropylen in verschiedenen Varianten (u.a. Lupotech GTM und SpherileneTM von Lyondell-Basell, InnoveneTM von Ineos, UnipolTM von Grace) [31][32]. In den eingesetzten Wirbelschichtreaktoren wird das pulverförmige Polymer durch im Kreislauf zirkulierendes, gasförmiges Monomer fluidisiert [33]. Zur Erniedrigung des Partialdruckes des Monomeren kann ein Teil der Gasphase durch Inerte wie Stickstoff oder Argon ersetzt

werden. Die Zugabe gasförmiger Kettenregler, wie Wasserstoff für Ziegler/Natta Katalysatoren, ist leicht möglich.

Die größte technische Herausforderung dieser Verfahren besteht in der Abfuhr der Reaktionswärme[34][35][36]. Dies erfolgt über das Kreislaufgas, welches in einem externen Wärmeübertrager gekühlt wird. Die Wärmeabfuhrkapazität kann durch Zugabe von kondensierbaren Komponenten, wie z.B. Propan, signifikant erhöht werden („condensed mode operation“). Abhängig von der Prozessführung lassen sich Raum-Zeit-Ausbeuten von bis zu 150 kg/m³/h erzielen. Als Katalysatoren kommen geträgerte Koordinationskatalysatoren (Philips-Katalysatoren, Ziegler-Katalysatoren oder Metallocen-Katalysatoren) zum Einsatz.

Die Gasphasenpolymerisation von 1,3-Butadien, war in der Vergangenheit Gegenstand aufwendiger wissenschaftlicher Untersuchungen [37][38]. Aus dieser Zeit stammen einige Patente der damaligen Bayer AG [39][40][41][42][43]. Bislang sind noch keine Gasphasenverfahren für die Polymerisation von 1,3-Butadien industriell umgesetzt worden. Eine Herausforderung für Gasphasenpolymerisation von Synthetikgummi ist die hohe Klebrigkeit der Produkte. Um ein stabiles Fluidbett zu erzeugen, müssen große Mengen an Pudermittel (z.B. Ruß oder Silicat) eingesetzt werden. Das Pudermittel verbleibt im Polymer und schränkt in der Folge die Rezepturvielfalt der Kautschukverarbeiter ein.

2.1.5 Literaturübersicht zur Massepolymerisation von Synthetikgummi

Seit dem Beginn der Synthetikgummiherstellung, war die Massepolymerisation immer wieder Gegenstand von Untersuchungen und Patenten [44] [45] [46] [47][48][49][50].

In Patenten seit den 70er Jahren [51] konnte gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, in Masse zu arbeiten. Die Polymerisationsversuche wurden mit Initiatoren auf Lithium-Basis durchgeführt. Bei diesen Versuchen konnten Polymergehalte, in der Lösung aus Polybutadien in Butadien, von maximal 40 % erzielt werden. Die Polymerisationen wurden in einem Rührkessel durchgeführt. Die anschließende Abtrennung des Polybutadiens erfolgte durch Strippung mit Wasserdampf oder durch die Nutzung eines Extruders.

Die durch Massepolymerisation erzeugten niedermolekularen Polybutadiene, lagen nach der Reaktion mit ölgiger Konsistenz vor. Bedingt durch die niedrigen Molekulargewichte eignen sich diese Polymere nur für einen sehr begrenzten Anwendungsbereich.

Versuche zur Darstellung hochmolekularer Polybutadiene führten trotz Siedekühlung, aufgrund der hohen auftretenden Viskosität, zu technologischen Problemen. So konnte eine ausreichende globale Vermischung und Wärmeabfuhr ansatzweise durch den Einsatz von Extrudern und Knetreaktoren gewährleistet werden. Dennoch war die Polymerisation lokal schlecht zu kontrollieren. Infolge dessen zeigten die Produkte Vernetzungs- und Gelanteile, die zu deutlichen Schwierigkeiten im Verarbeitungsprozess und zur Verschlechterung des Eigenschaftsbildes führten.

Bedingt durch die nicht zufrieden stellenden Ergebnisse, resultierten aus diesen früheren Arbeiten noch keine großtechnisch relevanten Verfahren zur Polymerisation von Kautschuken in Masse.

2.2 Reaktoren für die Massepolymerisation

Eine Reihe von Vinylmonomeren (z.B. Methylmetacrylat, Styrol, Vinylchlorid) wird bereits industriell durch Massepolymerisation hergestellt.

Polymerisationsverfahren in Masse, die bei geringen Umsätzen gefahren werden, können prinzipiell in ähnlichen Reaktortypen wie bei der Lösungspolymerisation durchgeführt werden. Entscheidender Parameter ist hier die Viskosität der Reaktionsmasse.

So wird die Massepolymerisation von Vinylchlorid in Rührkesseln bis zu Umsätzen von über 80 % [52], mittels freier radikalischer Polymerisation durchgeführt.

Die Massepolymerisation von Styrol wird in kontinuierlichen Rührkesselreaktoren bei Umsätzen von 65 bis 75 % betrieben. Mit einem bis zwei nachgeschalteten Turmreaktoren, deren Vermischungsverhalten im Wesentlichen einem Rohreaktor entspricht, kann der Umsatz bis über 90 % geführt werden[53]. Die Polymerisationstemperatur liegt über der Schmelztemperatur des Polymeren, d.h. sowohl Monomer wie auch Polymer liegen flüssig vor. Dies erleichtert die Durchmischung der Reaktionsmasse.

Massepolymerisationen bei hohen Umsätzen erreichen schnell Viskositäten der Reaktionsmasse, die in gewöhnlichen Rührkesseln nicht mehr handhabbar sind. Hier müssen geeignete Hochviskosreaktoren eingesetzt werden.

Für sehr schnelle Polymerisationen mit Reaktionszeiten im Minutenbereich, werden beispielsweise Extruder eingesetzt.

In [54] wird die Polymerisation von MMA in einem Extruder beschrieben.

In Extrudern lassen sich nur Verweilzeiten bis in den Minutenbereich realisieren. Sind längere Reaktionszeiten erforderlich, so können Knetreaktoren eingesetzt werden. Genannt seien hier beispielsweise der Typ Reactotherm [55] der Firma BUSS-SMS-Cancler oder die CSTR Reaktoren der Firma LIST.

In [56] wird die radikalische Polymerisation von Acrylsäure in List Knetreaktoren beschrieben.

In [57] beschreibt Fleury die kontinuierliche radikalische Polymerisation von MMA in einem List Knetreaktor.

Polykondensationen werden auch oft in Masse bei hohen Viskositäten durchgeführt, allerdings sind hier die Reaktoranforderungen grundsätzlich andere, da Polykondensationen oft endotherme Gleichgewichtsreaktionen sind. Hier liegt ein Schwerpunkt in der Intensivierung des Stofftransportes, so werden Scheiben- [58] oder Käfigreaktoren [59] eingesetzt, um den Transport des niedermolekularen Spaltproduktes zu intensivieren.

2.3 Anforderungen und prinzipieller Aufbau einer Massepolymerisation von Synthetikgummi

Für die Entwicklung von Verfahren für die Synthese von Polybutadien ergeben sich vier zentrale Herausforderungen:

- Kontrolle der Polymereigenschaften → Produkteigenschaften
- Kontrolle der Exothermie → Vermeidung von Vernetzung und Vergelung
- Makro- wie Mikrovermischung im Reaktor → Produkthomogenität
- Raum-Zeit-Ausbeute → Steigerung der Effizienz

Ein prinzipieller Aufbau für ein Verfahren zur Massepolymerisation von Synthetikautschuk ist in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt:

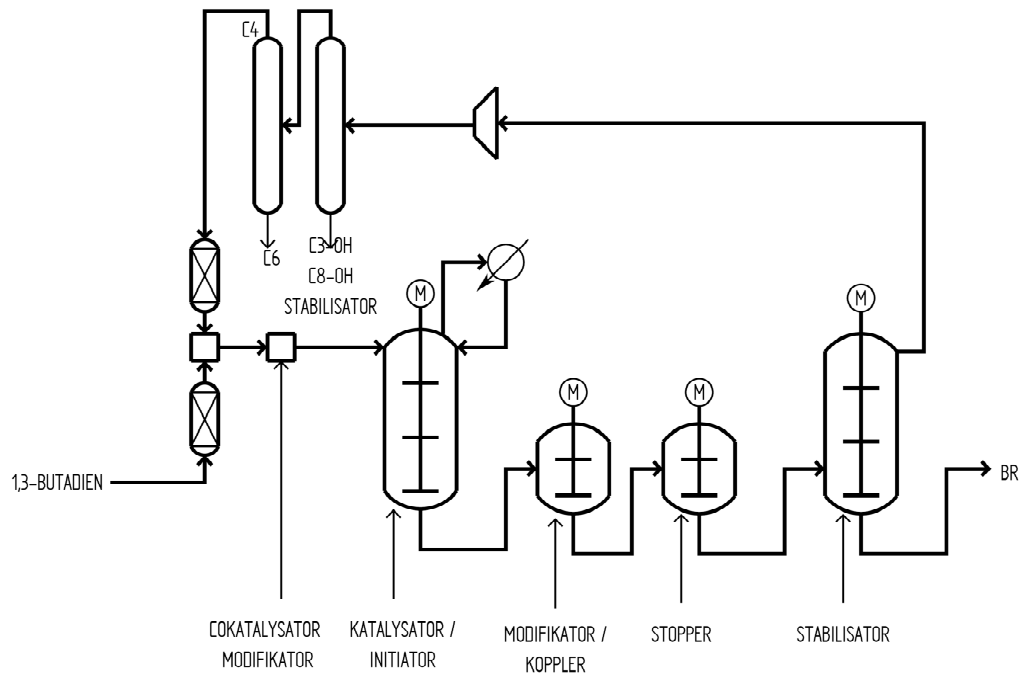


Abb. 2-3 Entwurf einer Anlage zur kontinuierlichen anionischen und koordinativen Massepolymerisation von Dienen

Die Wärmeabfuhr erfolgt zweckmäßiger Weise durch Siedekühlung, bei der Massepolymerisation wird ein Teil des Monomeren verdampft, kondensiert und in den Prozess zurückgeführt.

Nach der Polymerisation muss eine Entgasung oder auch Entmonomerisierung des Kautschuks erfolgen, um die gesetzlich geforderten Restmonomergehalte im ppm-Maßstab sicherstellen zu können.

Je nach gewähltem Umsatz für den Polymerisationsreaktor, muss das unverbrauchte Monomer abgedampft werden. Wird als Reaktor ein Rührkesselreaktor gewählt, so sind aufgrund der Limitierung der handhabbaren Viskosität ähnliche Polymergehalte wie bei der Lösungspolymerisation in der Größenordnung von maximal 25 Ma% zu erwarten. Vorteilhaft gegenüber der Lösungspolymerisation ist dabei die deutlich vereinfachte Aufreinigung des 1,3-Butadiens, da das Polybutadien im Gegensatz zur Lösungspolymerisation nicht mit Wasserdampf gestrippt werden muss. Werden die Abbruchreagenzien und Stabilisatoren so

gewählt, dass sie und ihre Reaktionsprodukte im Polymer verbleiben, so fällt das abgedampfte 1,3-Butadien nahezu rein an.

Wird als Reaktor ein geeigneter Hochviskosreaktor eingesetzt, indem die Reaktion bis zu nahezu vollständigen Umsatz geführt werden kann, so ergeben sich signifikante Energieeinsparungen von bis zu 80 % im Vergleich zur Lösungspolymerisation mit Dampfstrippung. Diese signifikanten Energieeinsparungen ergeben erhebliche Vorteile für die Betriebskosten einer Massepolymerisationsanlage. Zudem sind Vorteile bei den Investitionskosten zu erwarten, da der gesamte Verfahrensaufbau deutlich einfacher gestaltet ist. Insgesamt lässt die Massepolymerisation signifikante Vorteile bei Betriebs- und Investitionskosten im Vergleich zu den etablierten Lösungsverfahren erwarten.

2.4 Kinetik koordinative Neodym-Katalysatoren

Neodym Katalysatoren werden für die industrielle Herstellung von high-cis Polybutadien nach dem Lösungsverfahren eingesetzt. Neodym-Versatate sind Salze des Übergangselements Neodym. Das Ion ist dreifach positiv geladen. In seiner Salzform ist es von drei negativ geladenen Gegenionen umgeben. Das in dieser Arbeit verwendete Katalysatorsystem besteht aus drei Hauptkomponenten: Dem Ausgangsstoff Neodymversat, einem Salz aus Neodym und drei langkettigen organischen Säuren. Die Säuren werden u.a. als Lösungsvermittler benötigt, damit sich das Katalysatorsystem in den verwendeten Lösungsmitteln löst. Weiterhin sind Diisobutylaluminiumhydrid DIBAH als Reduktionsmittel für die Säuren und Protonendonator für den Katalysatorkomplex sowie Ethylaluminiumsesquichlorid EASC als Chloridquelle Bestandteil des Katalysatorsystems. Durch die Zugabe von Halogeniden zum Katalysatorkomplex steigen sowohl seine Aktivität als auch der Cis-Gehalt der Polymere [60]. Auf Grund der Möglichkeit, dass im aktiven Komplex ein bis drei Ionen oder keines gegen Chlor ausgetauscht sein kann ergeben sich vier mögliche aktive Spezies. Da Neodym(III)-chlorid in Aliphaten und Cycloaliphaten nahezu unlöslich ist, würde es somit aus der Katalysatorformulierung ausfallen.

In der Literatur finden sich eine Reihe von kinetischen Untersuchungen zur Polymerisation von Butadien mit Neodym-Versat Katalysatoren. In [61] führen Friebe und Nuyken Lösungspolymerisation von Butadien mit einem Nd-Katalysator durch und beobachten ein quasi-lebendes Polymerisationsverhalten.

Marquardt hat in [62] die Lösungspolymerisation mit Nd-Versat Katalysatoren untersucht und breite, bimodale Molmassenverteilungen gefunden und durch ein zwei-Zentren-Modell beschrieben.

Bartke [37] und Zöllner [38] beobachten bei der Gasphasenpolymerisation von Butadien mit geträgerten Nd-Versatkataylsatoren ein quasi-lebendes Polymerisationsverhalten und beschreiben dies mit einem ein-Zentren-Modell und Übertragung auf den Cokatalysator.

2.5 Phasengleichgewicht

Da die Reaktoren zur Polymerisation von 1,3-Butadien im Regelfall nicht hydraulisch mit der Reaktionsmasse gefüllt sind, kommt es immer zur Ausbildung von mindestens zwei Phasen. 1,3-Butadien liegt dabei sowohl kondensiert in der Reaktionsmischung als auch dampfförmig in der darüberstehenden Gasphase vor. Wird der Reaktor mit einer Siedekühlung betrieben, so kommt es zusätzlich zur Ausbildung weiterer flüssiger Phasen, wie zum Beispiel dem Kondensatfilm auf Wärmeübertrageroberflächen.

Die Berechnung der Verteilung des Butadiens auf die einzelnen Phasen erfolgt mit den Methoden der Mischphasenthermodynamik.

Damit sich das System im Gleichgewicht befindet, müssen die Fugazitäten der einzelnen Stoffe in allen vorhandenen Phasen gleich sein.

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\zeta \quad \text{F 2-1}$$

Alle mathematischen Herleitungen können der Quelle [63] und den dort zitierten Quellen entnommen werden. Für die Beschreibung zweier Phasen, flüssig und gasförmig, ergibt sich für jede Komponente i die folgende Gleichung.

$$\tilde{y}_i * p = \tilde{x}_i * p_{0i}(T) * \gamma_i(T, \tilde{x}) * \frac{\varphi_{s,0i}(T)}{\varphi_i(T, p, \tilde{y})} * \kappa_{0i}^L(T, p) \quad \text{F 2-2}$$

Wobei $\varphi_{s,0i}$ die Fugazität des reinen realen Gases im Sättigungszustand, φ_i die Fugazität der Komponente in Wechselwirkung mit den anderen Komponenten der Gasphase beschreibt und

γ_i den Aktivitätskoeffizienten der Komponenten in der flüssigen Phase beschreibt. κ_{0i}^L ist ein Korrekturfaktor (Pointing-Korrektur) für die Bezugsfugazität $\varphi_{s,0i}$ bei erhöhten Drücken. Berechnungsmodelle für die genannten Parameter sind in Quelle [63] zusammengetragen. Für mäßige Drücke und Temperaturen, wie sie bei der Polymerisation von Butadien herrschen, laufen die Fugazitäten wie auch die Pointing-Korrektur gegen den Wert 1. Bei mäßigen Drücken kann die Gasphase als Idealgas beschrieben werden. Somit vereinfacht sich die Gleichung F 2-2.

$$\tilde{y}_i * p = \tilde{x}_i * p_{0i}(T) * \gamma_i(T, \tilde{x}) \quad \text{F 2-3}$$

Befinden sich im System nur zwei Komponenten, von denen eine keinen Dampfdruck besitzt, wie es bei dem System 1,3-Butadien-Polybutadien der Fall ist, lässt sich die Gleichung weiter vereinfachen.

$$p = p_{0,Bd}(T) * \gamma_{Bd}(T, \tilde{x}) \quad \text{F 2-4}$$

Für die Bestimmung der Aktivität des 1,3-Butadiens in der flüssigen Phase, muss ein geeigneter Aktivitätskoeffizienten-Ansatz gefunden werden. Ein oft verwendeter Ansatz für Polymersysteme ist die Anwendung der Flory-Huggins-Theorie.

Der Ansatz nach der Theorie von Flory [64] und Huggins [65] setzt sich aus zwei Teilen zusammen, dem Teil für die Mischungsentropie und einem Teil für die Beschreibung der Mischungsenthalpie[66].

$$\ln\left(\gamma_{Bd}^{Entropie}\right) = \ln\left(a_{Bd}^{Entropie}\right) = \ln(\phi_{Bd}) + \left(1 - \frac{v_{Bd}}{v_{BR}}\right) \phi_{BR} \quad \text{F 2-5}$$

mit dem Volumenbruch

$$1 - \phi_{Bd} = \phi_{BR} = \frac{\frac{m_{BR}}{\rho_{BR}}}{\frac{m_{Bd}}{\rho_{Bd}} + \frac{m_{BR}}{\rho_{BR}}} \quad \text{F 2-6}$$

Die Mischungsenthalpie berechnet sich nach:

$$\ln\left(\gamma_{Bd}^{Enthalpie}\right) = \ln\left(a_{Bd}^{Enthalpie}\right) = \chi_{Bd,BR} * \phi_{BR}^2 \quad \text{F 2-7}$$

Der Faktor $\chi_{Bd, BR}$ ist spezifisch für die jeweilige Stoffpaarung und folgt einer reziproken Temperaturabhängigkeit [63]. Additiv gefügt ergeben die beiden Terme Gleichung F 2-8 zur Berechnung der Aktivität der löslichen Komponente (1,3-Butadien) in der flüssigen polymeren Phase (Polybutadien).

$$\ln(a_{Bd}) = \ln(\phi_{Bd}) + \left(1 - \frac{v_{Bd}}{v_{BR}}\right) * \phi_{BR} + \chi_{Bd, BR} * \phi_{BR}^2 \quad \text{F 2-8}$$

Mit dem unter Verwendung der spezifischen molaren Volumina und der Annahme, dass das spezifische molare Volumen eines 1,3-Butadienmoleküls um Größenordnungen kleiner ist als das eines Polybutadienmoleküls und Einbeziehung der Formulierungen aus F 2-8 ergibt sich die bekannte Form der Flory-Huggins-Gleichung.

$$a_{Bd} = \phi_{Bd} * \exp\left(\left(1 + \chi_{Bd, BR} (1 - \phi_{Bd})\right)(1 - \phi_{Bd})\right) \quad \text{F 2-9}$$

Der Parameter $\chi_{Bd, BR}$ muss für jedes System speziell an Messwerte angepasst werden.

Für das bei der Massepolymerisation von Butadien relevante Stoffsystem 1,3-Butadien-Polybutadien, hat Bartke in [37] das Phasengleichgewicht unter Betrachtung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit durch Sorptionsmessungen in einer Magnetschwebewaage vermessen und durch einen Flory-Huggins-Ansatz modelliert. Für den Wechselwirkungsparameter $\chi_{Bd, BR}$ ist angeben:

$$\chi_{Bd, BR} = \chi_{Bd, BR}^0 * \exp\left(-\frac{E_{\chi}}{R * T}\right) \quad \text{F 2-10}$$

mit $\chi_{Bd, BR}^0 = 0,105$ und $E_{\chi} = -4000 \text{ J/mol}$ [37].

Somit ist das System eindeutig bestimmt, wenn entweder der Druck der Gasphase oder der Molenbruch des Butadiens in der flüssigen Phase bekannt ist.

2.6 Molmassenberechnung

Die Produkteigenschaften von Polymeren werden häufig stark von der Molmassenverteilung beeinflusst. Daher ist die Vorausberechnung von Molmassenverteilungen aus kinetischen Daten von Interesse, sowohl für die Prozess- als auch für die Produktentwicklung.

2.6.1 Berechnung über ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen

Der zunächst naheliegende Ansatz zur Berechnung der Molmassenverteilung einer Polymerisation, ist das Aufstellen von Stoffbilanzgleichungen aus dem Reaktionsschema der Polymerisation für wachsende und tote Ketten, jeder Kettenlänge analog zu den Stoffbilanzen der niedermolekularen Komponenten.

Die Bilanzen müssen bis zu einer Kettenlänge berechnet werden, bei der ausgeschlossen werden kann, dass längere Ketten existent sind. Ist dies zum Beispiel die Kettenlänge mit einer Million Wiederholungseinheiten, so müssen eine Million Differentialgleichungen aufgestellt und gelöst werden, um die Verteilung der lebenden Ketten zu beschreiben.

Hinzu kommen nun noch eine Million Differentialgleichungen für die Beschreibung der Verteilung der toten Ketten. Allgemein formuliert, müssen zur vollständigen Beschreibung der Verteilungen lebender und toter Ketten zweimal n Differentialgleichungen zuzüglich der Differentialgleichungen aller anderen Komponenten und der Temperatur gelöst werden. Der Rechenaufwand ist enorm.

Aufgrund dieses hohen Rechenaufwands, ist eine Reihe von spezialisierten Berechnungsmethoden zur Molmassenberechnung entwickelt worden, weiterführende Literatur zur Molmassenberechnung findet sich in [67][68][69].

2.6.2 Lumping-Techniken

Eine Möglichkeit zur Reduzierung des numerischen Aufwands sind Lumping-Techniken. Bei diesem Ansatz werden Ketten unterschiedlicher Kettenlängen der Polymerverteilungen in m Gruppen zusammengefasst und für jede Gruppe werden Mittelwerte der Gruppe mit einer Differentialgleichung berechnet. Somit reduziert sich die Anzahl der zu lösenden Differentialgleichungen auf zweimal m Gruppen. Problem hierbei ist, je größer die Gruppen sind, desto ungenauer wird die Berechnung der Molmassenverteilung. So gilt es zwischen Rechengenauigkeit und Rechenzeit abzuwägen.

2.6.3 Berechnung mit partieller Differentialgleichung

Eine sehr elegante Methode ist es, die Molmassenverteilung mit einer kontinuierlichen Variablen zu beschreiben. Hierzu muss das System endlicher Differentialgleichungen auf eine kontinuierliche Variable transformiert werden. Eine Beschreibung für die Transformation auf eine kontinuierliche Variable findet sich in der Literatur[37].

Die partielle Differentialgleichung wird an einer endlichen Zahl von Stützstellen berechnet. Je nachdem wie „grob“ die Einteilung ist, umso schneller erfolgt die Berechnung. Die Gefahr bei weiten Abständen zwischen den Stützstellen ist die ungenaue Wiedergabe von Details der Molmassenverteilung, wie zum Beispiel dem Peekmaximum.

2.6.4 Momentenmethode

Oft können wichtige Eigenschaften des Polymers mit dem Zahlen- oder Gewichtsmittel der Verteilungen korreliert werden. In diesem Fall ist es oft ausreichend, nicht die gesamte Molmassenverteilung, sondern nur Momente der Verteilung zu berechnen, aus denen dann die Mittelwerte der Verteilung berechnet werden können [70].

Die Momente der Verteilung der lebenden Ketten sind definiert als:

$$Q_k(t) = \sum_{i=1}^{\infty} i^k n(i,t)$$

$$Q_0(t) = \sum_{i=1}^{\infty} i^0 n(i,t) = \sum_{i=1}^{\infty} n(i,t)$$

$$Q_1(t) = \sum_{i=1}^{\infty} i^1 n(i,t) = \sum_{i=1}^{\infty} i^* n(i,t)$$

$$Q_2(t) = \sum_{i=1}^{\infty} i^2 n(i,t)$$

Durch Zeitableitung der Definitionsgleichung der Momente, lassen sich Differentialgleichungen für das nullte, erste und zweite Moment der lebenden Ketten ableiten.

$$Q_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k \cdot c_{P_n}^*$$

$$\frac{dQ_k}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} n^k \cdot \frac{dc_{P_n}^*}{dt}$$

Die rechte Seite der Differentialgleichungen ergibt sich dabei aus dem verwendeten Reaktionsschema und den Stoffbilanzgleichungen.

Analog können das nullte, erste und zweite Moment der Verteilung der toten Ketten berechnet werden.

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k \cdot c_{D_n}^*$$

$$\frac{d\mu_k}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} n^k \cdot \frac{dc_{D_n}^*}{dt}$$

Das Zahlen- und Gewichtsmittel der Molmassenverteilung des im Reaktor akkumulierten Polymers, lässt sich wie folgt aus den Momenten berechnen. Für das tote Polymer, das zu jedem Zeitpunkt den überwiegenden Teil des Polymeren darstellt:

$$P_n = \frac{\mu_1}{\mu_0}$$

$$P_w = \frac{\mu_2}{\mu_1}$$

$$D = \frac{P_w}{P_n} = \frac{\mu_2 \mu_0}{\mu_1 \mu_1}$$

Die Berechnung der Zahlen- und Gewichtsmittel kann somit auf das Lösen von sechs Differentialgleichungen zurückgeführt werden, was gegenüber der Berechnung der gesamten Verteilung eine erhebliche Einsparung an Rechenaufwand bedeutet. Allerdings können so Feinheiten, wie Bimodalitäten, nicht aufgelöst werden.

3 Zielstellung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung verfahrenstechnischer Grundlagen zur lösungsmittelfreien Polymerisation von Butadien in Masse.

Die Polymerisation wurde als koordinative Polymerisation durchgeführt. Ein erstes Arbeitsziel des Verfahrens war daher die Auswahl eines geeigneten und verfügbaren Katalysatorsystems für die weiteren Arbeiten.

Ausgewählte, aus der Lösungspolymerisation bekannte Katalysatorsysteme, sollten in der Massepolymerisation bei geringen Umsätzen im Rührkessel auf Ihre Eignung für die Massepolymerisation hin getestet werden. Zu diesem Zweck war zunächst eine geeignete diskontinuierliche Versuchsapparatur aufzubauen. In den diskontinuierlichen Rührkesselexperimenten sollte insbesondere geklärt werden, inwieweit die hohe Monomerkonzentration die Kinetik der Polymerisation sowie Struktur und Eigenschaften der resultierenden Polymere beeinflusst.

Ein weiteres Arbeitsziel war die Entwicklung, Konstruktion und Realisierung eines geeigneten Hochviskos-Laborreaktors für die Massepolymerisation bei hohen Umsätzen und der damit verbundenen hohen Viskosität.

Kinetik, Wärmeabfuhr und Vermischungsverhalten im Reaktor sowie Eigenschaften der resultierenden Polymere sollten, in zunächst satzweisen Experimenten, mit dem ausgewählten Katalysatorsystem im Hochviskosreaktor untersucht werden.

Ein weiteres Ziel des Projektes waren die Entwicklung von reaktionstechnischen Modellen zur Beschreibung der Massepolymerisation von Butadien und die Bestimmung der entsprechenden Modellparameter. Diese Modelle können in der Zukunft ein wichtiges Werkzeug bei der weiteren Entwicklung und Maßstabsübertragung des Verfahrens sowie bei der gezielten Einstellung der Produkteigenschaften sein.

4 Entwickelte Versuchsreaktoren für die Polymerisation

Alle, im Rahmen dieser Arbeit konstruierten und gefertigten Reaktoren sowie Apparate, wurden nach den Anforderungen und Grundsätzen der AD 2000-Merkblätter [71; 72; 73; 74; 75; 76; 77; 78; 79; 80][81; 82; 83] ausgelegt, berechnet und geprüft.

4.1 Multireaktorsystem

Zur experimentellen Untersuchung der ausgewählten Katalysatorsysteme, wurde eine Versuchsanlage zur diskontinuierlichen Lösungspolymerisation entwickelt und aufgebaut. Um die Effektivität der experimentellen Untersuchungen zu erhöhen, wurde die Versuchsanlage als eine Multibatch-Versuchsanlage aufgebaut.



Abb. 4-1 5 diskontinuierlich arbeitende Rührkessel, je ca. 120 ml Reaktionsvolumen

Die Anlage (Eigenbau aus gefertigten und zugekauften Komponenten) besteht aus fünf gerührten und temperierten Versuchsreaktoren, in der das Betriebsverhalten der ausgewählten Katalysatorsysteme durch satzweise Polymerisationen bei unterschiedlichen Bedingungen untersucht werden kann. Die parallele Durchführung von fünf isoperibolen Experimenten ermöglicht eine zeiteffiziente Gewinnung experimenteller Daten.

4.1.1 Anforderungen

Die Reaktoren müssen inhärent sicher sein, das bedeutet sie müssen dem adiabaten Druckanstieg bei einer durchgehenden Reaktion widerstehen können. Als Druckstufe wurde 65 bar bei einer maximal zulässigen Betriebstemperatur von 350 °C gewählt. Temperiert werden die Reaktoren mittels Wasserbad Typ Lauda L1 Proline P5 mit 3,6 kW elektrischer Heizung und 14 kW Kaltwasser bei 8 °C. Gerührt werden die Reaktoren mittels Magnetrührer.

4.1.2 Aufbau

Jeder der Reaktoren ist ausgestattet mit einem Stickstoffzugang (1 bis 6 bar_{abs}), einer gravimetrischen Dosierung für Lösungsmittel, sowie einer gravimetrischen Dosierung von Monomeren (i.d.R. 1,3-Butadien). Die Monomere können sowohl flüssig als auch gasförmig dosiert werden. Selbiges gilt für die Dosierung von Kettenreglern. Für die Dosierung des Katalysators, Cokatalysator oder deren Mischungen, steht eine Dosierbombe zu Verfügung. Eingeschossen wird der Katalysator mit Stickstoff. Hier steht ein Anschluss mit maximal 25 bar_{abs} (Flaschenstickstoff abgesichert mit SI-Ventil) zur Verfügung.

Für die Trocknung der Reaktoren stehen zwei Vakuumqualitäten bereit. Das Vakuum, wird mittels Membranvakuum (Firma ILMVAC Typ 412543, 2-5 mbar_{abs}) und mittels Öl gefüllter Drehschieberpumpe (Firma IMVAC Typ 322002 2x10e-3 mbar_{abs} bei 10 m³/h) erzeugt.

4.1.3 Mess-und Regeltechnik

Die Reaktoren sind ausgestattet mit einer Temperaturmessung (PT100), einer Druckmessung (Firma Manotherm, Typ DTMFB, linear 4-20 mA, frontbündiger Membran, Messbereiche 0-15 bar_{abs}). Die Temperierung erfolgt isoperibol, d.h. mit konstanter Wand- bzw. Badtemperatur. Die Reaktionstemperatur ist nicht streng isotherm. Das gilt es bei der Auswertung und Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen.

Optional ist es möglich, die Badtemperatur in einer Kaskadenregelung über einen der Reaktoren zu steuern. Bei dieser Regelung ist es nicht möglich, aufgrund der gegenseitigen Beeinflussung durch die gemeinsame Badtemperatur, die Versuche parallel zu fahren.

4.1.4 Messdatenerfassung

Die Messdatenerfassung erfolgt über das Labor-Messdatensystem der Firma Ahlborn®, in Verbindung mit einem PC und der Software Almemo®. Alle relevanten Daten, werden mit einer Frequenz von 1 bis 600 pro Minute erfasst und in einem Dateityp nach Wahl abgespeichert. Im Fall dieser Versuche, ein Messwert je Sekunde als Excel-Datei.

4.2 Diskontinuierlicher Rührkessel

Für einige ausgewählte Experimente, wurde ein diskontinuierlicher Rührkessel mit 3 l Reaktionsvolumen eingesetzt.

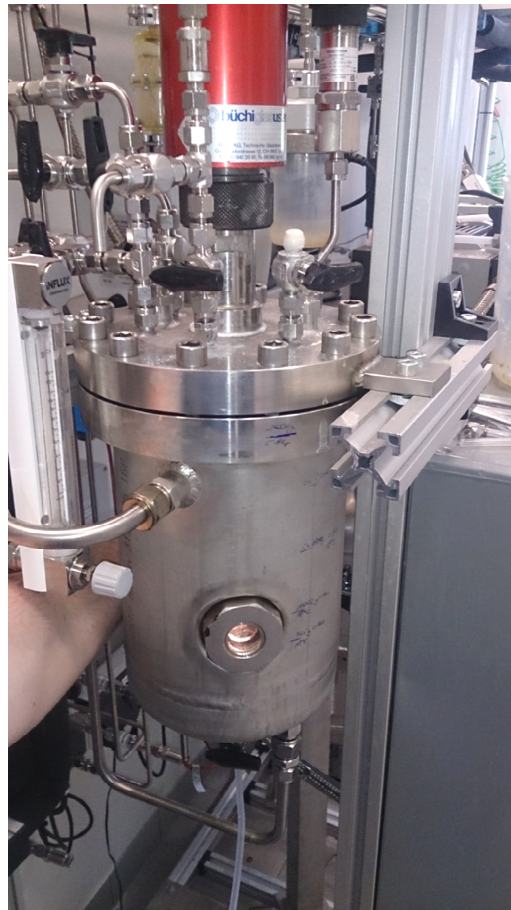


Abb. 4-2 3 Liter Rührkesselreaktor zur satzweisen Polymerisation

4.2.1 Anforderungen

Die Anforderungen entsprechen im Wesentlichen denen des Multireaktorsystems, so wurde der Reaktor auf 40 bar bei 200 °C ausgelegt. Die Thermostatisierung erfolgt in gleicher Weise wie beim Multireaktorsystem (Lauda Thermostat Typ PL1 Proline P5 mit 3,6 kW elektrischer Heizung und 14 kW Kaltwasser bei 8 °C). Die Rührung erfolgt mittels eines Doppelhelixrührers, der über eine Magnetkupplung (Typ Büchi, 12 Nm) und einen elektrischen Motor mit Verstellgetriebe (Firma Gemotec, 0-20 Nm bei 2 bis 300 U/min) angetrieben wird.

4.2.2 Aufbau

Der prinzipielle Aufbau entspricht dem Multireaktorsystem. So verfügt der Reaktor über Stickstoff-(1 bis 6 bar_{abs}) und Vakuum-Anschluss (wahlweise Membranvakuum (Firma ILMVAC, Typ 412543, 2-5 mbar_{abs}) und Drehschieberpumpe (Firma ILMVAC, Typ 322002, 2x10e-3 mbar_{abs} bei 10 m³/h). Die Dosierung von Lösungsmittel und Monomer erfolgt gravimetrisch, wahlweise in flüssiger oder gasförmiger Form. Für die Dosierung von Katalysator und Cokatalysator steht eine Dosierbombe zu Verfügung.

4.2.3 Mess-und Regeltechnik

Der 3-L-Reaktor ist mit einer Temperaturmessung (PT100) und einer Druckmessung (Firma Manotherm Typ DTMFB, linear 4-20 mA, frontbündigen Membran, Messbereiche 0-15 bar_{abs}) ausgestattet. Die Reaktorinnentemperatur wird durch den Thermostaten über eine Kaskadenregelung unter Variation der Manteltemperatur konstant gehalten.

4.2.4 Messdatenerfassung

Die Messdatenerfassung erfolgt über das Labor-Messdatensystem der Firma Ahlborn© in Verbindung mit einem PC und der Software Almemo©. Alle relevanten Daten werden mit einer Frequenz von 1 bis 600 pro Minute erfasst und in einem Dateityp nach Wahl abgespeichert. Im Fall dieser Versuche, ein Messwert je Sekunde als Excel-Datei.

4.3 Diskontinuierlich arbeitender Hochviskosreaktor

Bereits in Lösungspolymerisationen nimmt die Viskosität der Reaktionsmasse stark mit dem Polymergehalt und der Molmasse der Polymeren zu, aufgrund dessen können in technischen Lösungsprozessen in Rührkesselreaktoren Polymergehalte je nach Molmasse, nur bis zu maximal 25 Gew.-% gefahren werden.

Höhere Polymergehalte, das trifft natürlich insbesondere auf Massepolymerisationen bei hohen Umsätzen zu, erfordern eine andere Reaktortechnik, in der auch bei hohen Viskositäten eine gute Vermischung und eine effektive Wärmeabfuhr ermöglicht werden kann.

Knetreaktoren sind geeignete Hochviskosreaktoren, die auch schon technisch für Polymersynthesen eingesetzt werden, wie z.B. für PMMA [84], Superabsorber oder für POM [85].

Um die Massepolymerisation von Synthesekautschuk bei hohen Umsätzen durchführen zu können, wurde daher ein geeigneter diskontinuierlicher Hochviskosreaktor entwickelt und aufgebaut.

4.3.1 Anforderungen

Die Polymerisationen in den Rührkesselreaktoren haben gezeigt, dass im Falle eines Durchgehens der Reaktion ein maximaler Druck von 20 bar nicht überschritten wird. Aus diesem Grund wurde für den Knetreaktor ein maximaler Druck von 25 bar festgelegt. Das begrenzende Bauteil ist die Wellendichtung (mit max. 25 bar_Ü). Der restliche Reaktor wurde nach AD2000 bis zu einem Druck von 60 bar und einer Temperatur von 350 °C ausgelegt. Ebenso wie die Rührkesselreaktoren ist der Hochviskosreaktor vakuumfest ($\Delta p < 1 \text{ mbar}/24\text{h}$ bei 0,1 mbar_{abs}).

Aufgrund der starken Exothermie der Reaktion und der sehr begrenzten Wärmeübertragungsfläche im Bereich des Mantels, ist der Reaktor mit einer Siedekühlung ausgestattet. Der Rückflusskühler wird separat durch einen zusätzlichen Thermostaten (Firma Lauda, Typ PL1 Proline P5) temperiert (8-95 °C).

4.3.2 Konzeption

Der Reaktor besitzt hinsichtlich Dosierungen, Vakuum, Abgas und Stickstoff die gleiche Ausstattung wie die Rührkesselreaktoren. Die wesentlichen Unterschiede sind die Siedekühlung zur effektiven Energieabfuhr und das Rührwerk mit durchgehender Welle. Eine Magnetkupplung kann wegen der hohen Drehmomente, die realisiert werden müssen, nicht eingesetzt werden.

4.3.3 Konstruktion

Besondere Herausforderungen waren hier die –aufgrund der bei der Massepolymerisation zu erwartenden hohen Viskosität- mechanische Auslegung der Rührwellen, Lager und Antriebe, die aufgrund der Toxizität von 1,3-Butadien erforderliche technisch dichte Ausführung der Wellendichtung und die Realisierung von effektiven Wärmeabfuhrbedingungen im Reaktor.

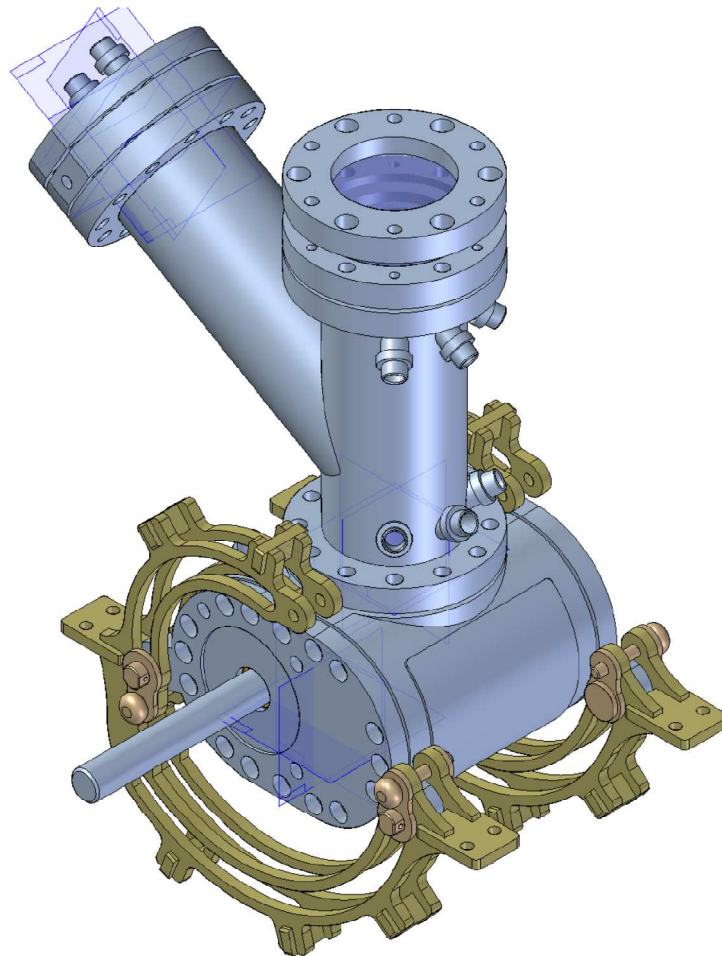


Abb. 4-3 3D-Darstellung des Hochviskosreaktors

4.3.4 Fertigung

Der Hochviskosreaktor wurde zu großen Teilen in der Werkstatt des Fraunhofer Pilotanlagenzentrums gefertigt. Da größtenteils keine Standard-Bauteile verwendet werden konnten, ist die mechanische Fertigung aufwendig und erfolgte teilweise in spezialisierten Metall verarbeitenden Betrieben der Region. So wurde der Grundkörper des Reaktors mittels Draht- und Senkerodieren vorgefertigt. In einem zweiten Arbeitsschritt wurden die Rohteile mittels CNC-Frästechnik bearbeitet. Im dritten Arbeitsschritt wurde der Heizmantel aufgeschweißt und die mechanischen Feinarbeiten durchgeführt.



Abb. 4-4 **Ausgewählte Bauteile des Hochviskosreaktors: Kondensator, Innenrohr Dom, Flansche**

Der, daraus resultierende Hochviskosreaktor besitzt ein Reaktionsvolumen von rund 1 Liter, ist bis 25 bar \bar{u} druckbelastbar, kann bis 150°C eingesetzt werden und ist mit einer technisch dichten Wellenabdichtung ausgeführt. Der Antrieb (Elektromotor Siemens 400V/50Hz mit hydrodynamischem Verstellgetriebe und einer stufenlosen Untersetzung von 0-7,1 sowie Schneckengetriebe) hat eine Leistung von 2,2 kW, bei einer konstanten Drehmomentabgabe von 200 Nm und einem Spitzendrehmoment von 498 Nm, mit stufenloser Drehzahlregelung von 0-71 U/min. Die Temperaturregelung erfolgt durch Mantelbeheizung mit einem

Thermostaten (Firma Lauda, Typ PL1 Proline P5 3,6 kW) und Siedekühlung mit einer maximalen Wärmeabfuhrleistung von bis zu 1,5 kW Dauer Kühlleistung sowie 15 kW Kurzzeitkühlleistung.

4.3.5 Fließschema der Versuchsanlage0B

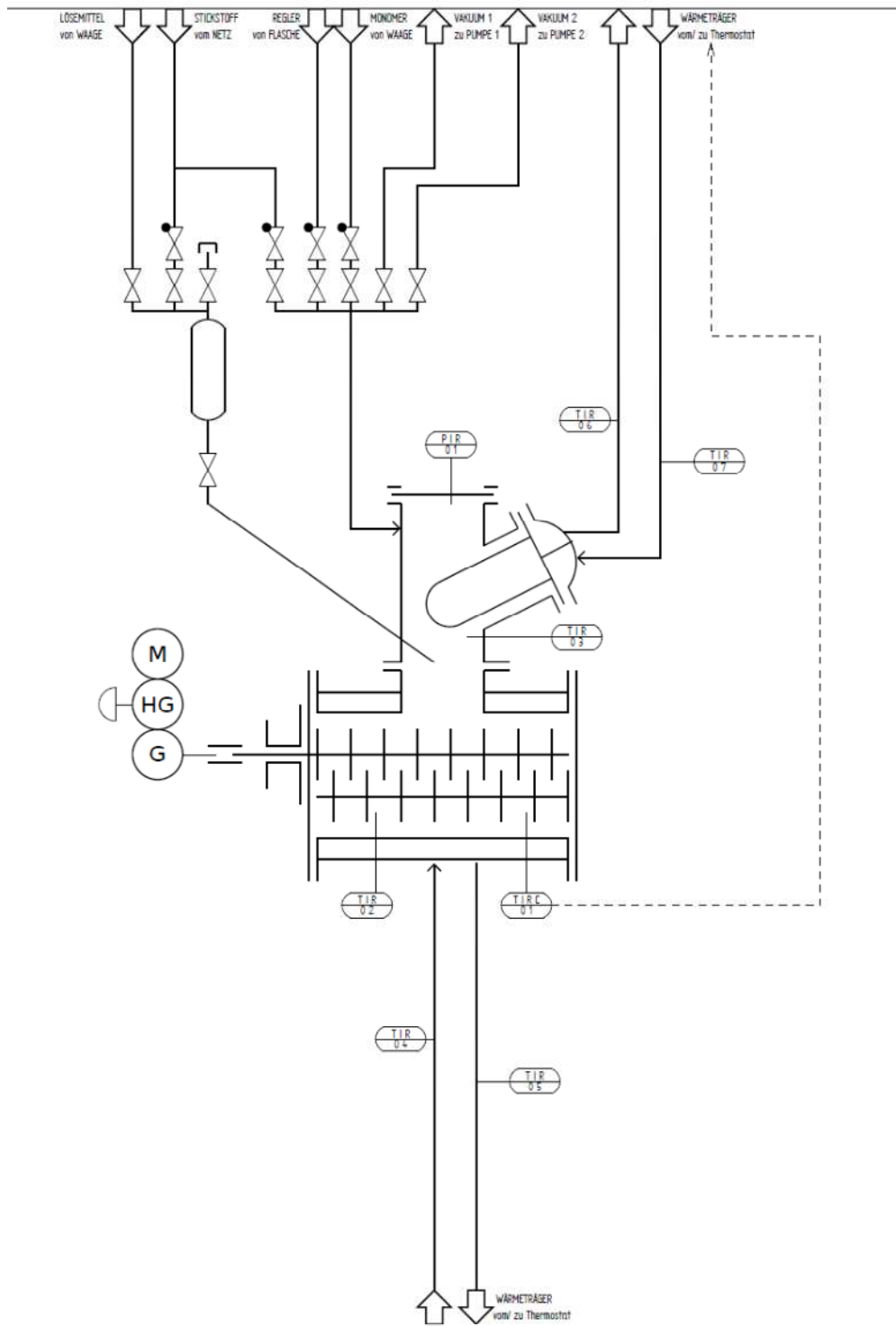


Abb. 4-5 Fließschema des Hochviskosreaktors zur Massepolymerisation von 1,3-Butadien

4.3.6 Mess- und Regeltechnik

Der Reaktor ist mit zwei Temperaturmessungen im Produktraum ausgestattet. Eine der beiden Temperaturmessungen wird genutzt, um die Vorlauftemperatur des Kondensators zu regeln. Die andere, dient zur Kontrolle. Im Gasraum ist eine weitere Temperaturmessung verbaut. Diese dient zur Messung der Brüdentemperatur. Ebenfalls werden die Vor- und Rücklauftemperaturen des Heizmantels und des Kondensators erfasst. Die Vorlauftemperatur des Reaktormantels wird fest auf die gewünschte Reaktionstemperatur (aktive Isolierung des Reaktors) geregelt. Neben den Temperaturmessungen, ist der Reaktor mit einer Druckmessung (Firma Manotherm, Typ DTMFB) ausgestattet. Die Drehzahl der Reaktorwelle wird manuell am Hydraulikgetriebe eingestellt.



Abb. 4-6 diskontinuierlich arbeitender Hochviskosreaktor mit peripheren Systemen

5 Versuchsdurchführung Polymerisation

5.1 Chemikalien

5.1.1 1,3-Butadien

1,3-Butadien liegt in Polymerisationsqualität im Fraunhofer Pilotanlagenzentrum auf Ringleitung an. Das 1,3-Butadien ist mit geringen Mengen (5-7 ppm laut Spezifikation) 4-tert-Butylbenzocatechol (TBC) stabilisiert. Zur Abtrennung des Stabilisators, wird das Butadien vor der Polymerisation umkondensiert, wobei der Stabilisator aufgrund seines niedrigen Dampfdrucks quantitativ in der flüssigen Phase verbleibt. Es erfolgen keine weiteren Reinigungsschritte.

5.1.2 Styrol

Styrol wurde über den Chemievertrieb Magdeburg bezogen. Es ist mit 150-250 ppm Tertbutylcatechol hoch stabilisiert. Vor der Polymerisation wurde der Stabilisator mit konzentrierter Kaliumhydroxid-Lösung extrahiert. Die Extraktion wurde 10-mal wiederholt, um den Stabilisator restlos zu entfernen. Anschließend wurde das Styrol mit Deionat 10-mal neutral gewaschen. Das Waschwasser wurde mit Unitestpapier auf den pH-Wert kontrolliert.

Anschließend wurde das Styrol mit wasserfreiem Natriumsulfat vorgetrocknet. Danach wurde filtriert und unter Stickstoffatmosphäre mit Calciumhydrid unter Rühren getrocknet. Unmittelbar vor der Polymerisation, wurde das Styrol im Vakuum destilliert. In den Reaktor wurde das Styrol mit einer inerten Spritze dosiert.

5.1.3 Katalysatorsysteme

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nach einer eingehenden Literaturrecherche [86; 87; 88; 89; 90; 91; 92; 93; 94] drei Katalysatorsysteme für experimentelle Versuche ausgewählt und beschafft. Diese waren Cyclopentadienyl-titan-trichlorid $[\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3]$, ein kommerziell eingesetzter Katalysator $[\text{NdV}][\text{EASC}][\text{DIBAH}]$ auf Basis von Neodymversat $[\text{60}]$ und ein Katalysator auf Basis von Gadolinium $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Gd}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

Cyclopentadienyl-titan-trichlorid, wurde als festes Pulver über die Firma Sigma Aldrich bezogen. Vom Neodym-basierten Katalysator wurde ein kostenfreies Muster durch die Fa.

Comar Chemicals Ltd., Südafrika bereitgestellt. Labormengen vom Katalysatorsystem C) wurden bei der Fa. Merseburger Spezialchemikalien als Auftragsynthese beauftragt.

Als Cokatalysatoren wurden folgende Stoffe und Stoffgemische eingesetzt:

Für Cyclopentadienyl-titan-trichlorid, wurde Methylaluminoxan (MAO) als 1M Lösung in Toluol (Sigma-Aldrich), ohne weitere Behandlung als Cokatalysator für die Polymerisation eingesetzt.

Für den Neodym-Katalysator der Fa. Comar Chemicals Ltd., Südafrika, wurde Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) als 1M Lösung in Cyclohexan (Sigma-Aldrich), ohne weitere Behandlung als Cokatalysator und Kettenübertrager sowie als Scavanger für die Polymerisation eingesetzt.

Für den Gadoliniumkatalysator $[(C_5Me_5)_2Gd][B(C_6F_5)_4]$, wurde Triisobutylaluminium (TIBA) als 1M Lösung in Hexan, ohne weitere Behandlung als Cokatalysator für die Polymerisation eingesetzt.

5.1.4 Initiatorsystem

Als Initiator für die anionische Polymerisation, wurde n-Butyllithium als 1M Lösung in Cyclohexan eingesetzt. Die gebrauchsfertige Lösung wurde von Sigma Aldrich bezogen. Der Umgang fand unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) statt. Die Lösung, wurde mittels, mit Stickstoff inertisierter Spritze, in die Dosierbombe gefüllt.

5.1.5 Diisobutylaluminiumhydrid

wurde als fertige 1M Lösung in n-Hexan von Sigma Aldrich bezogen. Die Lagerung erfolgte unter Stickstoff in der Glovebox. Ebenso wurde die Lösung in der Glovebox gehandhabt. Die DIBAH-Lösung wurde mittels inerter Spritze in den Reaktor dosiert.

5.1.6 Modifikator

N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin wurde über Sigma Aldrich bezogen und als Reinstoff eingesetzt. Vor der Polymerisation wurde TMEDA immer frisch im Vakuum destilliert. Die Dosierung erfolgte mit einer inertisierten Spritze.

5.1.7 Lösungsmittel

Im Rahmen der Versuche zu dieser Arbeit wurden sowohl Cyclohexan, als auch Toluol als Lösungsmittel eingesetzt. Cyclohexan wird im Technikum des Fraunhofer Pilotanlagenzentrums für die Pilotsynthese aus dem Tanklager bezogen. Für die Polymerisation oder zur Verdünnung der Einsatzstoffe, wird es fünfmal je 24 Stunden mit 96 Gew. % Schwefelsäure gerührt, anschließend zehnmal mit destilliertem Wasser neutral gewaschen. Danach wurde das Cyclohexan mit Natriumsulfat vorgetrocknet und dann über Molekularsieb (3A) getrocknet. Es wurde mittels Vakuum und Stickstoff im Wechsel (fünfmal) von Sauerstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid befreit, über Natrium im Rückfluss gekocht, abdestilliert und inert abgefüllt. Die Schwefelsäure wurde mit Natronlauge neutralisiert und zum Industrieabwasser gegeben.

Toluol wurde ebenfalls der Fraunhofer Pilotanlage entnommen über Molekularsieb (3A) getrocknet und mittels Vakuum entgast, über Natrium im Rückfluss gekocht, abdestilliert und abgefüllt.

5.1.8 Wasserstoff

Für die Versuche mit Metallocen-Katalysator wurde Wasserstoff der Qualität 5.0 (Linde) ohne weitere Reinigung als Kettenregler verwendet.

5.2 Katalysatorhandling

Die im Rahmen dieses Vorhabens eingesetzten Katalysatoren, sind allesamt extrem sensitiv gegenüber Kontakt mit Luft, Wasser und anderen polaren Komponenten. Aus diesem Grund, wurden die Katalysatoren unter kontrollierten, inerten Bedingungen in einer Glovebox der Firma MBraun gelagert, in der auch sämtliches Katalysatorhandling, wie abwiegen, aktivieren etc. erfolgte.

5.3 Durchführung der Lösungspolymerisationen mit Metallocen-Katalysator im Multireaktorsystem

Zur Vorbereitung der Reaktoren, wurden diese mit Toluol gefüllt, mit Vakuum entgast und anschließend bei 80 °C mit siedendem Toluol für 60 min ausgekocht. Anschließend wurde das Toluol entsorgt. Die Reaktoren wurden mit Isopropanol und anschließend mit Methanol gespült. Anschließend wurden die Reaktoren getrocknet. Hierfür wurden sie mit dem Wasserbad auf 84 °C aufgeheizt. Die heißen Reaktoren wurden nun im Wechsel mit Stickstoff (2 bar_{abs}) beaufschlagt und anschließend auf einen Druck von 2x10e-3 mbar_{abs} evakuiert. Die Druckwechsel wurden 30-mal wiederholt.

Die getrockneten und evakuierten Reaktoren, wurden nun auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde die für die Polymerisation nötige Menge Toluol, unter inerten Bedingungen dosiert und mittels Vakuum entgast. In das Toluol wurde die benötigte Menge 1,3-Butadien, unter intensiver Rührung, einkondensiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf die gewünschte Reaktionstemperatur aufgeheizt.

Die Vorbereitung der Katalysatorlösung fand unter inerten Bedingungen (Stickstoff) in der Glovebox statt. In einem Glasgefäß, wurde die gewünschte Menge Titankatalysator (Cyclopentadienyltitantrichlorid), mit der nötigen Menge MAO-Lösung versetzt und kurz (< 1min) geschwenkt. Der Katalysator löste sich in der MAO-Toluollösung vollständig auf. Anschließend wurde das Glasgefäß mit einem Septum verschlossen und ausgeschleust. Die aktive Katalysatorlösung wurde mit einer inerten Spritze in die Bombe am Reaktor dosiert und fünf Minuten nach dem Mischen in den Reaktor eingeschossen.

Das Anspringen der Reaktion ist mit einem Temperauranstieg und einem Absinken des Reaktordrucks verbunden. Die Reaktion wurde nach gewünschter Zeit, mit der Zugabe von 1ml Isopropanol, abgebrochen.

Nicht umgesetztes 1,3-Butadien wurde durch Anlegen von Vakuum aus der Polymerlösung entfernt und der Abgasentsorgung zugeführt.

Die Reaktoren wurden im Anschluss geöffnet, der Inhalt in Isopropanol (mit BHT versetzt) gefällt, mit 50 ml Toluol nachgespült und mechanisch mit Wasser und Seife gereinigt. Nach der Reinigung wurden die Reaktoren mit Deionat (VE-Wasser) klar gespült und im Trockenschrank bei 120°C getrocknet.

5.4 Durchführung der Lösungspolymerisation mit Neodym-Katalysator im Multireaktorsystem

Reinigung und Vorbereitung der Reaktoren sowie die Dosierung des Lösemittels und das Einkondensieren des 1,3-Butadiens, erfolgten analog zur Polymerisation mit dem Titankatalysator, jedoch wurde als Lösungsmittel Cyclohexan (und nicht Toluol) eingesetzt. Der Cokatalysator, wurde zur Reaktionsmischung gegeben, da er neben seiner Funktion als Cokatalysator auch als Scavanger fungiert. Der Neodym-Katalysator, liegt als Fertigmatalysator bereits in seiner aktivierten Form vor. Der Katalysator wurde in der Glovebox, unter inerten Bedingungen in ein Glasgefäß gefüllt, welches mit einem Septum verschlossen wurde. Die fertige Katalysatorlösung, wurde ebenso wie beim Titankatalysator, in die auf Reaktionstemperatur temperierte Reaktionsmischung eingeschossen.

Der Abbruch der Reaktion und die Fällung der Polymerprobe, erfolgten wiederum durch Zugabe von Isopropanol. Das zur Stabilisierung notwendige BHT, wurde mit dem Isopropanol in den Reaktor gegeben. Einige Versuche haben gezeigt, dass es zweckmäßig ist, die Polymerlösung nach der Zugabe von Isopropanol und BHT, für min. 30 min zu rühren. Entnimmt man die Lösung frühzeitig, kommt es, wahrscheinlich durch Luftsauerstoff, zu Vergelung des Polymers.

5.5 Massepolymerisation mit Neodym-Katalysator im Multireaktorsystem

Zur Vorbereitung der Polymerisation in Masse, wurde auf den Spülgang mit Lösungsmittel verzichtet. Die Reaktoren wurden stattdessen mit Isopropanol und anschließend mit Methanol ausgekocht und anschließend analog zu den Lösungspolymerisationen getrocknet sowie inertisiert.

In den gekühlten Reaktor wurde das 1,3-Butadien einkondensiert. Die DIBAH-Lösung wurde hinzugegeben und das Gemisch wurde auf Reaktionstemperatur erwärmt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur, wurde die Katalysatorlösung mit Stickstoff eingeschossen.

Die Reaktion wurde ebenfalls durch die Zugabe von Isopropanol und BHT abgebrochen. Anschließend wurde durch Anlegen von Vakuum nicht umgesetztes 1,3-Butadien entfernt. In den trockenen Reaktor wurde nun 50g Cyclohexan gegeben, um an den Reaktoroberflächen verbliebenes, festes Polybutadien zu lösen. Der Reaktorinhalt wurde bei 40 °C für 2 Stunden gerührt, um das feste Polybutadien von den Wänden zu lösen. Das gelöste Polymer wurde

anschließend in Isopropanol ausgefällt und im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5.6 Massepolymerisation mit Neodym-Katalysator im Hochviskosreaktor

Zur Vorbereitung des Reaktors auf die Polymerisation, wurde der Reaktor mit Cyclohexan gefüllt und 4 Stunden im Rückfluss bei 90 °C gekocht. Anschließend, wurde das Cyclohexan verworfen. Der Spülgang wurde mit Isopropanol und Methanol wiederholt. Besondere Aufmerksamkeit ist bei der Reinigung der Dosierbomben nötig. Hier wurden die Spülgänge jeweils dreimal wiederholt, da die Bomben nicht aufgeheizt werden können. Im Anschluss wurde der heiße Reaktor mit Stickstoff trocken geblasen. Der trockene Reaktor wurde bei 90 °C Wand- und Kondensatortemperatur im Wechsel (30-mal) mit Stickstoff (3 bar_ü) beaufschlagt und mit Vakuum (2e-3 mbar_{abs}) evakuiert.

Der trockene und inertisierte Reaktor wurde auf 10 °C Wandtemperatur gekühlt, ebenso wurde der Kondensator bei maximaler Kühlung (ca. 8 °C) gefahren. Bei dieser Temperatur wurde der Reaktor vollständig evakuiert (Vakuum 2e-3 mbar_{abs}). In den evakuierten, kalten Reaktor wurde die gewünschte Menge 1,3-Butadien einkondensiert. Das 1,3-Butadien im Reaktor, wurde mit der benötigten Menge DIBAH-Lösung versetzt und auf Reaktionstemperatur aufgeheizt. Die Temperaturregelung des Kondensators wurde über die Reaktorinnentemperatur geregelt.

Nach dem Erreichen der Starttemperatur, wurde die benötigte Menge Katalysatorlösung mit minimalem Stickstoffüberdruck in den Reaktor eingeschossen. Das Anspringen der Reaktion ist mit einem Druckanstieg verbunden. Ebenso beginnt die Regelung die Kondensatortemperatur zu senken.

Die Reaktion wurde i.d.R. 60 min gefahren und durch die Dosierung eines Isopropanol/Octanol-Gemisches abgebrochen. 10 Minuten später wurde Stabilisator (BHT) eindosiert und 30 Minuten eingearbeitet. Der Reaktor wurde grob durch „Stürzen“ der Reaktionsmasse entleert. Polymerreste wurden mit Cyclohexan aus dem Reaktor gelöst.

5.7 Durchführung der anionischen Massepolymerisation im Hochviskosreaktor

Zur Vorbereitung des Reaktors auf die Polymerisation wurde der Reaktor mit Cyclohexan gefüllt und 4 Stunden im Rückfluss bei 90 °C gekocht. Anschließend wurde das Cyclohexan verworfen. Der Spülgang wurde mit Isopropanol und Methanol wiederholt. Besondere Aufmerksamkeit ist bei der Reinigung der Dosierbomben nötig. Hier wurden die Spülgänge jeweils dreimal wiederholt, da die Bomben nicht aufgeheizt werden können. Im Anschluss wurde der heiße Reaktor mit Stickstoff trocken geblasen. Der trockene Reaktor wurde bei 90 °C Wand- und Kondensatortemperatur im Wechsel (30-mal) mit Stickstoff (3 bar_ü) beaufschlagt und mit Vakuum (2e-3 mbar_{abs}) evakuiert.

Der trockene und inertisierte Reaktor wurde auf 10 °C Wandtemperatur gekühlt, ebenso wurde der Kondensator bei maximaler Kühlung (ca. 8 °C) gefahren. Bei dieser Temperatur wurde der Reaktor vollständig evakuiert (Vakuum 2e-3 mbar_{abs}). In den evakuierten, kalten Reaktor wurde die gewünschte Menge 1,3-Butadien einkondensiert. Falls es die Prozedur erforderte, wurde das 1,3-Butadien mit TMEDA versetzt.

War Styrol Bestandteil der Rezeptur, so wurde dieses wie folgt vorbereitet. Das hochstabilisierte Styrol wurde 10 mal mit 30 ml einer 50 Ma%igen Natriumhydroxidlösung ausgeschüttelt. Das hat den Zweck, den Stabilisator (Tertbutylcatechol) zu extrahieren. Anschließend wurde das Styrol mit Deionat neutral gewaschen. Hierzu wurde es ebenfalls 10 mal mit 30 ml ausgeschüttelt. Im Anschluss wurde das Styrol mit trockenem Natriumsulfat vorgetrocknet. Nach dem Vortrocknen wurde das Styrol mit Calciumhydrid getrocknet. Als letzte Reinigung wurde das Styrol im Vakuum vom Calciumhydrid abdestilliert und bei -78 °C abkondensiert. Das Styrol wurde für jede Polymerisation neu vorbereitet, da das entstabilisierte Styrol bereits nach wenigen Stunden zu polymerisieren beginnt.

Nach der Zugabe des Styrols zur Mischung, wurde der Reaktor unter Rühren auf die benötigte Reaktionstemperatur geheizt. Die Temperatur des Kondensators wurde über die Reaktorinnentemperatur geregelt.

Nach dem Erreichen der Starttemperatur, wurde die benötigte Menge Initiatorlösung mit minimalem Stickstoffüberdruck in den Reaktor eingeschossen. Das Anspringen der Reaktion ist mit einem Druckanstieg verbunden. Ebenso beginnt die Regelung die Kondensatortemperatur zu senken.

Je nachdem ob TMEDA eingesetzt wurde oder nicht, lag die Reaktionszeit zwischen 40 Minuten und 4 Stunden. Die Reaktion wurde durch die Dosierung eines Isopropanol/Octanol Gemisches abgebrochen. 10 Minuten später wurde Stabilisator (BHT) eindosiert und 30 Minuten eingearbeitet. Der Reaktor wurde grob, durch „stürzen“ der Reaktionsmasse entleert. Polymerreste wurden mit Cyclohexan aus dem Reaktor gelöst.

5.8 Durchführung der Lösungspolymerisation im 3 Liter Reaktor

Zur Vorbereitung des Reaktors auf die Polymerisation wurde, der Reaktor mit Cyclohexan gefüllt, das Cyclohexan mit Vakuum im Kalten (rund 10 °C) entgast und 4 Stunden bei 90 °C gekocht. Anschließend wurde das Cyclohexan verworfen. Der Spülgang wurde mit Isopropanol und Methanol wiederholt. Im Anschluss wurde der heiße Reaktor mit Stickstoff trocken geblasen. Der trockene Reaktor wurde bei 90 °C Wandtemperatur im Wechsel (30 mal) mit Stickstoff (3 bar_Ü) beaufschlagt und mit Vakuum (2e-3 mbar_{abs}) evakuiert.

Der trockene und inertisierte Reaktor wurde auf 10 °C Wandtemperatur gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde der Reaktor vollständig evakuiert (Vakuum 2e-3 mbar_{abs}). In den evakuierten, kalten Reaktor, wurde die gewünschte Menge Cyclohexan eingefüllt. Das Cyclohexan wurde kalt gerührt und mit Vakuum entgast. War Cokatalysator ein Bestandteil der Rezeptur, wurde dieser im kalten zum Lösemittel gegeben. Anschließend wurde der Reaktor unter Rühren auf die benötigte Reaktionstemperatur geheizt.

Nach dem Erreichen der Starttemperatur wurde die benötigte Menge Katalysatorlösung in den Reaktor eingespritzt. Unmittelbar nach dem Einspritzen der Katalysatorlösung, begann das Einkondensieren des 1,3-Butadiens in die Reaktionsmischung. Dies wurde auf zwei Weisen durchgeführt. Im „Schuss“, das bedeutet die nötige Menge in einer so kurzen Zeit wie möglich, oder kontinuierlich mit einer sehr geringen Dosierrate über Stunden.

Während der Reaktion wurden mehrfach Proben aus dem Reaktor gezogen. Diese wurden in mit BHT und Isopropanol versetztes Cyclohexan gezogen. Die Reaktion wurde durch die Dosierung eines Isopropanol/Octanol-Gemisches abgebrochen. 10 Minuten später wurde Stabilisator (BHT) eindosiert und 30 Minuten eingerührt. Der Reaktor wurde grob durch „ausblasen“ der Reaktionslösung entleert. Polymerreste wurden mit Cyclohexan aus dem Reaktor gelöst.

6 Analytik und Polymercharakterisierung

Neben der erfolgreichen Durchführung der Polymerisationsexperimente sind für eine vollständige Auswertung die Bestimmung des Umsatzes und die Charakterisierung der Polymerproben hinsichtlich Mikrostruktur und Kettenlänge erforderlich. Daher wurden die Proben mit verschiedenen analytischen Methoden charakterisiert.

6.1 Gravimetrische Umsatzbestimmung

Für die Polymerisation in Masse erfolgt die Umsatzbestimmung gravimetrisch. Nach Versuche wird das Polymer durch Fällung isoliert und anschließend getrocknet. Die erhaltene Trockenmasse wird durch die eingesetzte Masse 1,3-Butadien geteilt. Der Quotient, multipliziert mit 100, ergibt den Umsatz in Masseprozent. Ebenso wird mit Zwischenproben verfahren. Hier ist die Bezugsgröße nicht die eingesetzte Masse Monomer, sondern die Probenmasse.

Für die Polymerisation in Lösung wird der Endumsatz analog zum Umsatz in Masse bestimmt. Lediglich ist die Bezugsgröße der Zwischenproben der Feststoffgehalt bei Endumsatz, da das inerte Lösemittel berücksichtigt werden muss.

6.2 GPC-Analyse

GPC-Chromatogramme wurden auf einem PSS SECcurity GPC System aufgenommen, welches mit einem SECcurity Differential-Refraktometer-Detektor ausgestattet ist. Als Säulen wurde eine Kombination aus GPC-Vorsäule PSS SDV (20 μm), GPC-Säule PSS SDV (20 μm , 10.000.000 \AA) und GPC-Säule PSS SDV (20 μm , 1000 \AA) verwendet. Die Messungen erfolgten unter konstanter Säulen- und Detektortemperatur (40 $^{\circ}\text{C}$) und einer Flußrate von 1 mL/min in THF. Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte gegen 1,4-Polybutadienstandards und unter Verwendung der PSS WinGPC Software.

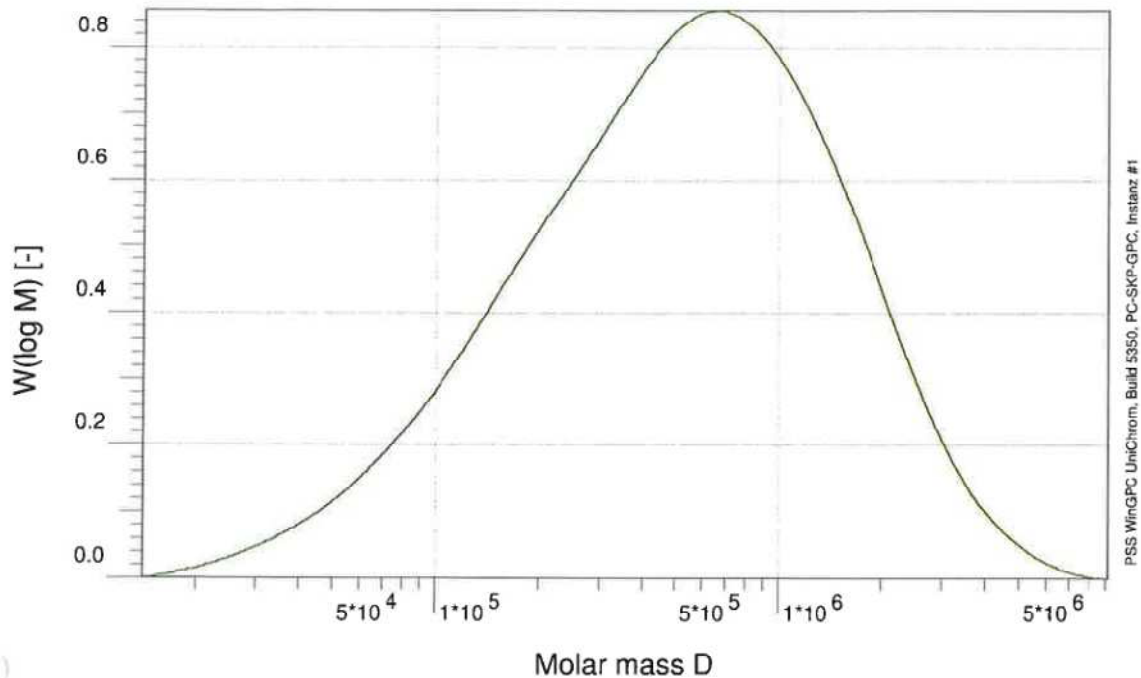


Abb. 6-1 Exemplarisch GPC Molmassenverteilung eines im Hochviskosreaktor mit Neodym-Katalysator polymerisiertem Polybutadien

Die Abbildung 6-1 zeigt ein Beispiel für eine Molmassenverteilung, eines mit Neodym-Katalysator, in Masse, im Hochviskosreaktor hergestellten Polybutadiens. Hier wurde ein Polybutadien mit einer zahlenmittleren Molmasse (M_n) von 266.000 g/mol, einer gewichtsmittleren Molmasse (M_w) von 812.000 g/mol und einer daraus resultierenden Polydispersität von 3,05 dargestellt.

6.3 $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Neben dem Molekulargewicht spielt auch die Mikrostruktur eine entscheidende Rolle für die Eigenschaften des synthetisierten Elastomers. Diese kann mittels NMR Spektroskopie ermittelt werden. $^1\text{H-NMR}$ wurden an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg bei 27 °C von einem VARIAN GEMINI 400 (400 MHz) Spektrometer in CDCl_3 aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm gemessen und auf den Referenzpeak (CDCl_3 7.26 ppm (1H)) bezogen. Zur Auswertung der Spektren wurde die Software MestReCv4.7-RECOIL verwendet.

In Abbildung 6-2 ist das $^1\text{H-NMR}$ des Versuchs V404 dargestellt. Die drei verschiedenen Mikrostrukturen des Polybutadien: 1,4-*cis*, 1,4-*trans* und 1,2. Im $^1\text{H-NMR}$ liegen die Protonen H-a (1,4-*cis*) und H-b (1,4-*trans*) im Bereich von 5,2-5,6 ppm, die Protonen H-d der 1,2-Verknüpfung befinden sich bei ~ 5 ppm. Somit lässt sich aus den Integralen (A) der entsprechenden Bereiche der Anteil (C) an 1,2 und 1,4-*cis* berechnen.

$$\frac{C_{1,2\text{-vinyl}}}{\%} = \frac{\frac{A_d}{2}}{\frac{A_{a+b} + A_c - \frac{A_d}{2}}{2} + \frac{A_d}{2}} * 100 \quad \text{F 6-1}$$

$$\frac{C_{1,4}}{\%} = 100 - c_{1,2} \quad \text{F 6-2}$$

Da die Messgenauigkeit im $^1\text{H-NMR}$ circa 1 % beträgt, ergibt sich ein Anteil an 1,4-*cis* Polybutadien von ca. 99 % oder größer.

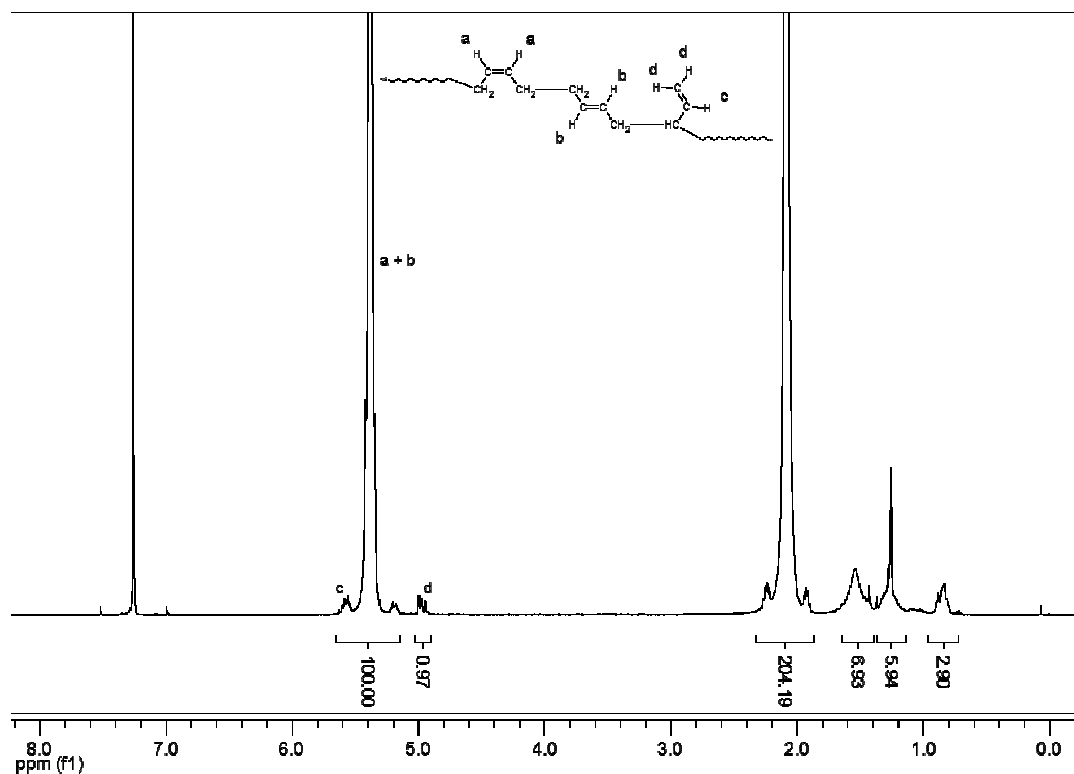


Abb. 6-2 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Versuchs V404 mit einem Anteil von 1,2-Verknüpfungen von ~ 1 %

6.4 ¹³C-NMR-Spektroskopie

Analog zum ¹H-NMR, wurden die ¹³C-NMR Spektren an der Martin-Luther-Universität aufgenommen. In der Abbildung 6-3 ist exemplarisch das ¹³C-NMR-Spektrum des Versuchs V404 aufgetragen. Die beiden interessanten Mikrostrukturen 1,4-cis und 1,4-trans, liegen im Bereich von 25-35 ppm. Dieser ist im Ausschnitt vergrößert dargestellt. Das ¹³C-NMR zeigt ein kleines Signal bei 32,69 ppm, dies entspricht der 1,4-trans-Verknüpfung. Das Signal für 1,4-cis bei 27,41 ppm (auf 100 gesetzt), ist deutlich stärker zu erkennen. Bei der vorliegenden Probe liegt der Gehalt an 1,4-trans-Verknüpfungen unterhalb der Nachweisgrenze dieser analytischen Methode.

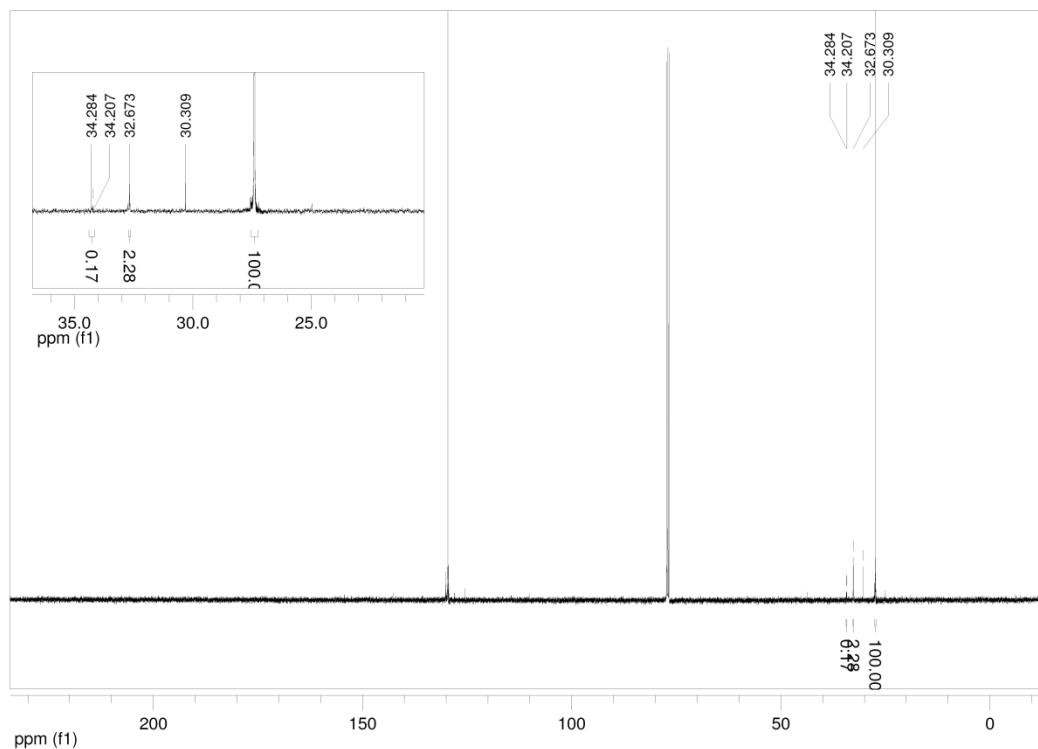


Abb. 6-3 ¹³C-NMR Spektrum des Versuchs V404, mit Vergrößerung des Ausschnitts 25-35 ppm

Das relative Konzentrationsverhältnis lässt sich aus den beiden Flächenintegralen der Signale wie folgt berechnen:

$$\frac{R_{1,4-cis}}{\%} = \frac{\frac{A_{cis}}{2}}{\frac{A_{cis}}{2} + \frac{A_{trans}}{2}} * 100$$

F 6-3

$$\frac{R_{1,4-trans}}{\%} = 100 - R_{1,4-trans} \quad \text{F 6-4}$$

Die Werte geben den relativen Anteil der cis- bzw. trans-Verknüpfung an den 1,4-Verknüpfungen wieder. Im Falle der Probe vom Versuch V404 sind dies 97,8 % cis-Verknüpfungen und entsprechend 2,2 % trans-Verknüpfungen. Um nun den Absolutwert zu erhalten, muss der relative Anteil aus dem ^{13}C -NMR mit dem absoluten Anteil der 1,4-Verknüpfungen aus dem ^1H -NMR multipliziert werden.

$$\frac{C_{1,4-cis}}{\%} = \frac{R_{1,4-cis}}{100} C_{1,4} \quad \text{F 6-5}$$

$$\frac{C_{1,4-trans}}{\%} = \frac{R_{1,4-trans}}{100} C_{1,4} \quad \text{F 6-6}$$

Berechnet man den Absolutanteil aller drei Verknüpfungsvarianten, so erhält man einen 1,4-cis-Anteil von 96,8 %, einen 1,4-trans-Anteil von 2,2 % und einen 1,2-vinyl-Anteil von 1 %.

6.5 DSC-Analyse

Für die thermische Analyse wurde von METTLER TOLEDO ein STARe System DSC 3 verwendet. Damit kann sowohl die Glasübergangstemperatur, als auch die Schmelztemperatur von Polybutadienproben bestimmt werden.

Um die thermische und mechanische Geschichte der Probe zu löschen, wurde zunächst ein Aufheizprogramm von -140 bis 120 °C (Heizrate 20 K/min) durchgeführt. Als Messprogramm wurde dann eine Abkühlkurve von 120 bis -140 °C (hier rote Kurve, Kühlrate -10 K/min) und eine Heizkurve von -140 bis 120 °C (hier blaue Kurve, Heizrate 20 K/min) aufgenommen (Abb. 6-4). Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der METTLER STARe Software, zur Bestimmung der Temperaturen wurde die Heizkurve verwendet. Danach ergibt sich, entsprechend der Auswertung des Mittelpunktes nach DIN, eine Glasübergangstemperatur von -100 °C. Für die Schmelztemperatur wurde das Peak-Maximum verwendet, welches bei 0 °C liegt. Beide Temperaturen liegen im für hoch 1,4-cis-Polybutadien zu erwartenden Bereich.

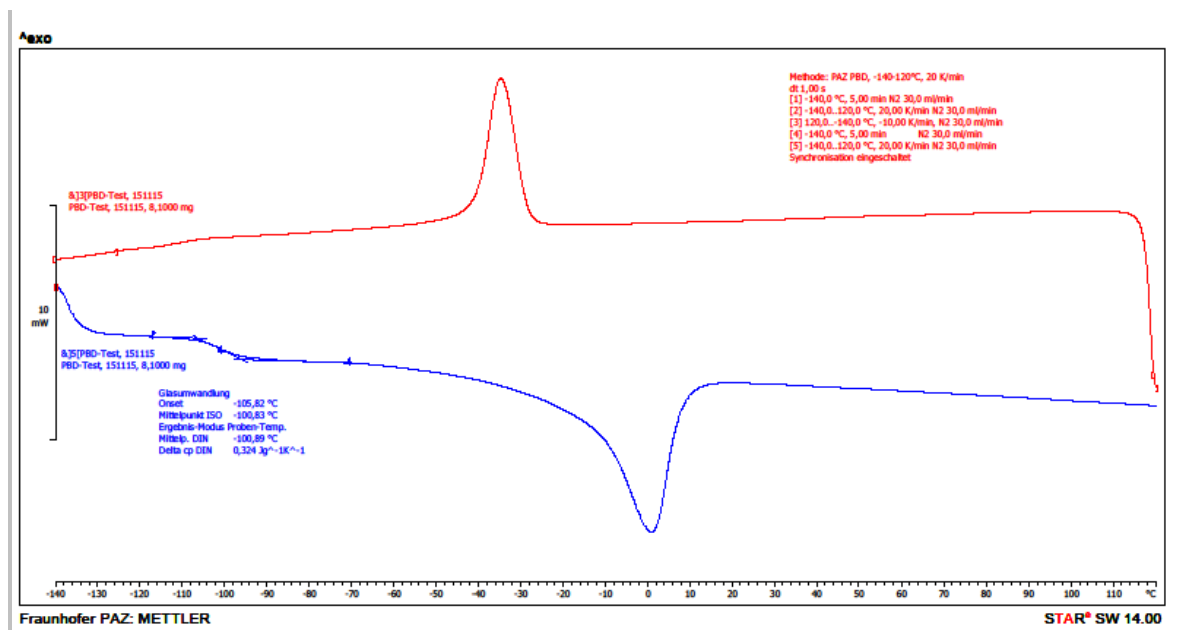


Abb. 6-4 DSC-Thermogramm der Heiz- und Kühlkurve der Polymerprobe des Versuchs V404, Glasübergangstemperatur -100 °C , Schmelztemperatur 0 °C

6.6 Aschewertbestimmung

Der Aschewert wurde gravimetrisch bestimmt. Zur Veraschung der Polymerprobe wurde diese im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Parallel wurde ein Keramiktiegel mit Deckel im Muffelofen bei 450 °C für 60 min getrocknet bzw. gereinigt. Zum Abkühlen wurde der heiße Tiegel mit einer Tiegelflange in einen Exsikkator über Phosphorpentoxid gestellt. Nach dem Erkalten des Tiegels, wurde sein Leergewicht bestimmt und anschließend Polymerproben von ca. 10 g eingewogen. Der Tiegel wurde für 4 Stunden mit der Polymerprobe in den Muffelofen gegeben. Während der 4 Stunden verbrennen alle organischen Bestandteile des Polymers, zurück bleiben die anorganischen Oxide der im Kautschuk enthaltenen Metallionen. Zum Abkühlen wird der Tiegel wiederum in den Exsikkator gestellt. Nach dem erneuten Erkalten, wird die Masse des Tiegels mit der Asche bestimmt. Der Aschewert ergibt sich aus dem Quotienten der Masse, der sich gebildeten Asche, zur Masse der eingewogenen Polymerprobe. Typischerweise wird der Aschegehalt in ppm angegeben.

6.7 Mooney-Viskosität

Die Mooney-Viskosität ist in der Industrie ein etablierter Messwert für die Wareneingangskontrolle der Kautschuk Verarbeiter. Dieser Wert wird genutzt, um in sehr kurzer Zeit einen Messwert zu erhalten, auf dessen Basis Leistungsdaten der Verarbeitungsmaschine eingestellt werden können. Daher ist die Mooney-Viskosität Bestandteil jeder Kautschukspezifikation.

Auf Grund der Relevanz, wurde im Rahmen dieser Arbeit der Mooney-Wert von Proben ausreichender Masse bestimmt. Die Bestimmung erfolgte auf einem MonTech MV 3000 Basic (Abb. 13). Dieses Rotations-Scher-Viskosimeter, erlaubt neben der Mooney-Viskosität auch z.B. Aussagen über Spannungs-Relaxations Verhalten. Als Prüfmethode wurde die Standard-Methode ML (1+4 / 100 °C) nach DIN 53 523 gewählt.

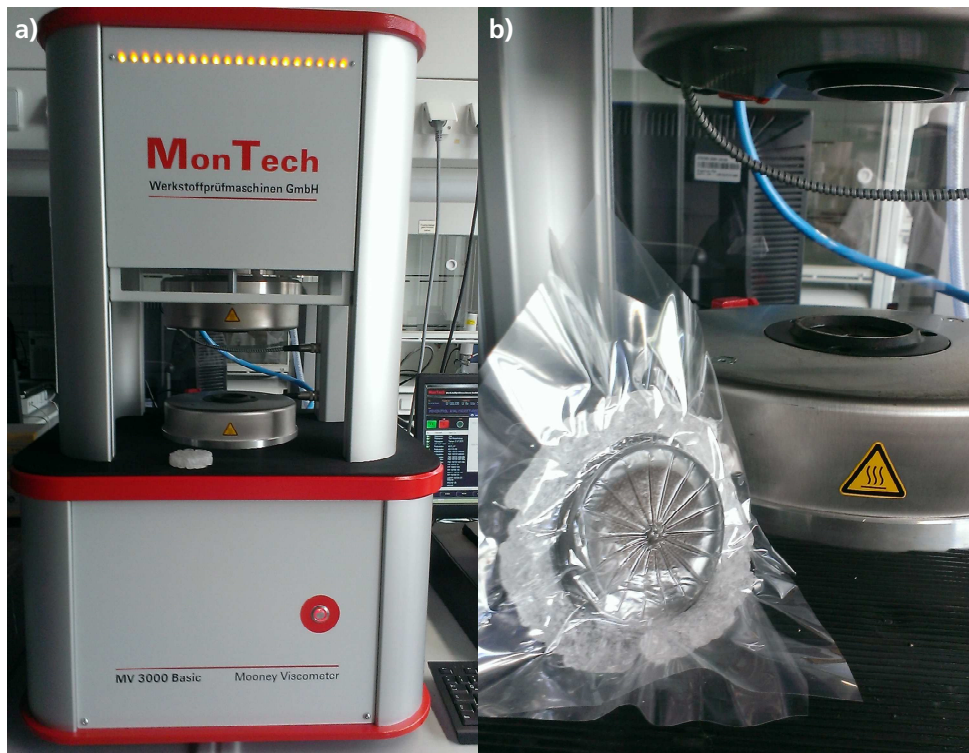


Abb. 6-5 Mooney Viskosimeter mit Probe vor der Messung (links), gemessene Polybutadienprobe (rechts)

Neben dem reinen Mooney-Wert, enthält die Messkurve eine Anzahl weiterer Informationen, die über die molekulare Struktur des Kautschuks Auskunft geben. Das Diagramm zeigt einen unauffälligen Kurvenverlauf einer Polybutadien Probe.

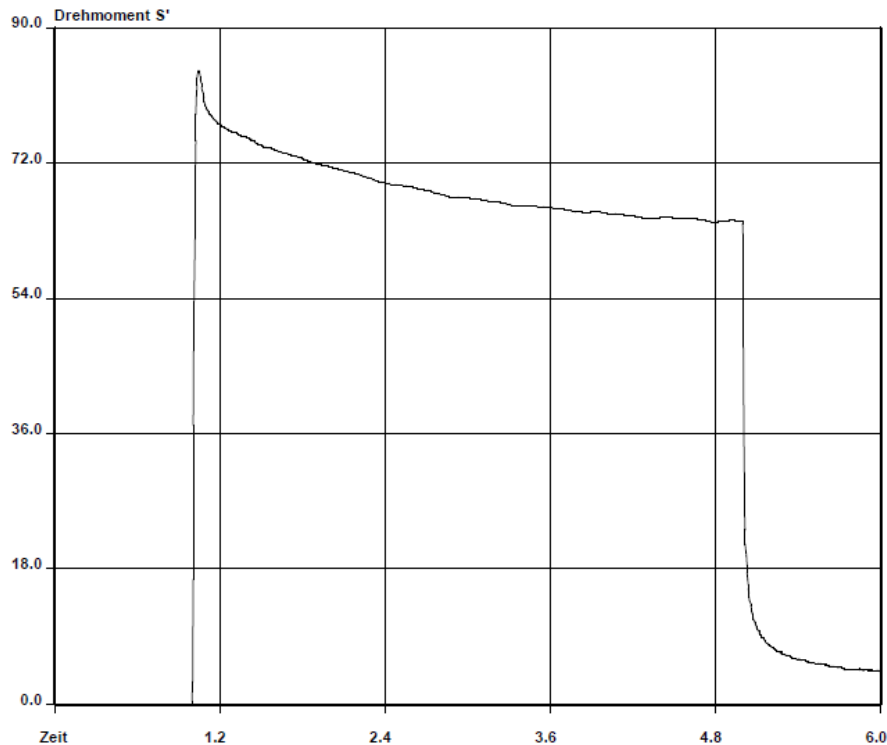


Abb. 6-6 Messkurve einer high-cis-Polybutadienprobe mit einem Mooney-Wert ML (1+4 / 100 °C) von 64, gemessen nach DIN 53523

Bei der Bestimmung ML (1+4 / 100 °C), wird nach 1 min Vorwärmzeit das Drehmoment bei konstanter Rotation von 2 U/min über 4 min bei 100 °C gemessen, der Wert bei insg. 5 min entspricht dann der Mooney-Viskosität ML, hier 64 MU. Bei einem unauffälligen Kurvenverlauf sollte die Kurve nach einem Maximumpeak, bei ca. 1 min, also beim Start des Rotors stetig abfallen und gegebenenfalls in einem Plateau auslaufen. Steigt diese Kurve nach einem Minimum wieder an, so deutet dies auf Verzweigungen hin. Je steiler der Anstieg ist desto stärker sind die Verzweigungen ausgeprägt, fällt die Kurve nicht ab, sondern steigt an bis sie in einem Plateau ausläuft, so handelt es sich um ein stark vergeltes Polymer. Diese Proben sind in Tetrahydrofuran (THF) häufig nur schlecht, bis gar nicht löslich. Die Relaxation nach dem Stopp des Rotors, nach 5 min, gibt Auskunft über den hochmolekularen, häufig durch Langkettenverzweigung entstanden Anteil im Polybutadien.

All diese Informationen sind Indizien, die nicht durch ein Mooney-Diagramm quantifiziert werden können. Sie können im Kontext mit Informationen von anderen Messverfahren hingegen wichtige Informationen liefern.

7 Wesentliche experimentelle Ergebnisse

7.1 Lösungspolymerisation zur Katalysatorauswahl

7.1.1 Auswahlkriterien Katalysator

Nach einer Literaturrecherche wurden drei potenzielle Katalysatorsysteme für Screeningversuche ausgewählt. Dies sind die unter 5.2.1 genannten Systeme auf Basis von Titan, Neodym und Gadolinium. Mit den drei ausgewählten Systemen wurden Vorversuche durchgeführt. Ziel der Vorversuche, waren die Auswahl und Festlegung des Katalysatorsystems für die nachfolgenden, eingehenden Untersuchungen. Kriterien für die Auswahl des Katalysatorsystems, waren die Mikrostruktur der erzeugten Polymere, die Regelbarkeit der Molekulargewichte und die Polymerisationsaktivität des Katalysators. Angestrebt wurde ein möglichst hoher Gehalt an 1,4-cis-Verknüpfungen. Die Screeningversuche wurden im Multireaktorsystem durchgeführt.

7.1.2 Lösungspolymerisation mit dem Metallocen-Katalysator

Nach abgeschlossenem Aufbau der Multibatch-Versuchsanlage und Erhalt der ausgewählten Katalysatorsysteme, wurden erste Testpolymerisationen in der Versuchsanlage durchgeführt. Schwerpunkte bestanden in der Erarbeitung und Optimierung von Betriebsanweisungen und Versuchsprozeduren. Zu bearbeitende Fragestellungen waren hier insbesondere die erforderliche Reinigung der Monomere und Lösemittel, die Festlegung der Katalysator-Cokatalysatorsysteme, die benötigten Mengen an Scavenger sowie das Handling der sensitiven Katalysatoren. Generelle Ziele waren insbesondere das Erreichen von Reproduzierbarkeit und eine Optimierung des Aktivitätsniveaus.

Als erstes Katalysatorsystem wurde das System Cyclopentadienyl-titan-trichlorid, mit Methylaluminoxan als Cokatalysator untersucht. Optimierungen waren insbesondere hinsichtlich der verwendeten Monomerqualität bzw. Monomerreinigung und der eingesetzten Scavenger-Mengen erforderlich.

Mit dem Katalysatorsystem lassen sich im satzweisen Betrieb, bei Temperaturen im Bereich von 30°C und Monomerkonzentration im Bereich von 5-10 gew.-%, Aktivitäten von bis 1950 $\text{kg}_{\text{BR}}/\text{mol}_{\text{Ti}}/\text{h}$ erreichen, die im Bereich der Literaturwerte [95] liegen.

Die erzeugten Polymerproben wurden hinsichtlich Molmasse untersucht. Die Molekulargewichte liegen im für Polybutadien sehr hochmolekularen Bereich, M_w bis ca. 2 Mio. g/mol und führen zu entsprechend hoher Lösungsviskosität.

7.1.2.1 Regelbarkeit

Als erster Kettenregler wurde Wasserstoff getestet. Wasserstoff wird beispielsweise bei der koordinativen Polymerisation von Olefinen als Kettenregler, großindustriell eingesetzt. Dazu wurde zunächst die Versuchsanlage für die satzweise Dosierung von Wasserstoff modifiziert.

Anschließend wurden Testpolymerisationen mit unterschiedlichen Wasserstoffmengen durchgeführt und die Molmassenverteilungen der resultierenden Polymerproben wurden durch GPC untersucht. Für das Katalysatorsystem Cyclopentadienyl-titan-trichlorid, Methylaluminoxan als Cokatalysator, lassen sich die bei der Polymerisation entstehenden Molmassen effektiv, durch die Zugabe von Wasserstoff als Kettenregler einstellen.

Bei sonst identischen Versuchsbedingungen ($T = 30^\circ\text{C}$, 6 Ma% 1,3 Butadien in Toluol), lassen sich durch Zugabe von Wasserstoff Molmassen im Bereich von 50.000 g/mol bis etwa 1.000.000 g/mol einstellen.

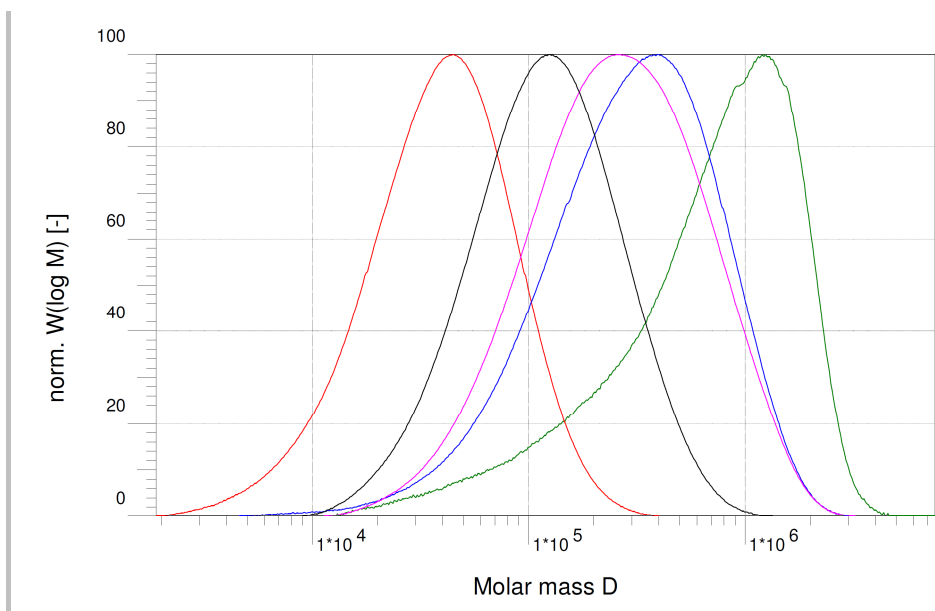


Abb. 7-1 Molmassenverteilungen von Polybutadienproben, erzeugt mit dem Titanbasierten Metallocen-Katalysatorsystem bei verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen

Im Rahmen einer Masterarbeit [96] an der TU-Dresden, wurden vertiefte Untersuchungen zur Kettenreglung und deren Einfluss auf die Kinetik bei dem Metallocen-Katalysator, im Multireaktorsystem am Fraunhofer Pilotanlagenzentrum durchgeführt.

7.1.2.2 Mikrostruktur

Für ausgewählte Proben, wurde die Mikrostruktur über $^1\text{H-NMR}$ untersucht. Dabei wurden durchgängig 1,2-Vinyl-Gehalte von 16-19 mol-% gefunden, die für die gewünschten high-cis Zielpolymerstrukturen zu hoch ausfallen. Da die Mikrostruktur der Polymere bei koordinativen Polymerisationen entscheidend vom Ligandensystem des Katalysators bestimmt wird, ist die erhaltene Mikrostruktur im Wesentlichen auf das verwendete Katalysatorsystem zurückzuführen.

7.1.3 Lösungspolymerisation mit Neodym-Katalysator

Mit dem zweiten Katalysatorsystem, dem kommerziellen Neodym-Katalysator, wurden in Lösungspolymerisationen im Multireaktorsystem Aktivitäten im Bereich von 500 bis ~1000 $\text{kg}_{\text{BR}}/\text{mol}_{\text{NdV}}/\text{h}$ (max. Aktivität bei unvollständigem Umsatz 2700 $\text{kg}_{\text{BR}}/\text{mol}_{\text{Kat}}/\text{h}$) und Molmassen bis zu 1.000.000 g/mol erreicht.

7.1.3.1 Regelbarkeit

Im Gegensatz zu dem untersuchten Metallocen-Katalysator, verhält sich Wasserstoff im Wesentlichen inert, gegenüber dem verwendeten Neodym-Katalysator, das heißt, weder verändern sich durch den Einsatz von Wasserstoff die erhaltenen Molmassen, noch ist ein signifikanter Einfluss auf die Polymerisationskinetik ersichtlich. Im Ergebnis ist Wasserstoff nicht als Kettenregler für den verwendeten Neodym Katalysator geeignet.

Als brauchbare Kettenregler für das verwendete Neodym-Katalysatorsystem, haben sich Diisobutyl-aluminium-hydrid (kurz DIBAH) und ähnliche Protonendonatoren herausgestellt.

So kann die resultierende Molmasse der erhaltenen Polymere durch Variation des DIBAH/Neodym-Verhältnisses in einem breiten Bereich eingestellt werden, siehe Abb. 7-2.

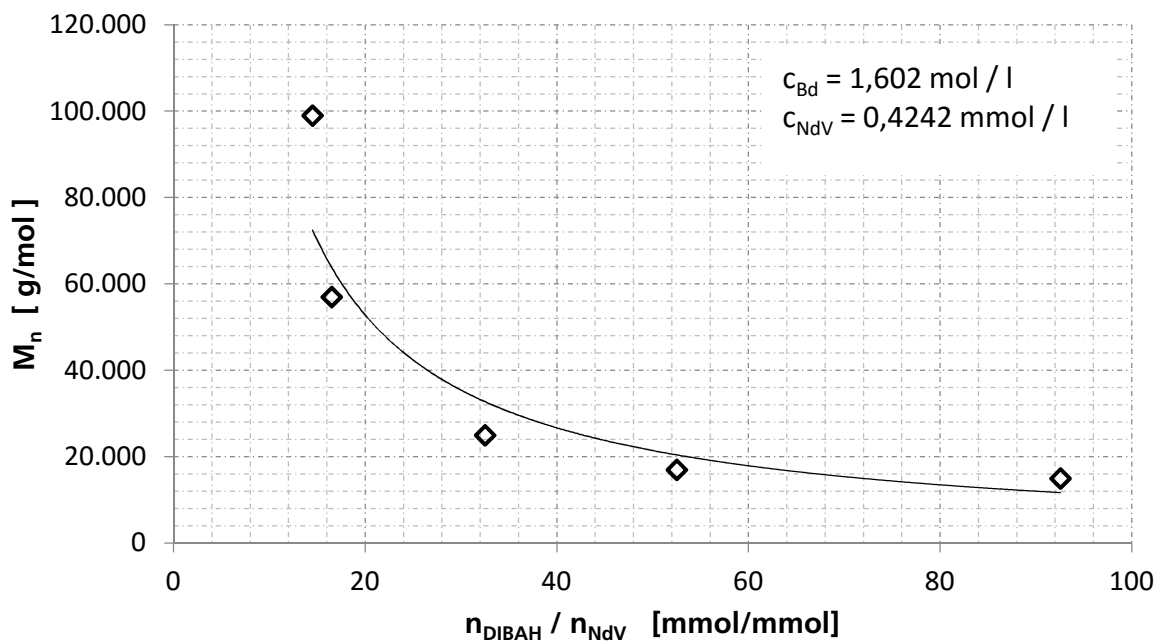


Abb. 7-2 Zahlenmittel der Polybutadiene aus der Lösungspolymerisation bei konstantem Neodym-Butadienverhältnis, gegen die Variation des Cokatalysatorgehalts in Cyclohexan

Ein Nachlassen der Katalysatoraktivität konnte in Lösung nur bei Regler-Katalysatorverhältnissen von höher als 50 beobachtet werden, wobei dieses Nachlassen nicht signifikant ist. Im Ergebnis lassen sich die Molmassen der gebildeten Polymere in Lösung bei der Verwendung des kommerziellen Neodym-Katalysators, durch Zugabe von Diisobutylaluminiumhydrid in geeigneter Weise einstellen. Die erhaltenen Ergebnisse decken sich in ihren Aussagen mit der Literatur [61], geben aber nicht den eigentlichen Zusammenhang des Mechanismus zur Molmassenregelung wieder, wie später gezeigt wird. Zwei Zusammenstellungen der Arbeiten verschiedener Arbeitsgruppen, unterschiedlicher Protonendonatoren und ihrer Einflüsse auf das System NdV/x/EASC finden sich in [60] und [97].

7.1.3.2 Mikrostruktur

Für ausgewählte Proben wurde die Mikrostruktur über $^1\text{H-NMR}$ untersucht.

Die Proben zeigen durchweg einen 1,2-vinyl-Anteil von weniger als 1 % und nur bei hohen Temperaturen einem Anteil an 1,4-trans-Verknüpfungen. In der Regel ist der Anteil an 1,4-trans-Verknüpfungen nicht quantitativ auswertbar, da die geringen Gehalte im Bereich des Fehlers der Messmethode liegen.

Die Ergebnisse zur Mikrostruktur erstaunen nicht, da der verwendete Neodym-Katalysator kommerziell zur Herstellung von High-Cis Polybutadien in der Lösungspolymerisation verwendet wird. Da bei koordinativen Polymerisationen die Mikrostruktur des Polymeren wesentlich durch den verwendeten Katalysator bestimmt [98; 99; 100; 101] wird, ist es nicht überraschend, dass die experimentellen Ergebnisse einen hohen 1,4-*cis*-Gehalt [102; 103] aufzeigen.

7.1.4 Lösungspolymerisation mit Gadolinium-Katalysator

Das Katalysatorsystem auf Gadolinium Basis zeigte leider keine nennenswerte Polymerisationsaktivität bei den untersuchten Reaktionsbedingungen. Die erhaltenen Polymerproben im Spurenbereich waren nicht für eine GPC Analyse ausreichend.

7.1.5 Festlegung des Katalysators

Basierend auf den in Abschnitt 7.1.2-7.1.4 berichteten Voruntersuchungen, wurde der kommerzielle Neodym-Katalysator der Fa. Comar Chemicals Ltd., Südafrika, als Katalysator für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

Die wesentlichen Gründe für diese Entscheidung waren, der durchweg hohe *cis*-Gehalt der Polymere, die gute Regelbarkeit der Molmassen über die Zugabe von DIBAH, die hohen Polymerisationsaktivitäten und die kommerzielle Verfügbarkeit von Katalysator und Cokatalysator.

7.2 Massepolymerisation mit Neodymkatalysator

Massepolymerisationen mit dem Neodym-Katalysator, sind im Rahmen dieser Arbeit sowohl im Hochviskosreaktor als auch im Multireaktorsystem durchgeführt worden.

7.2.1 Satzweise Polymerisation im Hochviskosreaktor

Experimente zur Massepolymerisation mit dem Neodym-Katalysator im Hochviskosreaktor, wurden nach der in Abschnitt 5.6 vorgestellten Prozedur durchgeführt.

Zunächst mussten die Versuchsprozeduren in dem neu entwickelt und gebauten Reaktor optimiert werden, da die ersten Polymerisationsversuche keine oder nur eine zu geringe Polymerisationsaktivität aufzeigten.

So wurden die Reinigung und Inertisierung des Reaktors durch mehrfaches Waschen mit Cyclohexan und DIBAH als Scavenger verbessert. Ein weiterer wesentlicher Punkt zur Erhöhung der Polymerisationsaktivität, war das Umstellen der Monomerdosierung von flüssig-Dosierung auf Umkondensation. Das verwendete 1,3-Buatdien ist aus Sicherheitsgründen mit geringen Mengen an 4-tert-Butylbenzocatechol (TBC) als Stabilisator versetzt. Bei der Dosierung mittels Umkondensation, verbleibt das TBC in der flüssigen Phase und kann somit –im Gegensatz zu der vorher verwendeten Flüssigdosierung– abgetrennt werden. Mit den genannten Maßnahmen konnten die Aktivität deutlich erhöht werden.

Weiterhin zeigten die Polymerproben der ersten Experimente allesamt einen signifikanten, unlöslichen (Gel-)anteil –und nach einigen Tagen- Verfärbungen auf. Hier brachte eine Änderung, der Abstopp-Prozedur (Gemisch aus Isopropanol und Octanol als Lösungsvermittler) und die Verwendung von BHT als Oxidations-Stabilisator Abhilfe.

Durch die genannten Maßnahmen konnten ab den Versuchen V400a eine gute Reproduzierbarkeit, ein hohes Aktivitätsniveau und vollständig lösliche, gelfreie Polymerprodukte erhalten werden, eine Übersicht der Versuche ist in Tab 7-1 dargestellt.

Tab. 7-1 Hochviskosreaktor, Übersicht der Polymerisationsparameter und Ergebnisse, Polymerisationstemperatur 60 °C

Vers.Nr.	Mn	Mw	U	Mooney	1,2-vinyl	t _R	n _{Bd}	n _{NdV}	n _{DIBAH}	n _{Bd} /n _{NdV}	n _{DIBAH} /n _{NdV}	n _{Bd} /n _{DIBAH}	Bemerkungen
	g/mol	g/mol	%	1+4, 100°C	%	min	mol	mmol	mmol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	-
V100a	-	-	0,0	-	-	120	12,03	1,077	17,01	11171	15,8	707	-keine Reaktion
V100b	-	-	~12	-	-	120	12,03	1,077	17,01	11171	15,8	707	-Polymer nicht in THF löslich
V100c	134.000	700.000	~19	-	-	180	12,03	1,077	17,01	11171	15,8	707	-Polymer zu großen Teilen nicht löslich in THF
		-mehrfache Reinigung des Reaktors mit Cyclohexan & DIBAH											
V200a	144.000	650.000	~80	123	-	60	12,03	1,077	17,01	11171	15,8	707	-Polymer weißt hohe Gelanteile auf
V200b	152.000	630.000	~85	120	-	60	12,03	1,077	17,01	11171	15,8	707	-Polymer weiterhin hohe Gelanteile -Katalysatoraktivität zu gering
V200c	150.000	620.000	~90	140	-	120	12,03	1,077	17,01	11171	15,8	707	-Katalysatoraktivität zu gering, Molmassen vergleichbar -> systematischer Fehler
		-Änderung der Monomerdosierung von flüssig auf Umkondensation als zusätzliche Reinigung da das 1,3-Butadien 7-15 ppm TBC als Stabilisator enthält											
V300a	153.000	560.000	>98	110	-	60	12,03	1,077	17,01	11171	15,8	707	-Aktivität des Katalysators gut Polymer enthält Gelanteile
V300b	148.000	540.000	>98	108	-	60	12,03	1,077	17,01	11171	15,8	707	-analog Vorversuch Polymer färbt sich nach einigen Tagen rosa
		-Änderung Abstoppen mit Isopropanol/Octanol/H ₃ PO ₄ -Gemisch -Änderung Stabilisieren mit BHT											

Versuchsn ummer	Mn	Mw	U	Mooney	1,2- vinyl	t _{Reak} t	n _{Bd}	n _{NdV}	n _{DIBAH}	n _{Bd} /n _{NdV}	n _{DIBAH} /n _{NdV}	n _{Bd} /n _{DIBAH}	Bemerkungen
	g/mol	g/mol	%	1+4, 100°C	%	min	mol	mmol	mmol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	-
V400a	150.000	517.000	>98	50,0	0,7	60	12,03	1,077	17,01	11171	15,8	707	-Aktivität des Katalysators gut -keine Gelanteile, Polymer vollständig in THF löslich -keine Färbung des Polymers nach zwei Wochen
V400b	135.000	488.000	>98	38,6	1,0	60	12,03	1,077	17,01	11171	15,8	707	
V400c	141.000	498.000	>99	41,2	0,6	60	12,03	1,077	17,01	11171	15,8	707	
V401a	145.000	306.000	>98	42,0	0,8	60	12,03	0,446	17,04	26739	31,2	857	
V401b	162.000	345.000	>99	45,0	0,9	60	12,03	0,446	17,04	26739	31,2	857	
V402a	173.000	322.000	>99	43,0	0,3	60	12,03	0,296	14,77	40640	49,9	814	-
V402b	-	-	-	-	-	60	12,03	0,296	14,77	40640	49,9	814	-keine Reaktion
V402c	150.000	310.000	>99	35,0	1,0	60	12,03	0,296	14,77	40640	49,9	814	-
V403a	105.000	632.000	>97	38,4	0,8	60	12,03	0,449	22,46	26778	50,0	536	-
V403b	112.000	620.000	>99	33,5	0,4	60	12,03	0,449	22,46	26778	50,0	536	-
V404a	82.500	320.000	>99	30,1	0,4	60	12,03	0,955	28,65	12597	30,0	420	-
V404b	91.000	330.000	>96	34,7	0,8	60	12,03	0,955	28,65	12597	30,0	420	-
V405a	105.000	405.000	>99	34,7	0,6	60	12,03	0,713	21,39	16872	30,0	562	-
V405b	120.000	430.000	>98	37,0	-	60	12,03	0,713	21,39	16872	30,0	562	-
V406a	357.000	822.000	>99	83,0	-	60	12,03	1,118	16,55	10759	14,8	727	-Spritze für Katalysator defekt
V406b	120.000	485.000	>99	35,0	0,9	60	12,03	1,118	16,55	10759	14,8	727	-
V407a	140.000	523.000	>99	43,9	0,6	60	12,03	0,689	15,32	17451	22,2	785	-
V407b	163.000	597.000	>98	53,0	-	60	12,03	0,689	15,32	17451	22,2	785	-
V425a	237.000	1.160.000	>97	64,3	0,4	60	12,03	0,199	7,94	60465	39,9	1515	-
V425b	255.000	1.125.000	>96	66,1	-	60	12,03	0,199	7,94	60465	39,9	1515	-

Ein üblicher Versuchsverlauf nach der optimierten Prozedur ist in Abb. 7-3 dargestellt.

Nach dem Einschuss des Katalysators, steigt zunächst die Temperatur schnell um 1-2 °C an, bis im Reaktor Siedebedingungen erreicht sind. Dementsprechend ist während der ersten zwei bis drei Minuten ein starker Druckanstieg zu erkennen. Die Regelung der Kondensationskühlung stellt die Temperatur des Kondensators in dieser Zeit sehr stark nach. Der Druck erreicht ein Maximum und fällt ab diesem Zeitpunkt über den gesamten Reaktionsverlauf stetig ab, während die Reaktionsmasse bei einer konstanten Temperatur gehalten wird.

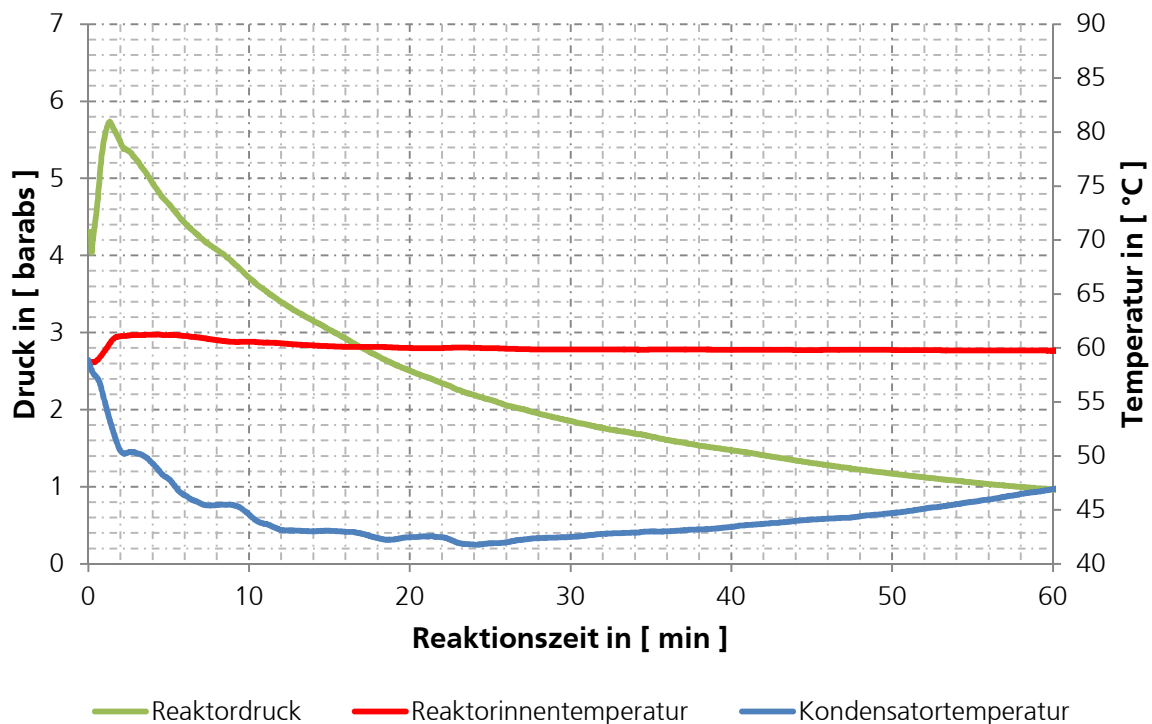


Abb. 7-3 Hochviskosreaktor, typischer Verlauf der Temperaturen in der Reaktionsmasse (rot), im Kondensator (blau) und der Druckverlauf (grün), während der Massepolymerisation von 1,3-Butadien

In Abb. 7-4 ist das Umsatz-Zeit-Verhalten während einer satzweisen Massepolymerisation im Hochviskosreaktor dargestellt. Allen Versuchen gemein ist, dass sich der Umsatz-Zeitverlauf in drei Phasen unterscheiden lässt. Einer ersten Phase von wenigen Sekunden bis die Reaktion nach dem Einschießen des Katalysators anspringt, der zweiten Phase, in der der Umsatz nahezu linear mit der Reaktionszeit steigt, und einer dritten Phase, in der das restliche Monomer langsam abreagiert.

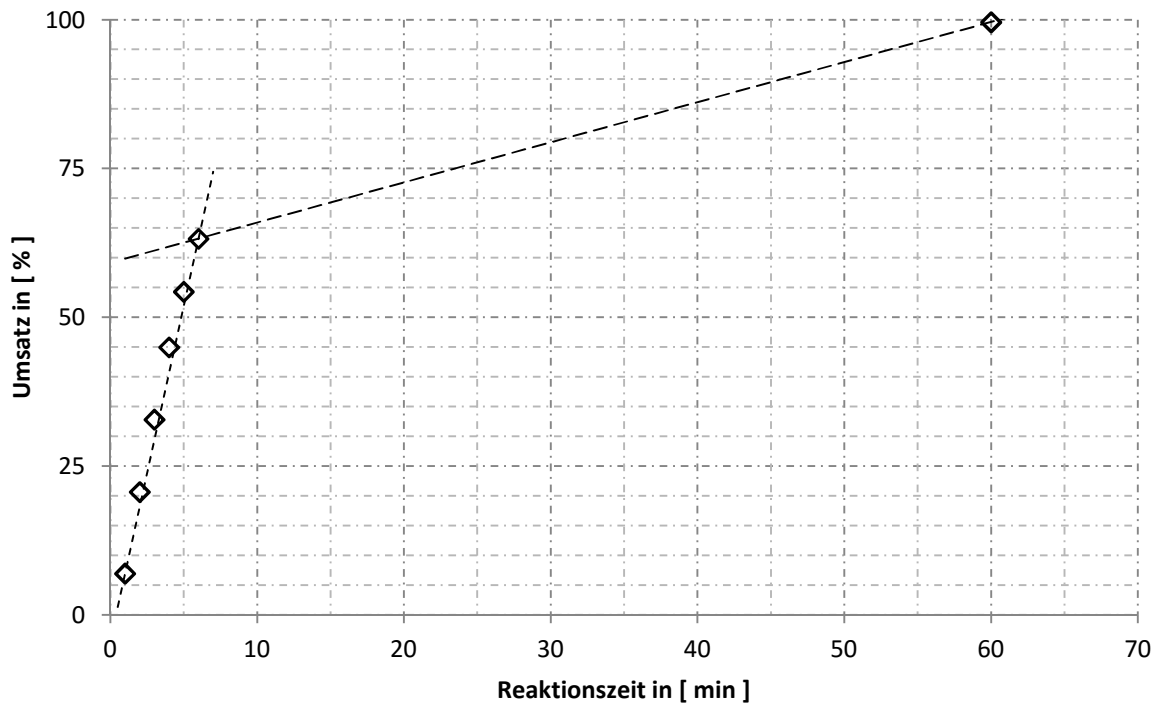


Abb. 7-4 Hochviskosreaktor, Versuch V400a – Umsatzverlauf über die Reaktionszeit, (Probenahmen nach der 6. Minute sind wegen hohen Viskosität nicht mehr möglich)

Durch die intensive Vermischung im Hochviskosreaktor kann die Polymerisation bis nahezu vollständigem Umsatz geführt werden, die Mischorgane sind in der Lage auch bei hohem Polymergehalt unter Siedekühlung eine nahezu isotherme Betriebsweise sicherzustellen.

7.2.2 Entwicklung und Regelung der Molmassenverteilung im Hochviskosreaktor

In der Literatur [61] wird für Neodym-Versat-Katalysatoren ein quasi-lebendes Polymerisationsverhalten beschrieben. Das bedeutet, dass die mittlere Molmasse des Polymeren während einer satzweisen Polymerisation zunimmt. In Abb. 7-5 bzw. Abb. 7-6 sind exemplarisch die Entwicklung der Molmassen über Reaktionszeit bzw., Umsatz in Form des Zahlenmittels der Molmassenverteilungen der Polymerproben für einen Versuch aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Molmassen zu Beginn der Polymerisation schnell einen nahezu konstanten Wert erreichen und dieser bis zum Ende der Polymerisation nur unwesentlich driftet. Dies widerspricht dem Verhalten eines quasi-lebenden Systems.

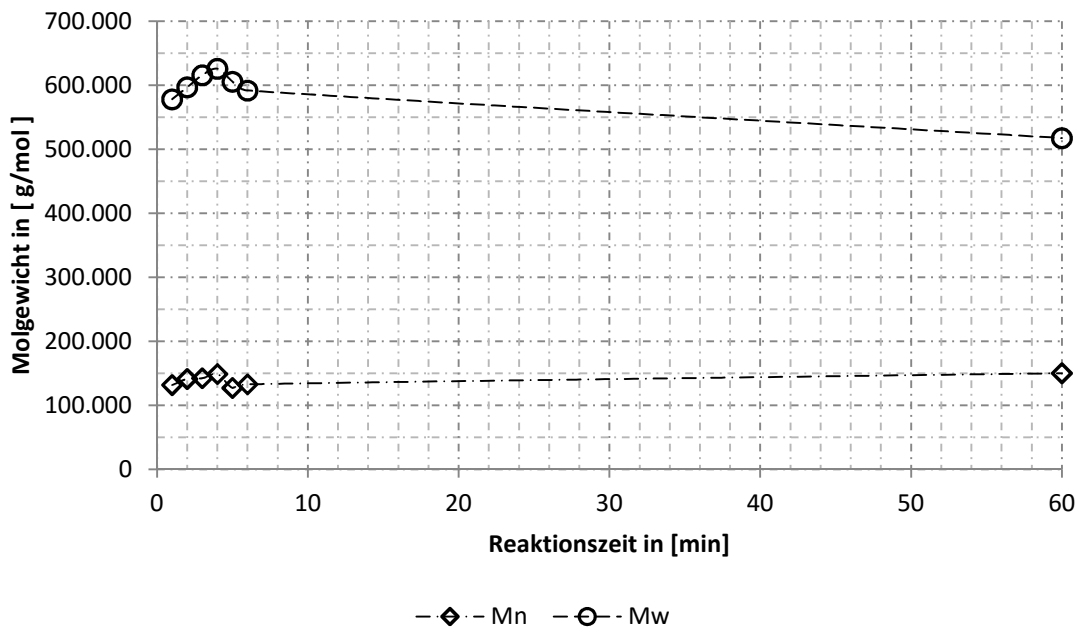


Abb. 7-5 Hochviskosreaktor, Versuch V400a, Auftragung Zahlen- und Gewichtsmittel der Verteilungen der Polymerproben über die Reaktionszeit

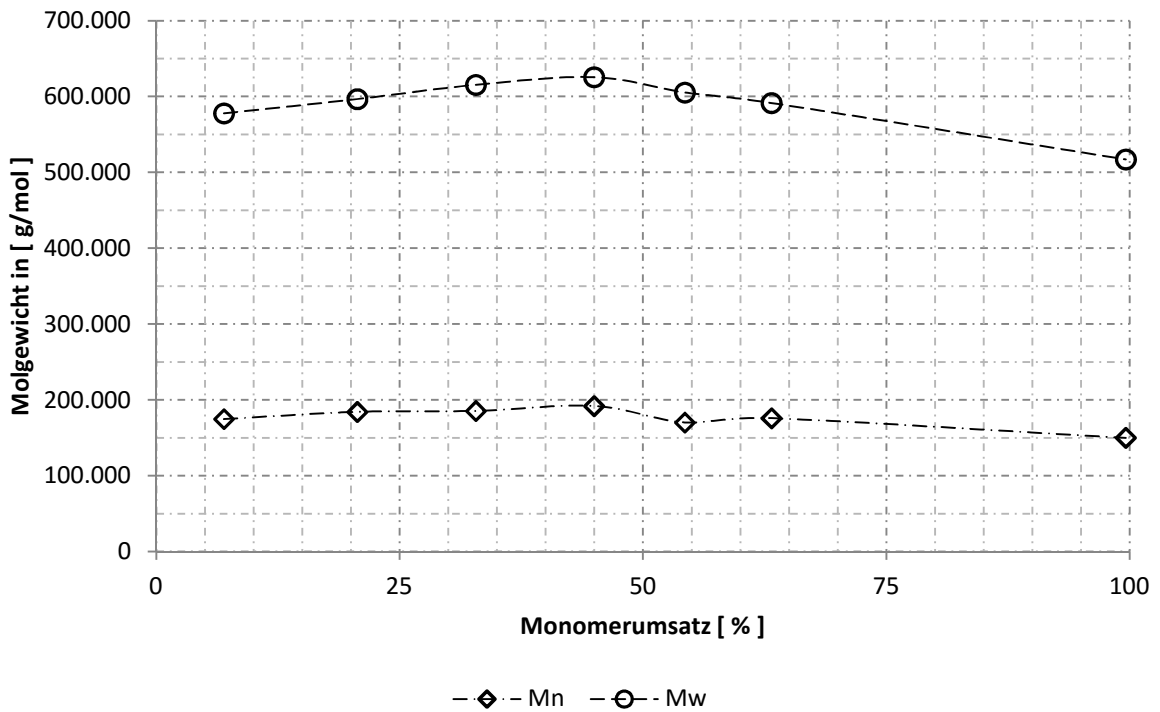


Abb. 7-6 Hochviskosreaktor, Versuch V400a, Auftragung der Zahlen- und Gewichtsmittel der Polymerproben des Versuchs, gegen den Umsatz zum Zeitpunkt der Probenahme

Wie in der Literatur [61] und auch in Abschnitt 7.1 beschrieben, lassen sich die Molmassen mit der Zugabe an Cokatalysator (DIBAH) regulieren. In der Literatur [60] wird eine lineare Abhängigkeit der Molmassen bei vollständigem Umsatz vom Verhältnis DIBAH zu Neodym zu Reaktionsbeginn beschrieben. Für die Versuche im Hochviskosreaktor sind die erzielten Zahlenmittel der Molmassenverteilungen gegenüber dem DIBAH/Nd Verhältnis in Abb. 7-7 aufgetragen.

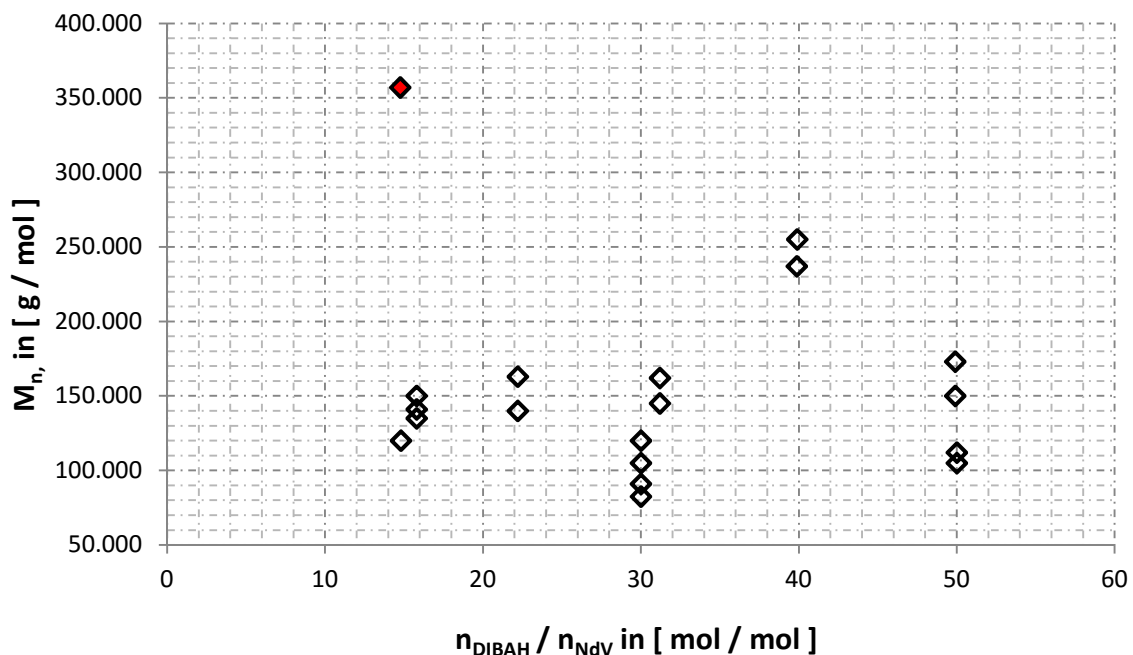


Abb. 7-7 Hochviskosreaktor, Versuche 400a bis 425b, Auftragung der erhaltenen Zahlenmittel der Molmassenverteilung über den Quotienten aus DIBAH zu Neodym zu Reaktionsbeginn

Es ist deutlich zu erkennen, dass es, bei dem untersuchten System, abweichend zu Beschreibungen der Literatur, keinen Zusammenhang der Zahlenmittel zum Verhältnis von DIBAH zu Neodym zu geben scheint.

Die Auftragung der Molmassen gegen das Verhältnis von 1,3-Butadien gegen Katalysator zu Reaktionsbeginn, folgt ebenfalls keiner Systematik, siehe Abb. 7-8.

Jedoch ist mit steigendem Verhältnis von DIBAH zu Neodym eine Tendenz zu steigenden Polydispersitäten zu erkennen, siehe Abb. 7-9.

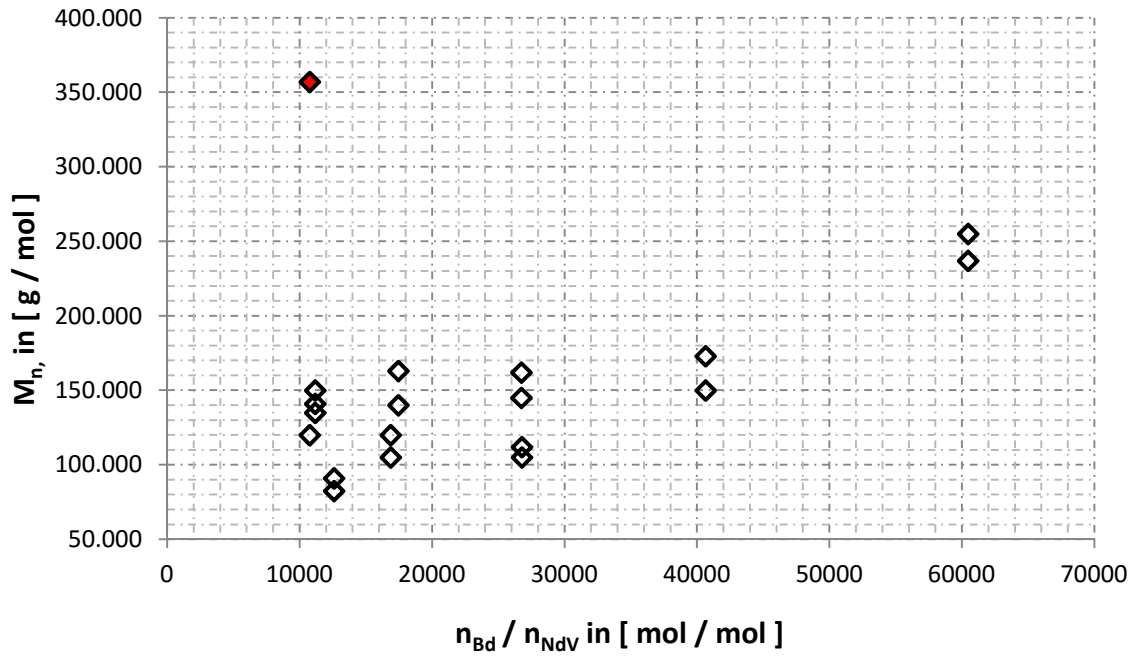


Abb. 7-8 Hochviskosreaktor, Versuche V400a bis V425b, Auftragung der Zahlenmittel der Molmassen, gegen das Verhältnis aus Monomer zu Katalysator zu Reaktionsbeginn

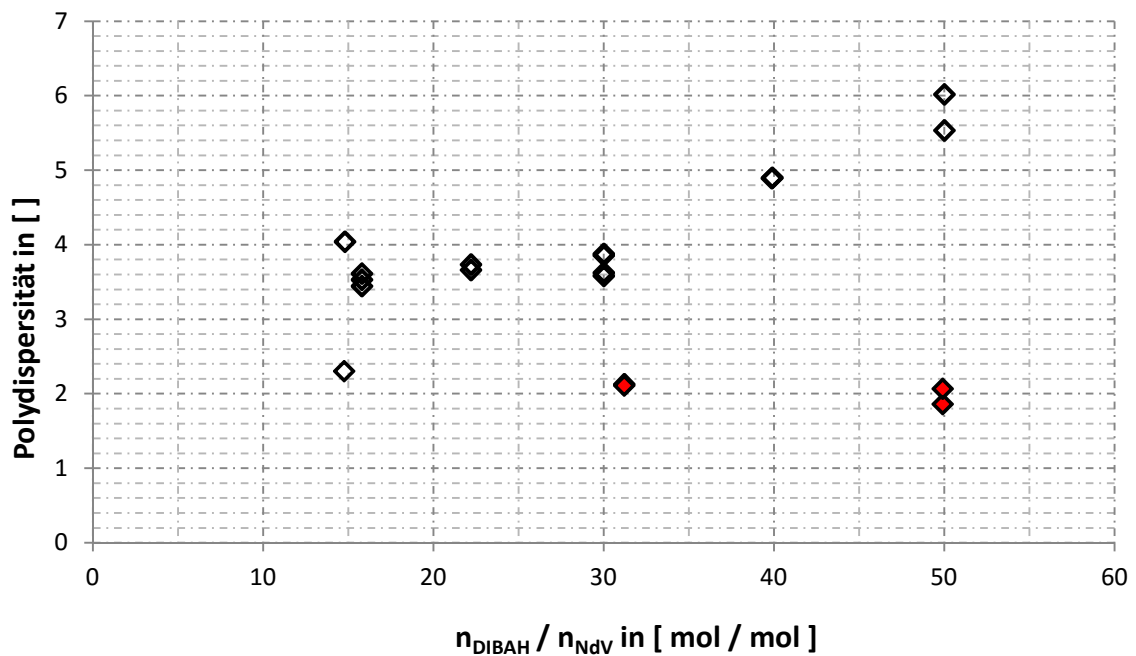


Abb. 7-9 Hochviskosreaktor, Versuche V400a bis V425b, Auftragung der erhaltenen Polydispersitäten über dem Verhältnis von DIBAH zu Neodym

Unter der Annahme, dass der regelnde Einfluss des DIBAH auf eine Kettenübertragungsreaktion zurückzuführen ist, ergibt sich aus kinetischen Überlegungen und der Definition der kinetischen Kettenlänge:

$$\nu = \frac{r_p}{r_t + r_d} \approx \frac{r_p}{r_t} = \frac{k_p \cdot c_M \cdot c_{P^*}}{k_T \cdot c_{CTA} \cdot c_{P^*}} \sim \frac{c_{Bd}}{c_{DIBAH}}$$

dass sich die kinetische Kettenlänge –und damit die Molmasse– durch den Quotienten von Monomerkonzentration und DIBAH-Konzentration einstellen lassen sollte.

Entsprechend sind in Abb. 7-10 die Zahlenmittel der Polymerproben über das Verhältnis von 1,3-Butadien zu DIBAH aufgetragen, es zeigt sich der vermutete lineare Zusammenhang.

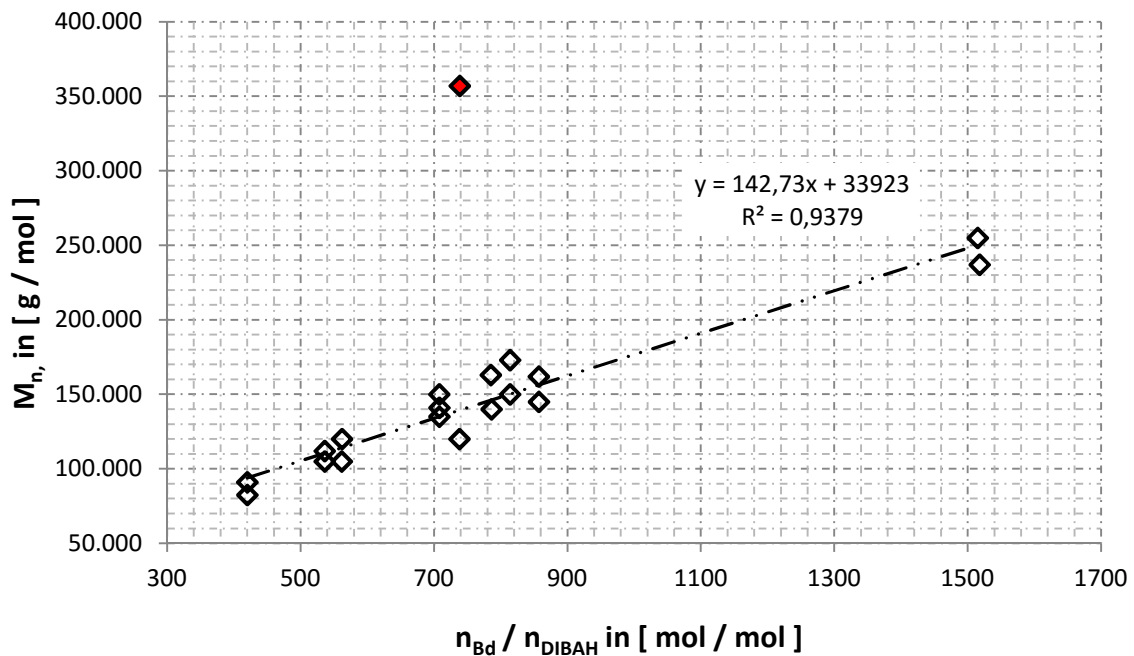


Abb. 7-10 Hochviskosreaktor, Versuche V400a-V425b, Auftragung der Zahlenmittel der Molmassenverteilung der Endproben der Polymerisation über das Verhältnis von 1,3-Butadien zu DIBAH zu Reaktionsbeginn

7.2.3 Mikrostruktur und Gelanteil bei der Massepolymerisation im Hochviskosreaktor

Die Mikrostruktur der erhaltenen Polymeren bei der Massepolymerisation wurde durch ^1H - und ^{13}C -NMR untersucht. Der vinyl-Gehalt aller gemessenen Proben, die für eine NMR-Analyse gelöst werden konnten, lag bei kleiner/gleich 1%, also im Bereich des Fehlers der Messmethode. Die Versuche im Hochviskosreaktor zeigen keine Abhängigkeit des 1,2-vinyl-Gehalts vom Cokatalysator / Katalysator oder dem 1,3-Butadien / Cokatalysator Verhältnis.

Ein wesentliches Problem bei früheren Versuchen zur Massepolymerisation waren Vergelungen der Produkte [47] [48] [49] [104]. Vergelungen sind unerwünschte Vernetzungen oder Verschlaufungen der Makromoleküle an den Doppelbindungen der Elastomere. Es gibt eine Reihe von qualitativen Indikationen für das Vorhandensein von Gelanteilen, z.B.

- unvollständige Löslichkeit der Polymerproben
- ungelöste Rückstände, die mit einem Metallsieb abfiltriert werden können
- Druckverlust bei der Filtration der Polymerlösung für die GPC
- Verlauf der Mooney Viskosität, sowie ein hoher Relaxationswert

Bei korrekter Durchführung der Massepolymerisation wurden keine Indikationen für Gelanteile gefunden. Wichtige Faktoren für die Vermeidung von Gelanteilen sind:

- Vollständiges und schnelles Abstoppen der Polymerisation
- Vermeidung von Monomermangel im reaktiven Gemisch
- Ausreichende Stabilisierung der Proben
- Vermeidung hoher Reaktionstemperaturen

7.2.4 Detailuntersuchung zur Aufklärung des Übertragungsmechanismus des Katalysatorsystems NdV/DIBAH/EASC

Zur Aufklärung des offensichtlichen Widerspruchs zwischen der hier experimentell beobachteten Entwicklung der Molmassen (Abb. 7-5 und 7-6) im Vergleich zum, in der Literatur berichteten quasi-lebenden Polymerisationsverhalten des Neodym-Katalysators, wurden einige vertiefende Untersuchungen durchgeführt.

Wie in Abschnitt 7.2.2, Abb. 7-10 gezeigt, kann die Molmasse der erzeugten Polybutadiene über die DIBAH Konzentration oder genauer, das Verhältnis von Monomer- zu DIBAH Konzentration eingestellt werden.

Die kinetische Interpretation dieser experimentellen Befunde, ist die offensichtliche Limitierung der Molmasse, durch eine Übertragungsreaktion auf das DIBAH, das heißt, DIBAH agiert nicht alleine als Cokatalysator, sondern auch als Kettenregler.

Lebende Polymerisationen sind durch die Abwesenheit von Kettenabbruch- und Kettenübertragungsreaktionen charakterisiert.

Diese Überlegungen legen den Schluss nahe, dass die beobachteten Unterschiede im Polymerisationsverhalten zwischen dieser Arbeit und Literaturangaben (nicht lebend vs. quasi-lebend), möglicherweise in unterschiedlichen DIBAH Konzentrationen bzw. DIBAH Überschüssen begründet sind.

Um diese These zu untersuchen, wurde eine Reihe von Polymerisationen im Rührkessel bei 60 °C durchgeführt, in denen zu einer fixen Katalysatormenge 1,3-Butadien nachdosiert wurde. Ziel war es, überschüssiges DIBAH aus der Formulierung des Fertigmatalysators abzureagieren und zu prüfen, ob der Katalysator dann ein quasi-lebendes Polymerisationsverhalten zeigt.

In Abb. 7-11 sind M_n und M_w einer Polymerisation in Lösung dargestellt, bei der im Abstand von 20 min zur aktiven Polymerlösung eine äquivalente Masse 1,3-Butadien gegeben wurde. 15 min nach jeder Zugabe wurde eine Probe gezogen und hinsichtlich Umsatz und Molmassenverteilung untersucht.

Es ist zu erkennen, dass mit jeder Zugabe das Zahlenmittel des Polymers annähernd linear zunimmt. Das Gewichtsmittel hingegen zeigt zu Beginn ein Plateau bei rund 21.000 g/mol und beginnt anschließend ebenfalls linear zu steigen. Die Polydispersität wird entsprechend mit jeder weiteren Zugabe schmaler.

Es wird vermutet, dass in der Plateauphase der Kettenregler (DIBAH) in der Lösung aufgebraucht wird. Im Anschluss findet keine Kettenreglung statt. Zahlen- sowie Gewichtsmittel steigen fortan nahezu linear mit der Zugabe des 1,3-Butadiens an.

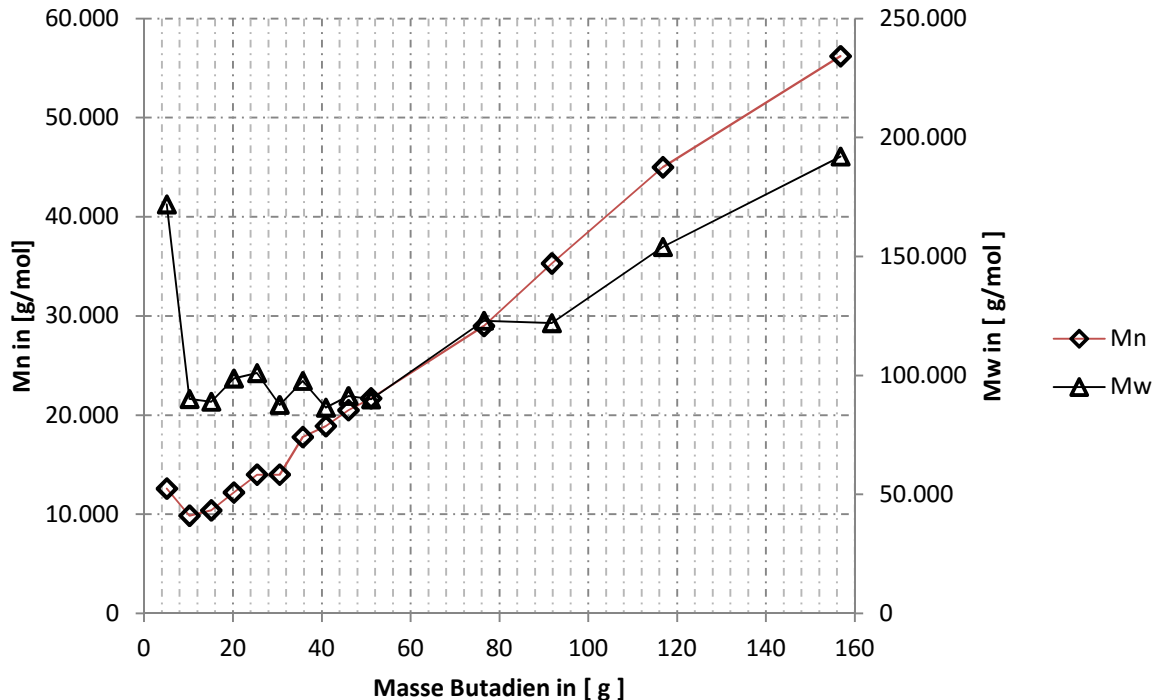


Abb. 7-11 Lösungspolymerisation im Rührkessel, Verlauf von Zahlenmittel (Mn) und Gewichtsmittel (Mw) über der Summe dosiertem 1,3-Butadien, bei 60°C, 12,3 mol Cyclohexan, 0,596 mmol Katalysator- 11,96 mmol DIABH – aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht alle Zwischenwerte abgebildet

Die Butadien Zugaben Nr. 1 bis 5, betragen jeweils rund 5 g, die Nr. 19 und 20, betragen 25 g und 40 g. Das Butadien wurde satzweise zugegeben. Gesetzt dem Fall, es hätte zum Zeitpunkt der Zugaben Nr. 19 und 20 noch eine Kettenregelung stattgefunden, so hätte die deutlich abweichenden Monomerkonzentration, von den vorangegangenen Monomerzugaben (je 5g), auch zu einer signifikanten Abweichung vom linearen Wachstum des Zahlen- und Gewichtsmittels führen müssen. Dies war aber nicht der Fall.

Weiter wurde festgestellt, dass 15 min nach Zugabe des Butadiens immer ein Umsatz von 100% erreicht wurde. Bei den 20 Zugaben über knapp 7 h konnte keine Abnahme im Umsatz-Zeit-Verhalten festgestellt werden.

Dies legt die Schlussfolgerung nahe, dass keine wesentliche Desaktivierung der aktiven Spezies stattfindet. Das deckt sich mit der Tatsache, dass der Katalysator über drei Jahre aktiviert in der Glovebox aufbewahrt wurde und über die gesamte Zeit keine Abnahme der Aktivität zu verzeichnen war.

Um diese Befunde zu verifizieren, wurde ein weiterer Versuch in Lösung mit einer neuen Katalysatorcharge durchgeführt. Um den Anfangsbereich besser auflösen zu können, wurde 1,3-Butadien kontinuierlich dosiert (siehe Abb. 7-12).

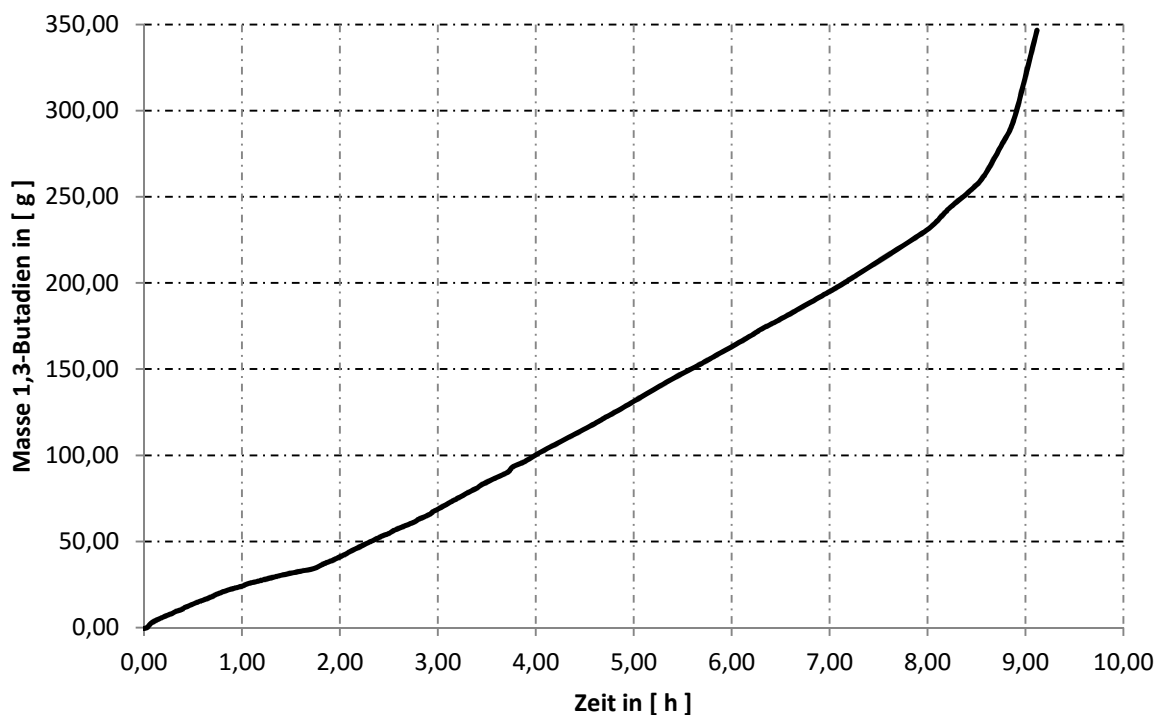


Abb. 7-12 Lösungspolymerisation im Rührkessel, kontinuierliche Dosierung von 1,3-Butadien, mit Anstieg der Dosierate nach 8 Stunden Reaktionszeit

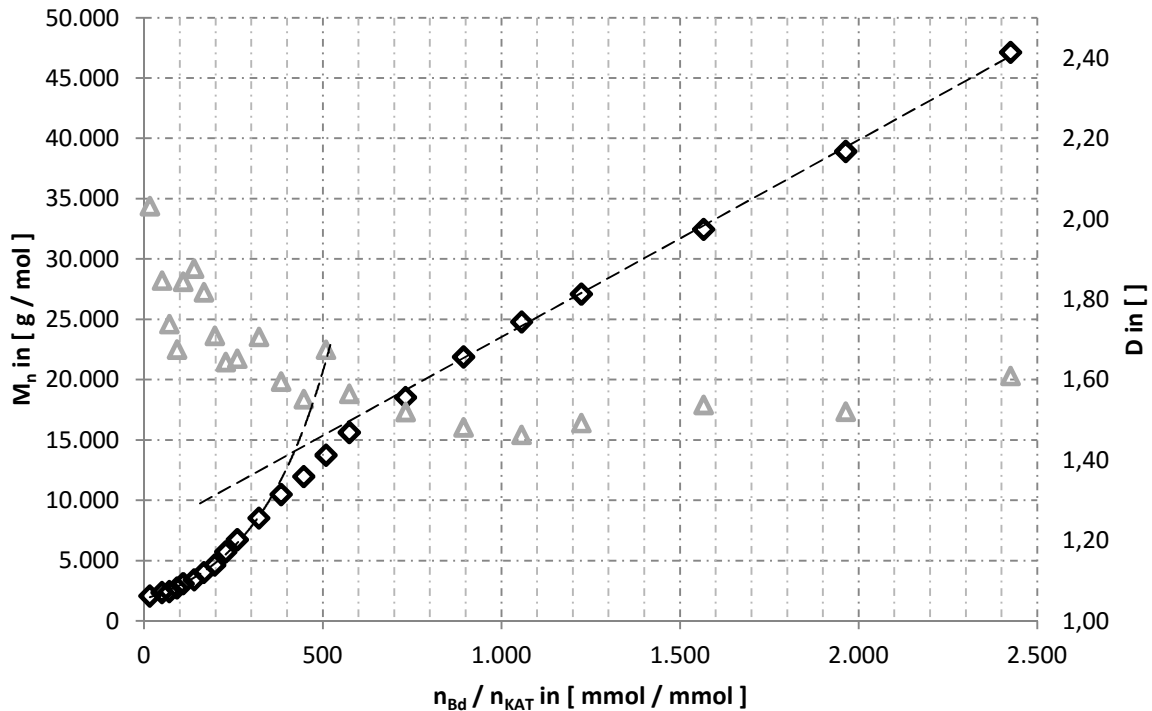


Abb. 7-13 Lösungspolymerisation im Rührkessel, Zahlenmittel der Molmassenverteilung bei kontinuierlicher Dosierung von 1,3-Butadien, 60 °C Polymerisationstemperatur, zu Beginn 17,85 mol Cyclohexan, 3,292 mmol Katalysator und 41,15 mmol DIBAH

Zu unterschiedlichen Zeiten wurden Proben gezogen, der Umsatz war zu jedem Zeitpunkt deutlich über 99%. Die Ergebnisse der Zahlenmittel und Polydispersitäten sind in Abbildung 7-16 enthalten.

Es ist wichtig zu erwähnen, dass die x-Achse auf den Quotienten aus dosiertem 1,3-Butadien zu Katalysator im System normiert ist. Das ist dem Umstand geschuldet, dass zu Beginn signifikant große Proben gezogen werden mussten, um ausreichend Polymer für eine GPC Analyse isolieren zu können. Die mit der Probennahme verbundene Reduktion der Anzahl der aktiven Zentren, hätte bei Angabe der absoluten Monomermassen zu verzerrten Ergebnissen geführt.

In Abb. 7-13 ist zu erkennen, dass es zu Beginn der Polymerisation einen Bereich gibt, in dem das Zahlenmittel nicht linear wächst, während die Polydispersität sinkt. Später geht das Zahlenmittel in einen linearen Anstieg über, während sich die Polydispersität auf einem mittleren Niveau von rund 1,6 einpendelt. Zum Ende des Experiments, wurde bewusst eine höhere Dosierrate gewählt, um höhere Monomerkonzentrationen einzustellen. Der Anstieg hingegen bleibt linear.

Die beobachteten Unterschiede im Polymerisationsverhalten sind also eindeutig auf die verwendete DIBAH-Konzentration zurückzuführen. Bei DIBAH-Überschuss, agiert DIBAH auch als Kettenregler und limitiert die erreichbaren Molmassen. Ähnlich wie bei einer Olefin-Polymerisation mit Metallocen- oder Ziegler-Natta-Katalysatoren, werden die Molmassen nach kurzer Zeit erreicht und bleiben dann im Wesentlichen konstant.

Ist kein DIBAH mehr vorhanden, so finden keine Transferreaktionen mehr statt und der Katalysator geht in ein quasi-lebendes Polymerisationsverhalten über.

7.3 Satzweise isoperibole Polymerisation in Masse im Multireaktorsystem

Im Zuge der ersten Polymerisationen im Hochviskosreaktor zeigte sich, dass die Reinigung des Reaktors und dessen Vorbereitung für die nächste Polymerisation circa eine Woche in Anspruch nimmt. Aus Gründen der Effektivität wurde deshalb beschlossen, die erforderlichen Reihenuntersuchungen zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der kinetischen Daten, in satzweisen Massepolymerisationen im Multireaktorsystem durchzuführen. Aufgrund der geringeren Mischgüte der über Magnetrührer gerührten Autoklaven, ist der maximale Umsatz je nach angestrebter Molmasse im Multireaktorsystem auf etwa 25-30 % limitiert, da bei höheren Umsätzen die Viskosität der Reaktionsmasse für die gerührten Autoklaven zu hoch wird. Die Versuche mussten daher bei niedrigen Umsätzen abgebrochen werden, die teilweise schon nach sehr kurzen Reaktionszeiten erreicht wurden. Zudem konnten die Versuche aufgrund der limitierten Wärmeabfuhrkapazität der Wandkühlung und des Temperatur-Regelkonzeptes nicht isotherm, sondern nur isoperibol, das heißt, bei konstanter Wandtemperatur gefahren werden. Die nichtisotherme Fahrweise erschwert auf der einen Seite die direkte Interpretierbarkeit der experimentellen Ergebnisse, liefert aber auf der anderen Seite eine gute Datenbasis für temperaturabhängige Parameteranpassungen.

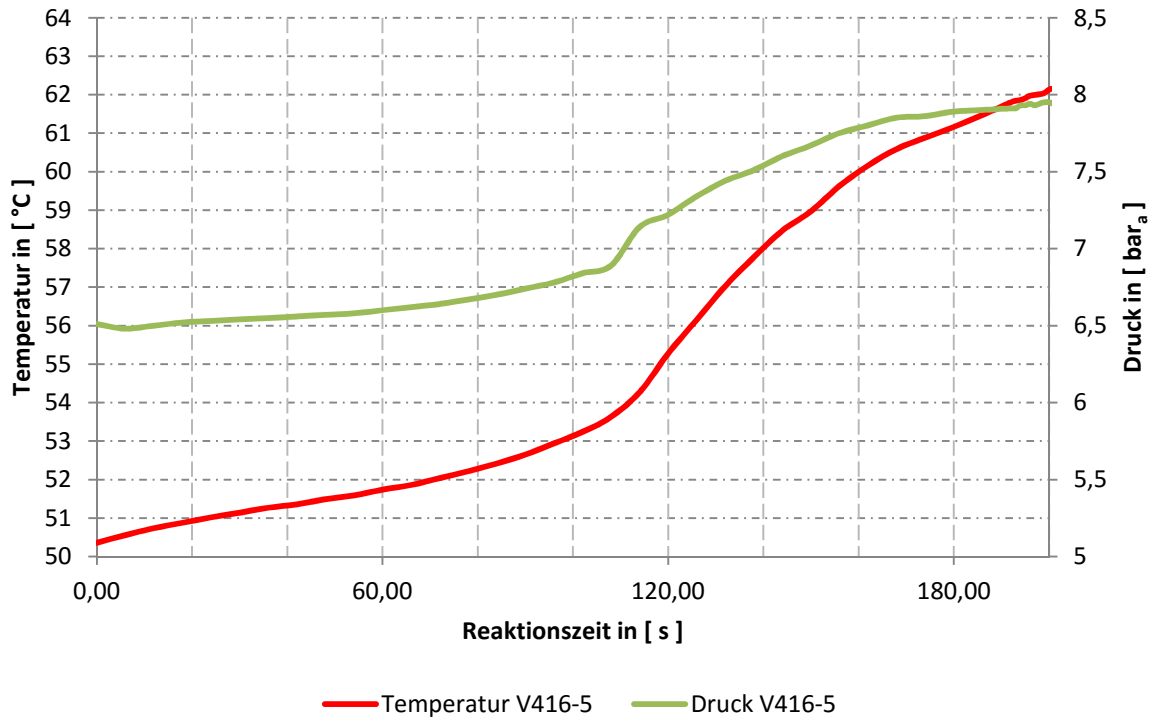


Abb. 7-14 Multireaktorsystem, Versuch V416-C5, Druck und Temperaturverlauf während der Massepolymerisation, Starttemperatur 50,4 °C, $n_{\text{Bd}} = 0,75 \text{ mol}$, $n_{\text{NdV}} = 0,012 \text{ mmol}$, $n_{\text{DIBAH}} = 0,488 \text{ mmol}$, Umsatz 21,1 %

In Abb. 7-14 ist der typische Verlauf einer Polymerisation in Masse im Multireaktorsystem gezeigt. Zu erkennen ist die charakteristische Anlaufphase der Polymerisation, die bei Starttemperaturen von 50 °C stark ausgeprägt ist. Bei höheren Starttemperaturen wird die Anlaufphase zunehmend kürzer und ist ab 70 °C kaum mehr feststellbar. Bei Temperaturen unter 40 °C findet nur eine schleichende Polymerisation statt. Nach der Anlaufphase steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit stark an. Darin begründet ist auch der Anstieg des Drucks im Reaktor. In den Versuchen im Multireaktorsystem, wurde im Wesentlichen der Einfluss von Temperatur- und Cokatalysatorkonzentration auf die Massepolymerisation untersucht.

7.3.1 Reproduzierbarkeit der Versuche

Die Reproduzierbarkeit der satzweisen Polymerisationsversuche bei unvollständigem Umsatz ist schwer nachzuweisen, da die Reaktionszeiten teilweise deutlich unterer einer Minute liegen und daher der Moment des gleichen Umsatzes aus praktischen Gründen schlecht getroffen wird.

Als Kriterium der Wiederholbarkeit der Versuche, wurde daher das Auftreten von logischen Reihen gewählt. So müssen bei gleichen Versuchsparametern, wie Monomermasse, Katalysatorgehalt, Cokatalysatorgehalt und Starttemperaturen, aber unterschiedlichen Abbruchzeiten und damit verbundenen unterschiedlichen Monomer-Umsätzen, die Ergebnisse eine logische Reihe ergeben.

Als Beispiel wird in Abb. 7-15 der Verlauf der Reaktionstemperatur bei gleichen Versuchsparametern, mit unterschiedlichen Monomer Chargen, an unterschiedlichen Tagen betrachtet:

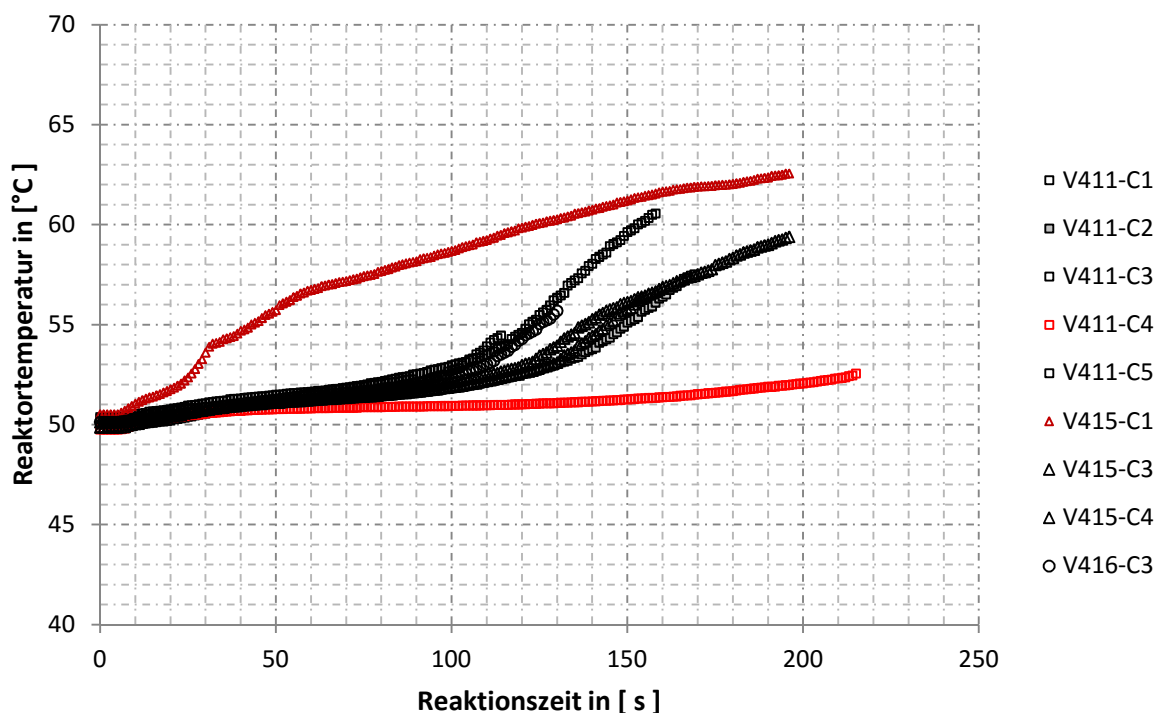


Abb. 7-15 Temperaturverläufe satzweiser Polymerisationen, abgebrochen nach unterschiedlichen Zeit, $m_{Bd} = 40 \text{ g}$, $n_{NdV} = 0,012 \text{ mmol}$, $n_{DIBAH, zus.} = 0,50 \text{ mmol}$, Starttemperatur 50 °C

Die schwarz markierten Versuche, weisen alle, im Rahmen der Versuchsgenauigkeit identischen Verlauf der Reaktionstemperatur bis etwa 120 s Reaktionszeit auf und bilden daher eine logische Reihe.

Herausfallen die beiden rot markierten Versuche. Bei Versuch V415-C1, blieb der Rührer auf Grund einer durchgebrannten Sicherung wenige Sekunden nach dem Start stehen. Zu beobachten ist der Effekt bei verringerter Wärmeabfuhr mangels Rührung. Bei Versuch V411-C4, riss das Septum beim Einfüllen des Katalysators in die Dosierbombe. Die sehr geringe Aktivität spricht für eine Desaktivierung des Katalysators durch eingedrungene Luft. Die Umsätze zum Zeitpunkt des Reaktionsabbruchs sind in Abb. 7-16 dargestellt.

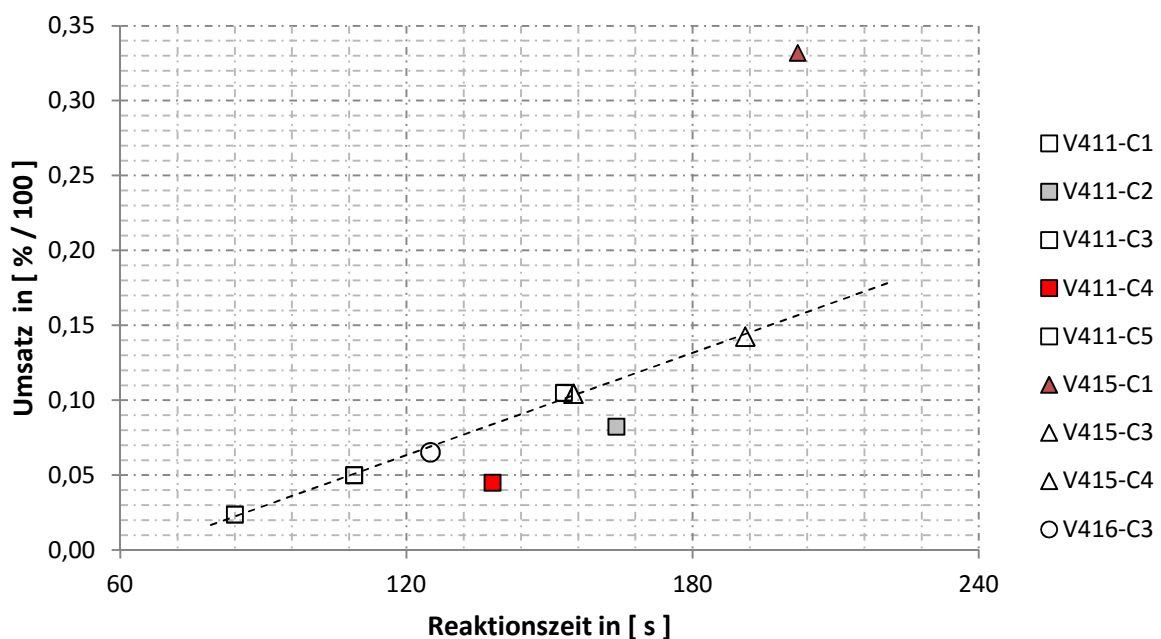


Abb. 7-16 Umsatz über Zeit nach Reaktionsabbruch, Versuche mit gleichen Parametern $m_{\text{Bd}} = 40$ g, $n_{\text{NdV}} = 0,012$ mmol, $n_{\text{DIBAH, zus.}} = 0,50$ mmol, Starttemperatur 50 °C

Es ist erkennbar, dass bis auf die beiden Versuche V411-C4 und V415-C1, die einen deutlich abweichenden Temperatur-Zeitverlauf gezeigt haben, alle anderen Versuche, auch im Umsatzzeit-Verhalten eine logische Reihe bilden.

Als drittes wird die Entwicklung der Zahlenmittel der Molmassenverteilungen M_n über die Zeit aufgetragen, siehe Abb. 7-17.

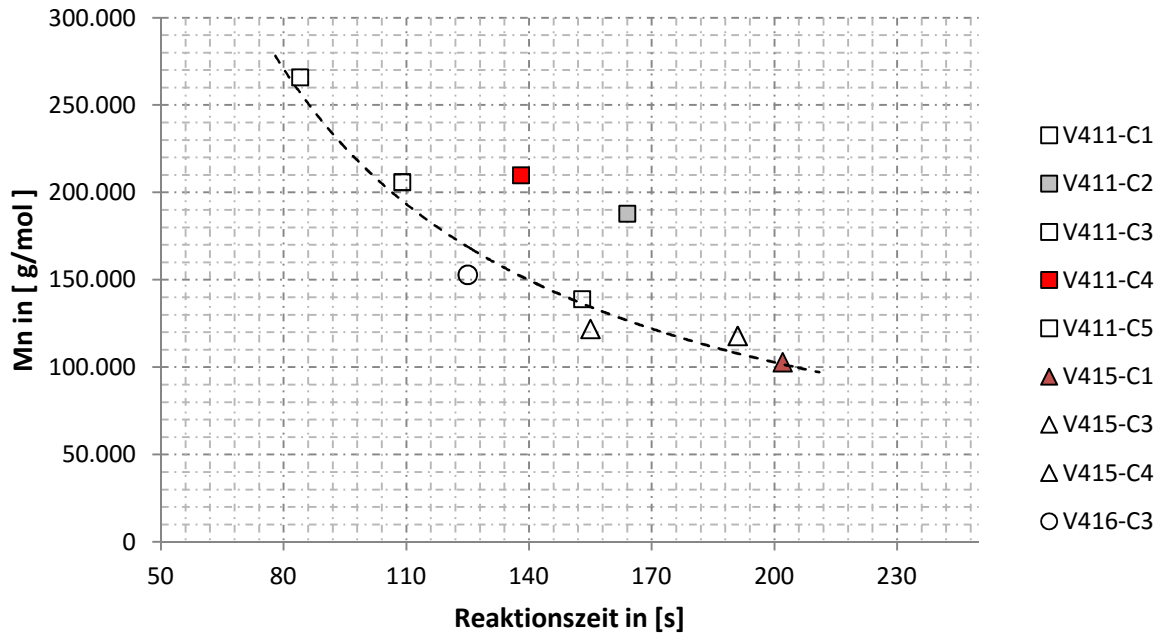


Abb. 7-17 Auftragung der Zahlenmittel der Molmassenverteilungen zum Zeitpunkt des Reaktionsabbruchs

Interessanterweise zeigt sich, dass der Versuch V415-C1 in die Reihe zu passen scheint. Letzte Gewissheit ob ein Versuch in die Reihe passt und somit die Reproduzierbarkeit der Versuche rechtfertigt, zeigt die Auftragung des Zahlenmittels gegen den Umsatz, siehe Abb. 7-18.

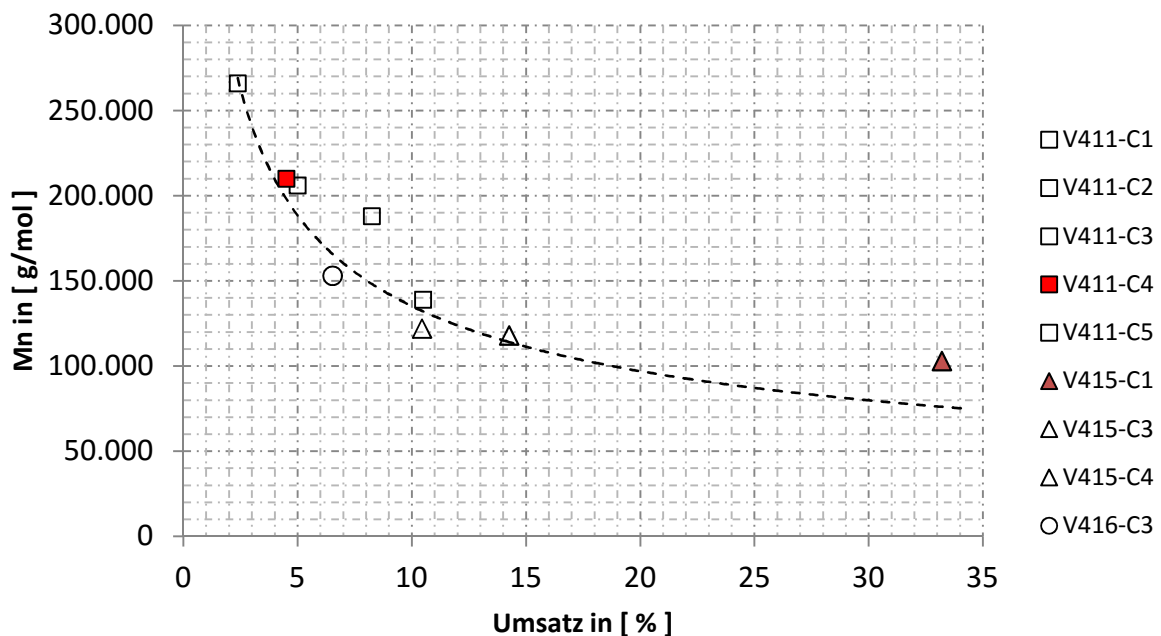


Abb. 7-18 Auftragung der Zahlenmittel zum Zeitpunkt des Reaktionsabbruchs, gegen den Umsatz zum Zeitpunkt des Reaktionsabbruchs

Nur Versuche, die sich bei allen vier Betrachtungen logisch einreihen, genügen dem Anspruch der Wiederholbarkeit. Demzufolge muss auch der Versuch V411-C2 (in der Abb. 7-16 bis Abb. 7-18 graue Füllungen) aus den weiteren quantitativen kinetischen Auswertungen ausgeschlossen werden.

Dennoch können gerade auch Versuche mit signifikanten Abweichungen von großem Wert sein, da sie qualitative Informationen über Störungen und deren Folgen liefern können.

7.3.2 Temperaturabhängigkeit der Regelbarkeit der Molmassen in Masse

Für die Regelbarkeit ist aus den Lösungsversuchen und der Literatur bekannt, dass eine Regelung der Molmassen durch die Zugabe von Cokatalysator möglich ist. Neben der Regelung der Molmassen über die Zugabe von Cokatalysator, kann die Temperatur genutzt werden, um das Molekulargewicht zu steuern. Das liegt darin begründet, dass die Übertragungsreaktion deutlich stärker von der Temperatur abhängig ist, als die Wachstumsreaktion, siehe dazu Abb. 7-19.

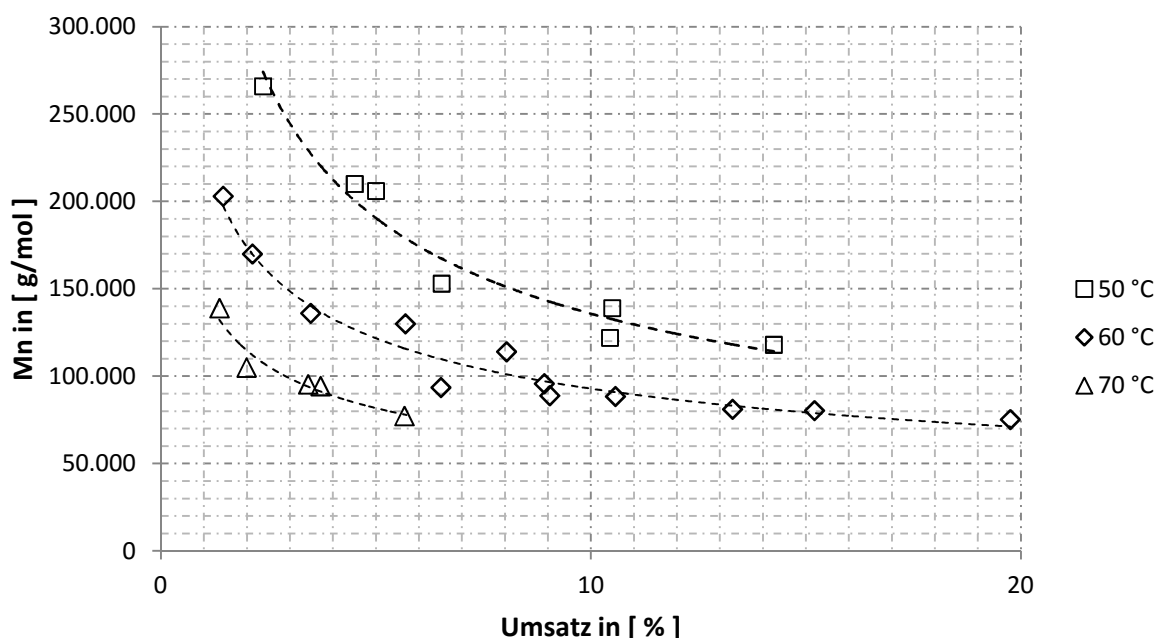


Abb. 7-19 Multireaktorsystem, Zahlenmittel der Molmassen über Umsatz bei Reaktionsabbruch, für die Starttemperaturen 50 °C, 60 °C und 70 °C mit den Versuchsparametern: $m_{Bd} = 40 \text{ g}$, $n_{NdV} = 0,012 \text{ mmol}$, $n_{DIBAH, zus.} = 0,50 \text{ mmol}$

Im Diagramm ist zu erkennen, dass die Zahlenmittel der Reaktion bei gleicher Starttemperatur mit steigendem Umsatz, der wiederum mit einer steigenden Temperatur einhergeht, sinken. Bei erhöhter Starttemperatur sind die Zahlenmittel zu niedrigeren Werten hin verschoben, der Verlauf innerhalb der Reihe ist ähnlich. Eine interessante Information zeigt die folgende Abb. 7-20.

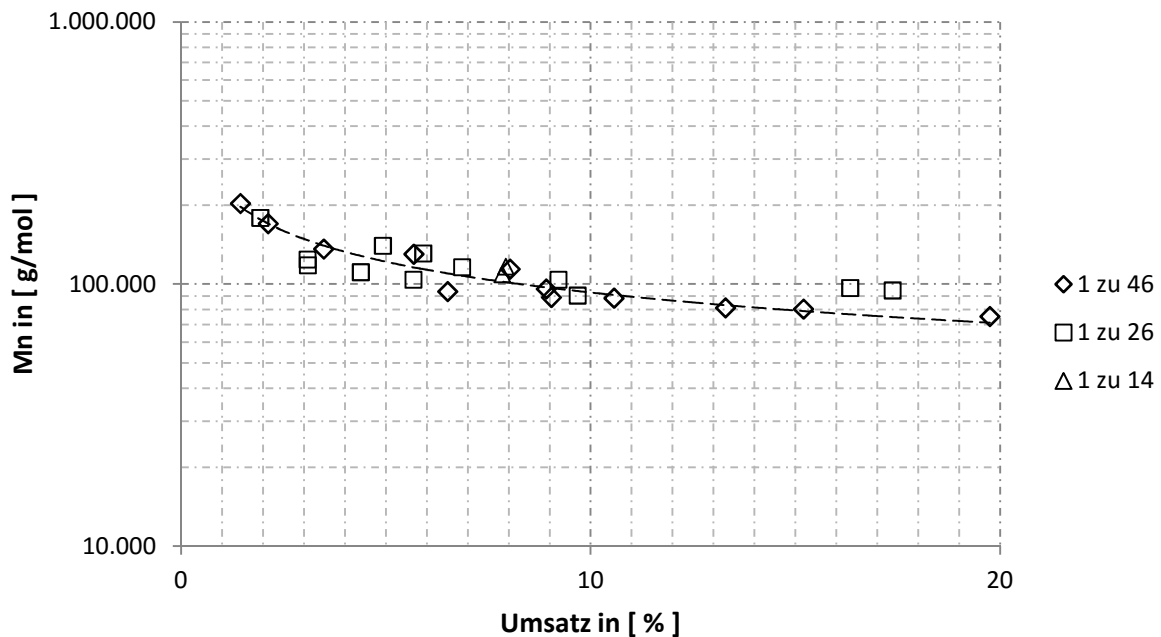


Abb. 7-20 Multireaktorsystem, Auftragung der Zahlenmittel der Molmassenverteilungen über den Umsatz zum Zeitpunkt des Reaktionsabbruchs für verschiedene Verhältnisse von Katalysator zu Cokatalysator in $\text{mmol}_{\text{DIBAH}} / \text{mmol}_{\text{NdVr}}$, Starttemperatur $60\text{ }^\circ\text{C}$, bei konstantem Verhältnis von 1,3-Butadien zu Cokatalysator von rund $1750\text{ mmol}_{\text{Bd}} / \text{mmol}_{\text{DIBAH}}$

In der Abb. 7-20 wird deutlich, dass das Verhältnis des Cokatalysator zum Katalysator keinen signifikanten Einfluss auf die Entwicklung der Zahlenmittel der Molekulargewichte hat, solange das Verhältnis von Cokatalysator zu Monomer konstant gehalten wird.

7.3.3 Temperaturabhängigkeit der Katalysatoraktivität

Die mittlere Aktivität des Katalysators kann im Moment des Reaktionsabbruchs als Quotient der gebildeten Masse Polymer zur Stoffmenge des Katalysators und der Reaktionszeit gebildet

werden. Die so berechneten mittleren Aktivitäten liegen im Bereich von 2.000 – 18.000 $\text{kg}_{\text{BR}}/\text{mol}_{\text{Nd}}/\text{h}$.

Da die Aktivität stark von der Reaktionstemperatur abhängt, ist die Interpretation experimenteller Ergebnisse bei nichtisothermer Fahrweise komplex und soll hier nur übersichtlich erfolgen.

Trägt man die mittleren Aktivitäten, sortiert nach Starttemperatur, über die Temperatur bei Reaktionsabbruch auf, so erhält man die Darstellung in Abb. 7-21:

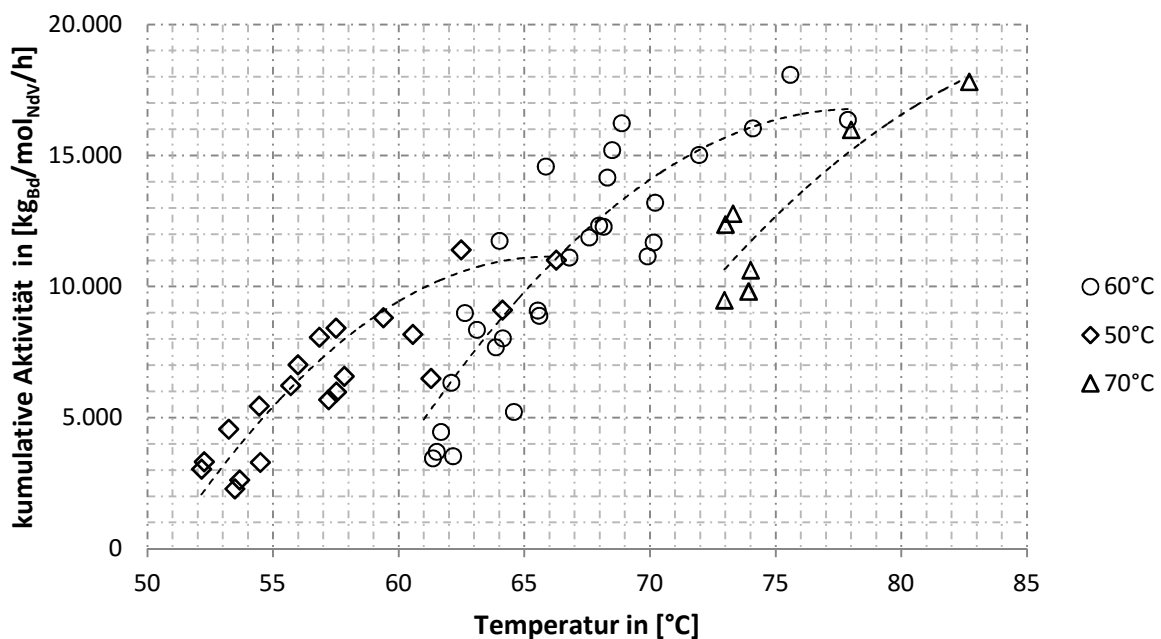


Abb. 7-21 Multireaktorsystem, Massepolymerisationen bei geringem Umsatz, kumulative Aktivität des Katalysators in Abhängigkeit der Temperatur zum Zeitpunkt des Reaktionsabbruchs, für die Starttemperaturen 50 °C, 60 °C und 70 °C

In Abb. 7-21 ist klar ersichtlich, dass die Aktivität von Reaktionen bei höherer Starttemperatur und geringem Umsatz niedriger ist, als die Aktivität von Reaktionen mit niedrigerer Starttemperatur aber höherem Umsatz. Das deutet darauf hin, dass der Katalysator eine Aktivierungsreaktion durchläuft.

Eine genauere Auswertung und Interpretation wird in Kapitel 9 modellbasiert erfolgen.

7.4 Anionische Massepolymerisation von 1,3-Butadien und 1,3-Butadien / Styrol

Um zu untersuchen, ob das Verfahren der Massepolymerisation nicht nur auf das Neodym-basierte Katalysatorsystem beschränkt ist, wurden einige anionische Testpolymerisationen im Hochviskosreaktor durchgeführt.

Zu diesem Zweck wurden drei Versuchsvarianten durchgeführt. Die Polymerisation von 1,3-Butadien mittels n-Butyllithium mit und ohne TMEDA als Modifikator und die Copolymerisation von 1,3-Butadien und Styrol ebenfalls mittels N-Butyllithium als Initiator und TMEDA als Modifikator.

Der Verlauf von Umsatz über Zeit sowie der Zahlen- und Gewichtsmittel über den Umsatz der Homopolymerisation von 1,3-Butadien mit n-BuLi ohne TMEDA, sind in den Abb. 7-22 und Abb. 7-23 enthalten.

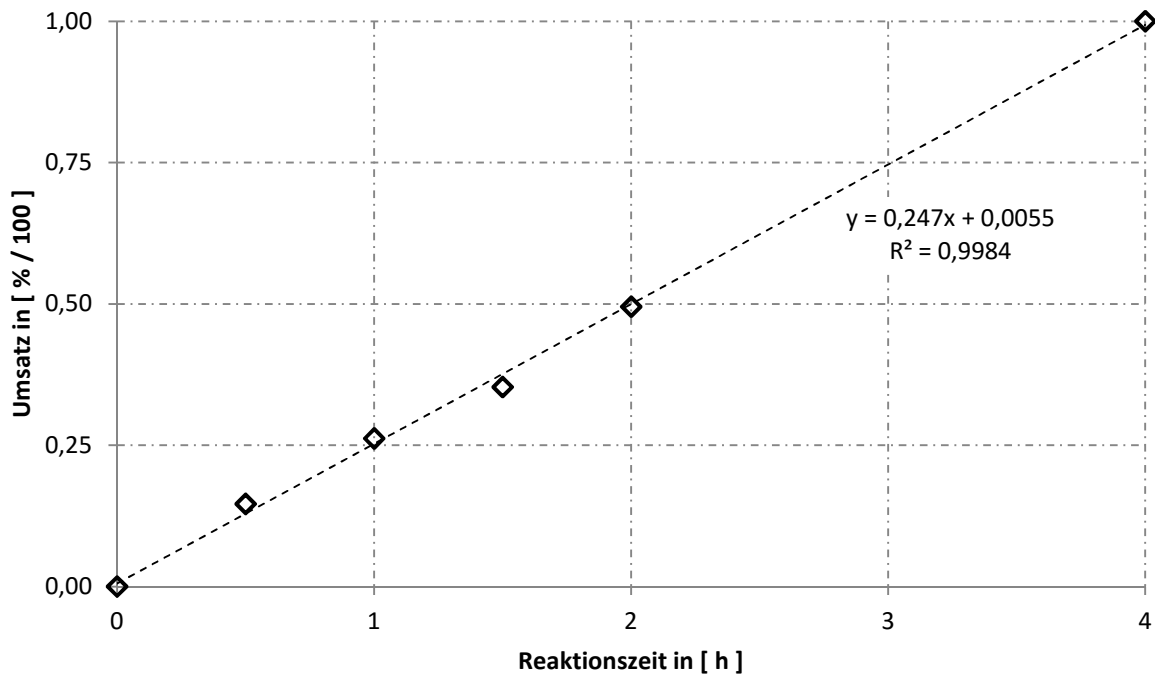


Abb. 7-22 Hochviskosreaktor, Umsatz über Reaktionszeit bei der anionischen Polymerisation von 1,3-Butadien in Masse; 12,95 mol 1,3-Butadien, 3,06 mmol n-Butyllithium, Reaktionstemperatur 40°C

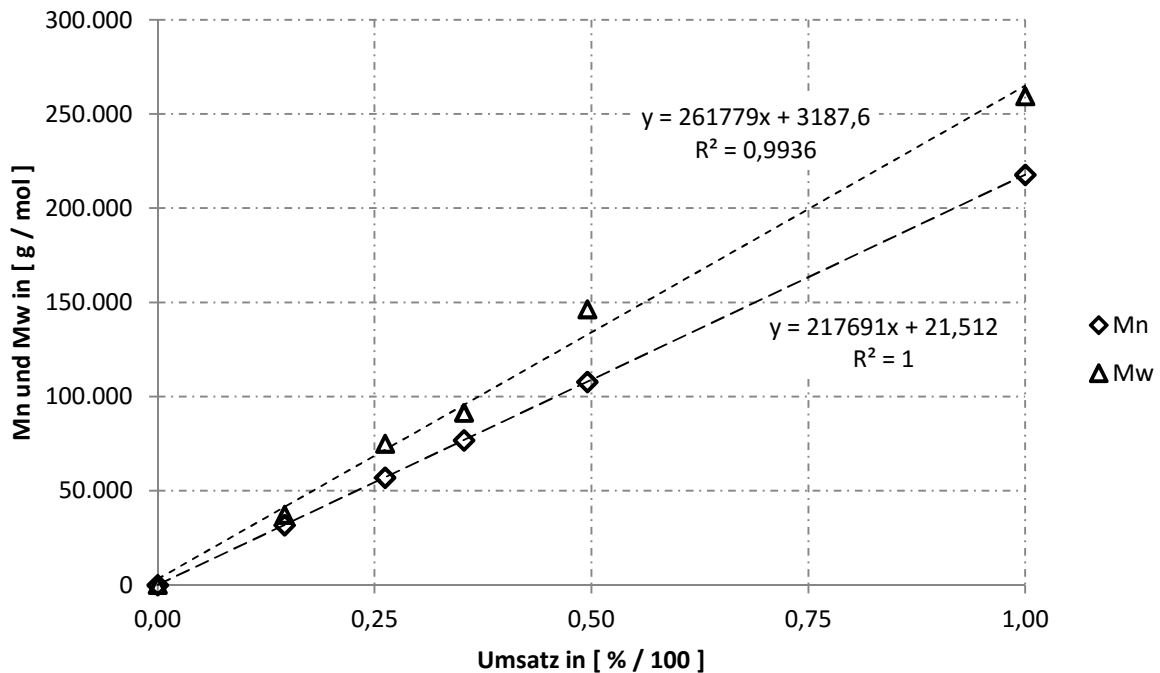


Abb. 7-23 Hochviskosreaktor, Zahlen- und Gewichtsmittel über Umsatz während der anionischen Polymerisation von 1,3-Butadien in Masse, 12,95 mol 1,3-Butadien, 3,06 mmol n-Butyllithium, Reaktionstemperatur 40°C

Es zeigt sich in Analogie zur anionischen Lösungspolymerisation für die Polymerisation ohne Modifikator eine vergleichsweise „langsame“ Reaktion. Zahlen- und Gewichtsmittel wachsen nahezu linear mit dem Umsatz. Es stellt sich ab dem Beginn der Reaktion eine Polydispersität von rund 1,2 ein. Diese ist geringfügig höher als die in Lösung zu erwartende Polydispersität von $<1,1$. Gründe hierfür können z.B. das beobachtete Nachtropfen des Initiators sein. Wichtig ist, dass die Polydispersität stabil bei 1,2 bleibt und nicht bei hohen Umsätzen steigt. Das deutet darauf hin, dass bei der durchgeführten Betriebsweise Diffusionslimitierungen oder Segregation keine große Rolle spielen, offenbar ist die Durchmischung im Reaktor effektiv.

Das Produkt ist sehr gut löslich und zeigt keine Vergelung. Mit einem vinyl-Gehalt von rund 12 %, einem *cis*-Gehalt von 36 % und einem *Trans*-Gehalt von rund 52 %, liegt die Mikrostruktur im aus der Lösungspolymerisation zu erwartenden Bereich für die anionische Polymerisation von 1,3-Butadien ohne Modifikator.

Die Homopolymerisation mit Modifikator wurde mit einem Verhältnis von TMEDA zu n-BuLi von rund 4:1 durchgeführt. Laut Literatur tritt bei höheren Verhältnissen kein weiterer Einfluss auf Reaktionsgeschwindigkeit und Mikrostruktur auf.

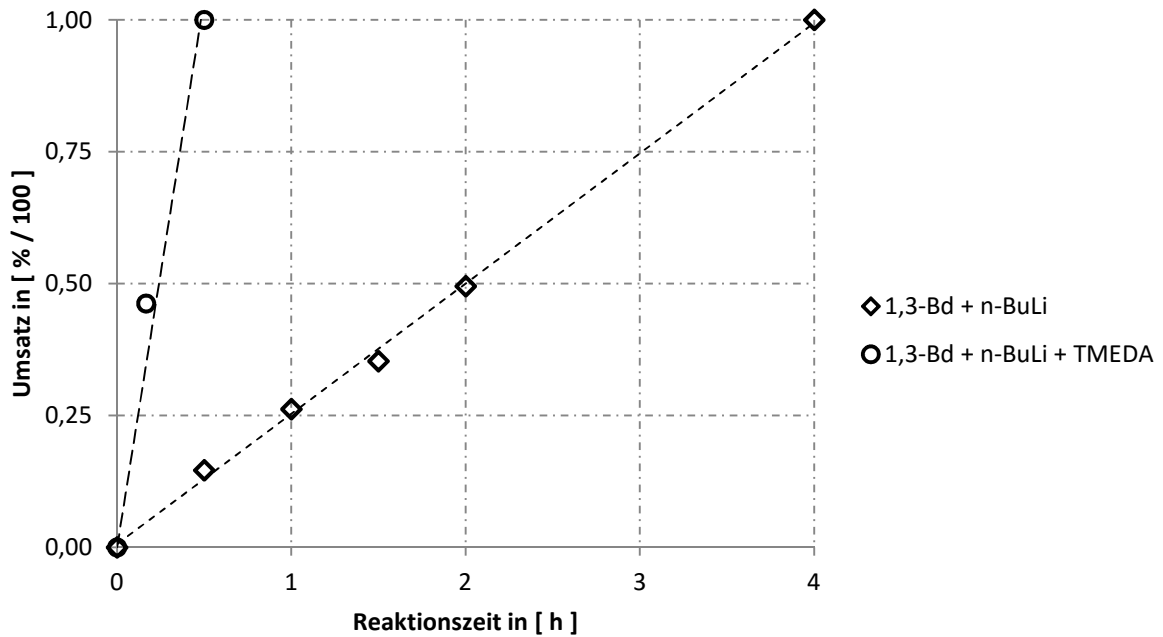


Abb. 7-24 Hochviskosreaktor, Vergleichende Darstellung der Umsatz-Zeit-Verläufe der Polymerisation von 1,3-Butadien in Masse mit n-BuLi ohne und mit TMEDA; 12,95 mol 1,3-Butadien, 3,06 mmol n-Butyllithium, 12,2 mmol TMEDA, Reaktionstemperatur 40°C

Es zeigt sich, wie erwartet, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit deutlich höher ist, als ohne den Einsatz von TMEDA, diese Beobachtung entspricht der Lösungspolymerisation. Während die Reaktionsmasse ohne den Einsatz von TMEDA eine orange Färbung zeigt, ist die Reaktionsmasse bei Verwendung von TMEDA tief grün gefärbt.

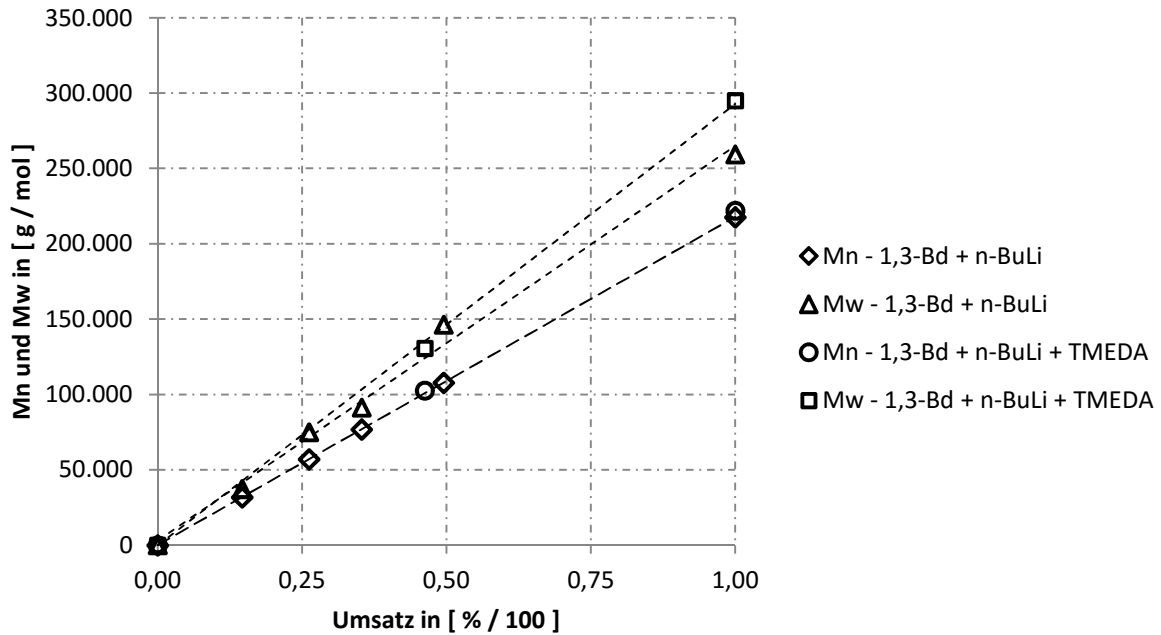


Abb. 7-25 Hochviskosreaktor, vergleichende Darstellung der Zahlen- und Gewichtsmittel bei der Polymerisation von 1,3-Butadien in Masse mit n-BuLi ohne und mit TMEDA; 12,95 mol 1,3-Butadien, 3,06 mmol n-Butyllithium, 12,2 mmol TMEDA, Reaktionstemperatur 40°C

Die beiden Polymerisationen zeigen einen nahezu identischen Verlauf bei den Zahlenmitteln. Bei den Gewichtsmitteln gibt es kleine Abweichungen, so kommt es bei der Verwendung von TMEDA zu etwas höheren Polydispersitäten von rund 1,3 gegenüber 1,2.

Der wesentliche Unterschied, liegt in der Mikrostruktur des mit TMEDA erzeugten Polybutadiens. Es weist einen vinyl-Gehalt von rund 75 %, einen *cis*-Gehalt von rund 8 % und einen *trans*-Gehalt von 17 % auf. Auch diese Tendenz deckt sich mit der Lösungspolymerisation.

Der Umsatz-Zeit-Verlauf der Copolymerisation von 1,3-Butadien und Styrol ist in Abb. 7-26 dargestellt.

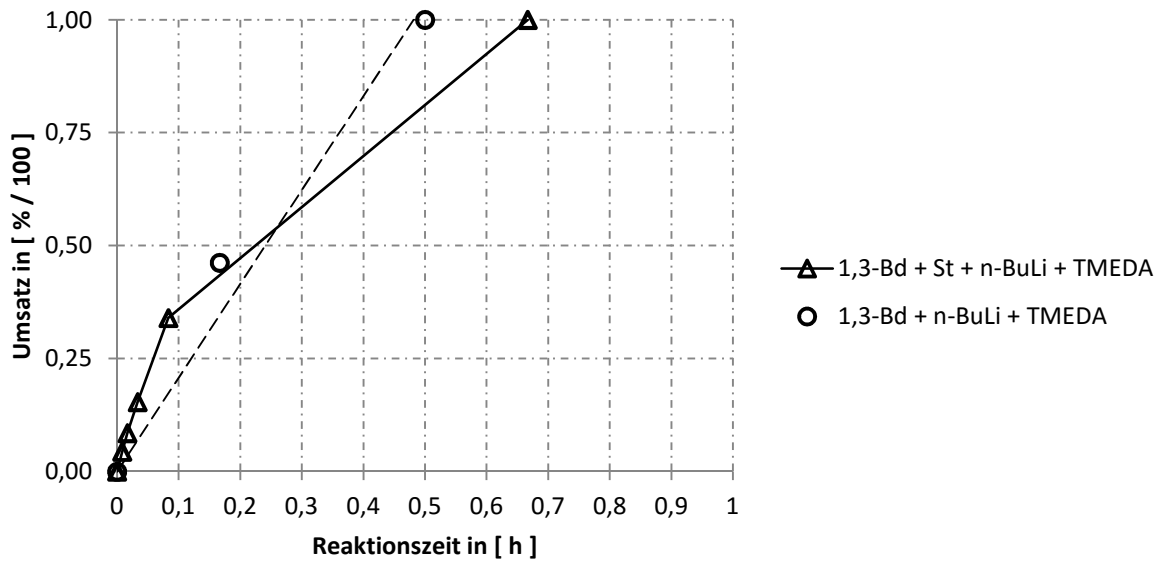


Abb. 7-26 Hochviskosreaktor, Umsatz über Reaktionszeit bei der Copolymerisation von 1,3-Butadien und Styrol in Masse im Vergleich zur Homopolymerisation von 1,3-Butadien, 12,92 mol 1,3-Butadien, 1,95 mol Styrol, 4,05 mmol n-BuLi und 9,4 mmol TMEDA, Reaktionstemperatur 40 °C

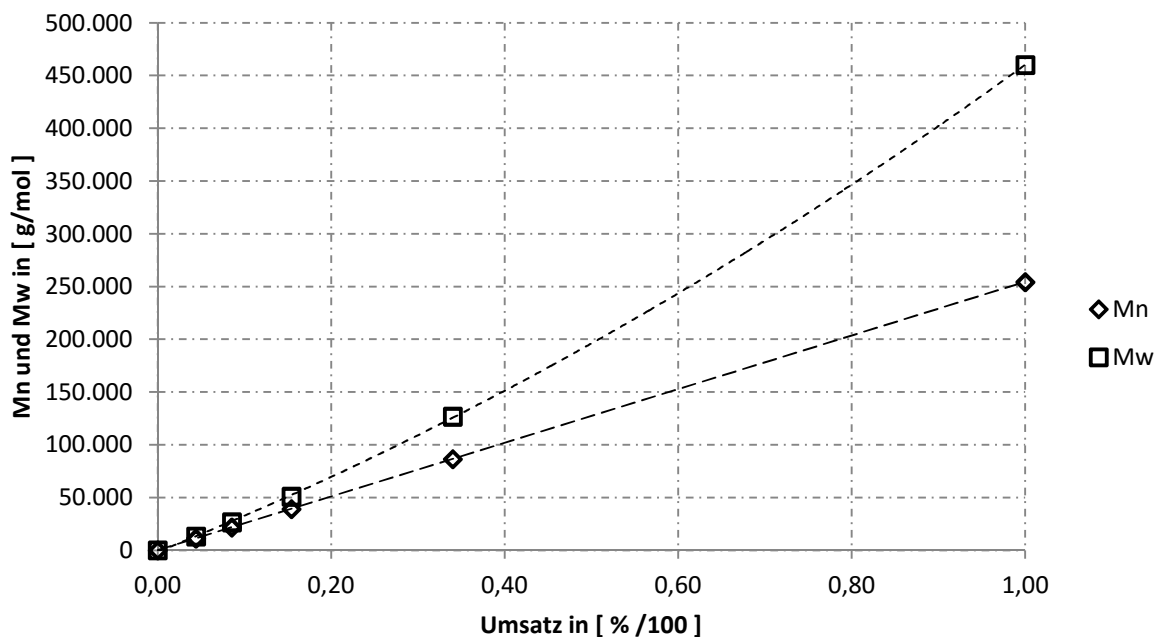


Abb. 7-27 Hochviskosreaktor, Verlauf des Zahlen- und Gewichtsmittels über dem Umsatz bei der anionischen Copolymerisation von 1,3-Butadien und Styrol in Masse, 12,92 mol 1,3-Butadien, 1,95 mol Styrol, 4,05 mmol n-BuLi und 9,4 mmol TMEDA, Reaktionstemperatur 40 °C

Die Umsatz-Zeit-Verläufe (Abb. 7-26) der Homo- und Copolymerisation sind ähnlich. Während der Umsatz-Zeit-Verlauf bei der Homopolymerisation annähernd linear ist zeigt die Kurve der Copolymerisation eine deutliche Krümmung zum Ende der Polymerisation. Die Polydispersität nimmt mit steigendem Umsatz zu (Abb. 7-27).

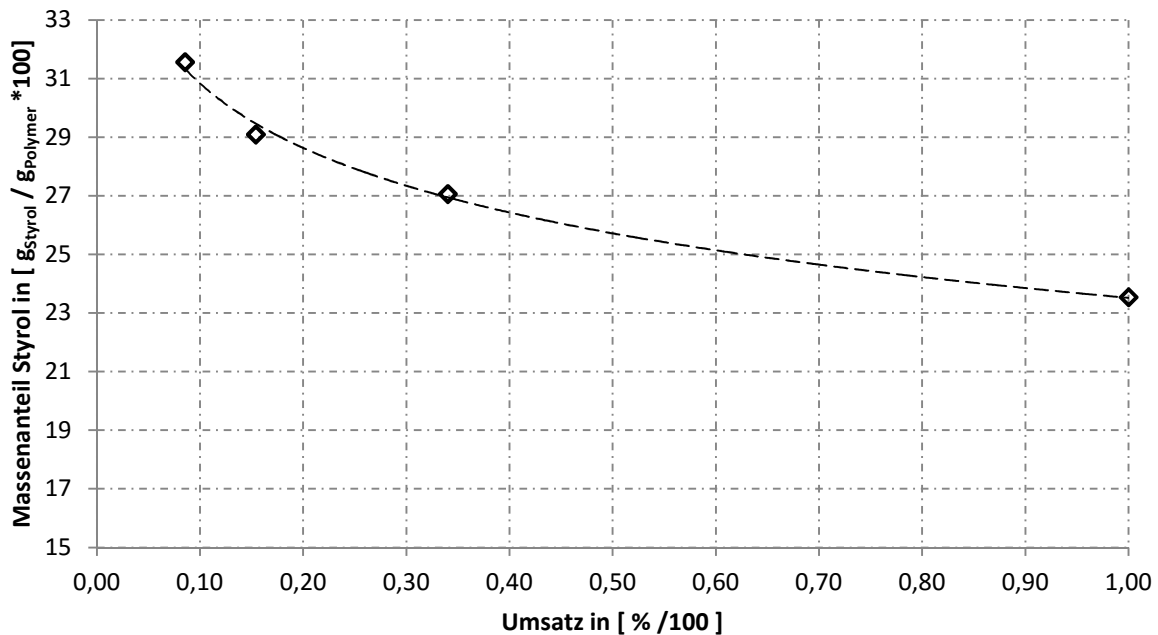


Abb. 7-28 Hochviskosreaktor, Massenanteil Styrol im Polymer in Abhängigkeit vom Umsatz, 12,92 mol 1,3-Butadien, 1,95 mol Styrol, 4,05 mmol n-BuLi und 9,4 mmol TMEDA, Reaktionstemperatur 40 °C

Der Anteil an eingebautem Styrol nimmt mit steigendem Umsatz ab, aber es ist deutlich sichtbar, dass Styrol statistisch eingebaut wird.

Mit den drei Versuchsvarianten kann gezeigt werden, dass die Massepolymerisation nicht auf die koordinative Polymerisation mit Neodym-Katalysatoren beschränkt ist. Die Verwendung anderer Polymerisationssysteme ist möglich und liefert der Lösungspolymerisation sehr ähnliche Produkte.

8 Mathematische Beschreibung

8.1 Ziele und Grundlagen

Ziele der mathematischen Modellierung sind zum einen, die Beschreibung der reaktionstechnischen Vorgänge im Reaktor, insbesondere die Abbildung der Prozesskinetik und die Beschreibung der entstehenden Polymere und zum anderen die Nutzung des entwickelten Modells, beispielsweise zur Prozessanalyse als auch zur Prozessoptimierung.

Grundlage zur Modellentwicklung sind zum einen die Ableitung eines phänomenologisch begründeten Reaktionsschemas und zum anderen Stoff- und Energiebilanzen für die betrachteten Komponenten in den entsprechenden Reaktoren, unter Berücksichtigung der relevanten Phasenübergangsströme und Phasengleichgewichtsbeziehungen.

8.2 Vereinfachungen

Für die Modellierung der Polymerisation in Masse, wurden folgende wesentliche Vereinfachungen festgelegt.

Die Polymerisation wird nur mit einem polymerisationsaktiven Zentrum beschrieben. Das hat zur Folge, dass die Polydispersitäten des real erhaltenen Polymeren nicht wiedergegeben werden können. Es wird sich auf die Wiedergabe der Zahlenmittel der Polymerverteilungen beschränkt.

Die Stereochemie wird nicht berechnet. Das bedeutet, es wird nicht der Anteil Cis-, Trans- oder 1,2-Vinylverknüpfungen im Polymeren berechnet. Da das Polymer in Masse über 99 % *cis*-Verknüpfungen enthält, ist diese Vereinfachung gerechtfertigt.

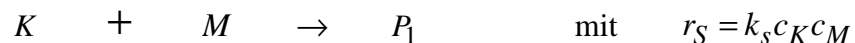
Das Reaktionsgemisch wird als ideal vermischt angenommen. Das bedeutet, zu jedem Zeitpunkt der Reaktion herrscht in der Reaktionsmasse die gleiche Konzentration des jeweilig betrachteten Stoffs. Nichtidealitäten, wie zum Beispiel Toträume oder Diffusionsvorgänge in festem Polymer, werden nicht betrachtet.

Es wird keine Stoffübergangslimitierung angenommen. Es wird davon ausgegangen, dass das Polymermaterial einer so hohen Oberflächenerneuerung unterliegt, dass der Stoffübergang nicht limitierend wirkt.

8.3 Phänomenologisches Reaktionsschema

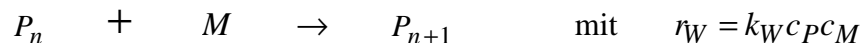
Die tatsächlichen Vorgänge an koordinativen Katalysatoren sind in der Regel komplex, oft durch eine Vielzahl von Gleichgewichts- und Übergangszuständen charakterisiert und häufig noch nicht vollständig verstanden. Ziel der hier verwendeten, stark vereinfachten Reaktionsmodelle, ist die Abbildung der experimentellen Ergebnisse für reaktionstechnische Zwecke und nicht die Aufklärung des realen Reaktionsgeschehens am Katalysator. Der Katalysator liegt in einer aktivierten, reaktionsfähigen, aber langzeitstabilen Form vor.

Der Polymerisationsstart wird durch eine Startreaktion mit 1,3-Butadien abgebildet:



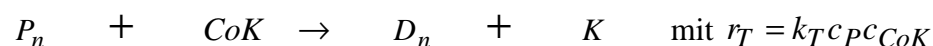
K ist der Index für die ruhende Lieferform des Katalysators, M das Monomere 1,3-Butadien, P₁ das aktive Polymer des Polymerisationsgrads eins, r_s beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeit der Startreaktion, k_s ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Startreaktion und c_K sowie c_M sind die molaren Konzentrationen von Katalysator und Monomer. Die Startreaktion wird erster Ordnung bezüglich Katalysator und erster Ordnung bezüglich Monomers formuliert.

Das Wachstum der Polymerketten erfolgt durch die Anlagerung weiterer Monomere und kann wie folgt beschrieben werden:



P_n, P_{n+1} sind aktive Polymerketten des Polymerisationsgrads n bzw. n+1, r_w beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeit der Wachstumsreaktion, k_w ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion und c_p ist die molare Konzentrationen der wachsenden Ketten. Die Wachstumsreaktion wird erster Ordnung bezüglich wachsender Ketten und erster Ordnung bezüglich Monomers formuliert.

Aus der Literatur zum Thema Neodym-basierter-Katalysatorsysteme ist bekannt, dass der Cokatalysator Diisobutylaluminiumhydrid (CoK) neben seinen eigentlichen Funktionen zusätzlich als Scavanger und Kettenregler [60] fungiert. Der Cokatalysator kann durch Abgabe eines Protons die Kettenübertragung auslösen, die Kette wird gesättigt und geht in ihre „tote“ Form (D_n) über. Der Katalysator wird in seinen Ausgangszustand überführt und steht für einen erneuten Kettenstart zur Verfügung. Die Kettenübertragung kann mit Ketten jedes Polymerisationsgrads reagieren.



r_T beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeit und k_T die Geschwindigkeitskonstante der Übertragungsreaktion zum Cokatalysator. c_{CoK} ist die molare Konzentration des Cokatalysators. Die Übertragungsreaktion wird erster Ordnung bezüglich wachsender Ketten und erster Ordnung bezüglich Cokatalysator formuliert.

Ebenso wie die Kettenübertragung, soll die Desaktivierung aktiver Zentren betrachtet werden. Gründe für Desaktivierungsreaktionen können beispielsweise eine Fremddesaktivierung aufgrund von Spuren von Katalysatorgiften in den Ausgangsstoffen oder eine Eigendesaktivierung aufgrund von Überhitzung sein.

Da die aktiven Zentren in ihrer Ausgangsform über Monate lagerfähig und polymerisationsfähig bleiben, wird an dieser Stelle nur die Desaktivierung von aktiven Polymerketten formuliert.



r_d beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeit und k_T die Geschwindigkeitskonstante der Desaktivierungsreaktion wachsender Ketten. Die Desaktivierungsreaktion wird erster Ordnung bezüglich der Konzentration wachsender Ketten formuliert.

8.4 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten kann der Ansatz nach Arrhenius [105] gewählt werden. Aus Gründen der Rechengenauigkeit empfiehlt es sich, die Formulierung mit konstanten Referenztemperaturen zu verwenden. Es ergeben sich die folgenden Ansätze:

Geschwindigkeitskonstante der Startreaktion k_S :

$$k_S = k_{S,ref} \exp\left(-\frac{E_{A,S}}{R} \left(\frac{1}{T_{RM}} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad \text{F 8-1}$$

Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion k_W :

$$k_W = k_{W,ref} \exp\left(-\frac{E_{A,W}}{R} \left(\frac{1}{T_{RM}} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad \text{F 8-2}$$

Geschwindigkeitskonstante der Übertragungsreaktion k_T :

$$k_T = k_{T,ref} \exp\left(-\frac{E_{A,T}}{R} \left(\frac{1}{T_{RM}} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad \text{F 8-3}$$

Geschwindigkeitskonstante der Desaktivierungsreaktion k_D :

$$k_D = k_{D,ref} \exp\left(-\frac{E_{A,D}}{R} \left(\frac{1}{T_{RM}} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad \text{F 8-4}$$

8.5 Stoffbilanzen

Aufgrund der sich ändernden Volumina erfolgt die stoffliche Bilanzierung zweckmäßigerweise in Stoffmenge n und nicht in Konzentrationen c . Bei der Bilanzierung wird stets die bekannte Umrechnung $c = n / V$ genutzt.

8.5.1 Ruhender Katalysator

Katalysator in der ruhenden Form ist nur in der Reaktionsmischung vorhanden, wird durch die Startreaktion verbraucht und durch die Übertragungsreaktion gebildet.

$$\begin{aligned} \frac{dn_K}{dt} &= V_{RM}(r_T - r_S) = -k_S n_K n_M \frac{1}{V_{RM}} + k_T n_{P^*} n_{CoK} \frac{1}{V_{RM}} \\ \frac{dn_K}{dt} &= \frac{1}{V_{RM}} (k_T n_{P^*} n_{CoK} - k_S n_K n_M) \quad \text{mit} \quad n_K|_{t=0} = n_K^0 \quad \text{F 8-5} \end{aligned}$$

8.5.2 Aktive Ketten

Aktive Ketten liegen nur in der Reaktionsmischung vor, werden durch die Startreaktion gebildet und die Übertragungs- und Desaktivierungsreaktion verbraucht:

$$\frac{dn_{P^*}}{dt} = V_{RM}(r_S - r_T - r_D) = k_S n_K n_M \frac{1}{V_{RM}} - k_T n_{P^*} n_{CoK} \frac{1}{V_{RM}} - k_D n_{P^*}$$

$$\frac{dn_{P^*}}{dt} = \frac{1}{V_{RM}} (k_S n_K n_M - k_T n_{P^*} n_{CoK} - k_D n_{P^*} V_{RM}) \quad n_{P^*}|_{t=0} = n_{P^*}^0 = 0,0 \quad \mathbf{F\ 8-6}$$

8.5.3 Polymer

Da die Molmasse von Kettenlänge abhängig ist, bietet es sich an, beim Polymer anstelle der Molbilanz eine Massenbilanz auszuführen. Polymer wird durch die Aktivierungsreaktion und die Wachstumsreaktion gebildet:

$$\frac{dm_P}{dt} = M_M V_{RM} (r_S + r_W) = k_S n_K n_M \frac{M_M}{V_{RM}} + k_W n_{P^*} n_M \frac{M_M}{V_{RM}}$$

$$\frac{dm_P}{dt} = M_M \frac{n_M}{V_{RM}} (k_S n_K + k_W n_{P^*}) \quad m_P|_{t=0} = m_P^0 = 0,0 \quad \mathbf{F\ 8-7}$$

8.5.4 Momentane Aktivität

Die momentane Aktivität ergibt sich aus der Polymer-Bildungsgeschwindigkeit, bezogen auf die eingesetzte Katalysatormenge:

$$A = \frac{dm_P}{dt} * \frac{3600 * s * kg}{1000 * h * g} * \frac{1}{n_K^0} \quad \text{mit der Einheit} \quad \frac{kg_{BR}}{mol_{NdV} * h}$$

8.5.5 Monomer

Beim Monomer muss neben dem Verbrauch durch Reaktion der Phasenübergang von 1,3-Butadien von der Gasphase- in die Reaktionsmischung und umgekehrt berücksichtigt werden.

Kondensatfilme am Kondensator bzw. der Reaktorwand werden vernachlässigt, da aufgrund der geringen Viskosität von 1,3-Butadien Filmdicken im μm -Bereich resultieren und somit die in den Kondensatfilmen gebundene Stoffmenge um Größenordnungen kleiner, als die Menge an 1,3-Butadien in der Reaktionsmasse und der Gasphase ist. Monomer wird in der Aktivierungsreaktion und der Wachstumsreaktion verbraucht.

$$\frac{dn_{RM,M}}{dt} = V_M (-r_S - r_W) - \frac{dn_{V,M}}{dt} = -k_S n_K n_{RM,M} \frac{1}{V_{RM}} - k_W n_{P^*} n_{RM,M} \frac{1}{V_{RM}} - \frac{dn_{V,M}}{dt}$$

$$\frac{dn_{RM,M}}{dt} = -\frac{n_{RM,M}}{V_{RM}} (k_S n_K + k_W n_{P^*}) - \frac{dn_{V,M}}{dt} \quad n_{RM,M} \Big|_{t=0} = n_{RM,M}^0 \quad \mathbf{F\ 8-8}$$

Die Stoffmenge an Monomer in der Gasphase ergibt sich aus dem Gasvolumen und der Dampfdichte:

$$\frac{dn_{V,M}}{dt} = \frac{d}{dt} \left(V_V \frac{\rho_{V,M}}{M_M} \right) = -\frac{d}{dt} \left(V_{RM} \frac{\rho_{V,M}}{M_M} \right) \quad n_{V,M} \Big|_{t=0} = n_{V,M}^0 \quad \mathbf{F\ 8-9}$$

Die Dampfdichte wird aus Druck und Temperatur mit den Korrelationen aus dem Anhang, Kapitel 11.1 berechnet.

Der Druck ergibt sich über die in Kapitel 3.5, Gleichung 2-18, dargestellten Phasengleichgewichtsbeziehungen aus dem Volumenbruch des Monomeren (Berechnung über Gleichung 2-16) in der Reaktionsmasse.

Bei wenig gefüllten Reaktoren oder bei zunehmender Monomerverarmung in der Reaktionsmasse, kann die Gasphase relevante Anteile des Monomers beinhalten. Für geringe Umsätze fällt dies wenig ins Gewicht, s. Abb. 8-1:

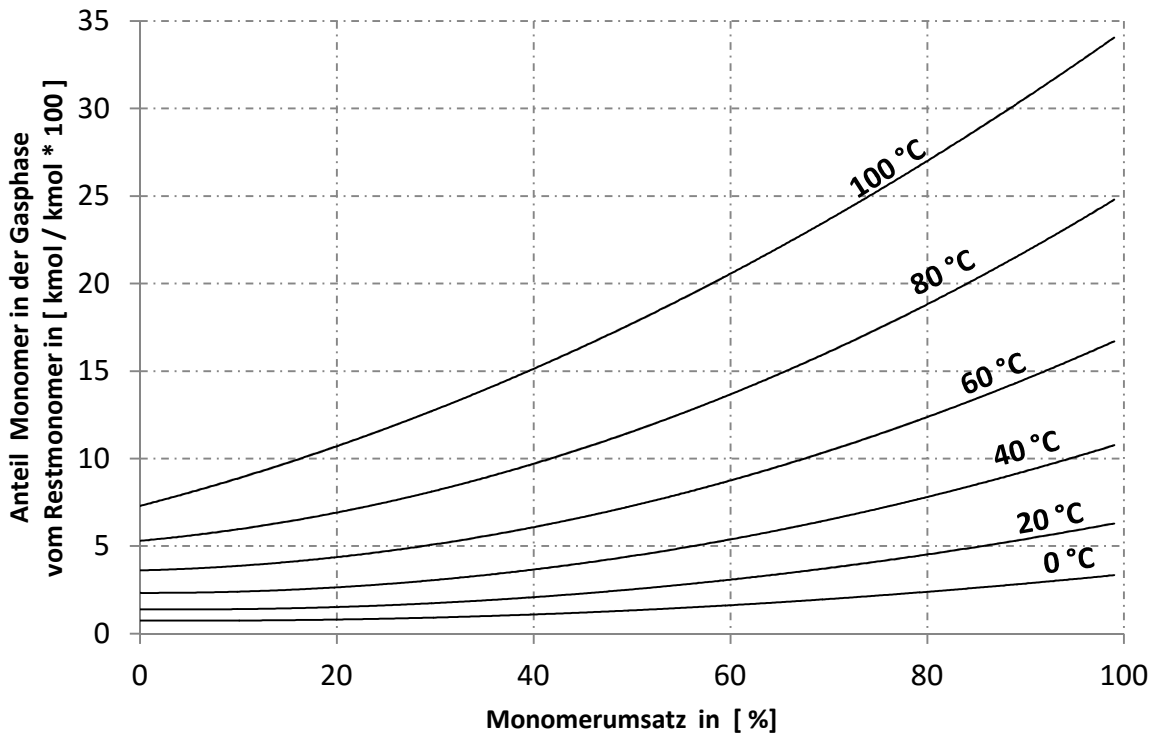


Abb. 8-1 Beispielrechnung für den Anteil des 1,3-Butadien vom Rest-1,3-Butadien in der Gasphase, in Abhängigkeit vom Umsatz für verschiedene Reaktortemperaturen, angenommenes Reaktorvolumen $14,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$, angenommener Monomereinsatz $0,745 \cdot 10^{-3} \text{ kmol}$

8.5.6 Cokatalysator

Cokatalysator wird in der Transferreaktion verbraucht, er befindet sich nur in der Reaktionsmasse.

$$\frac{dn_{CoK}}{dt} = -V_{RM} * r_T = -k_T n_P * n_{CoK} \frac{1}{V_{RM}} \quad n_{CoK}|_{t=0} = n_{CoK}^0 \quad \text{F 8-10}$$

8.5.7 Volumen der Reaktionsmasse

Das Volumen der Reaktionsmasse setzt sich im Wesentlichen aus dem Partialvolumen von Monomer und Polymer zusammen. Alle anderen Komponenten sind in so geringen Konzentrationen vorhanden, dass ihre Partialvolumen nicht berücksichtigt werden. Für den diskontinuierlich betriebenen Reaktor, bei dem kein Monomer nachgeführt und kein Polymer

entnommen wird, lässt sich die Bilanz für das Reaktionsvolumen vereinfacht, wie folgt aufstellen.

$$\frac{dV_{RM}}{dt} = -\frac{dm_P}{dt} \frac{1}{\rho_P} + \frac{dn_{RM,M}}{dt} \frac{M_M}{\rho_M} \quad V_{RM}|_{t=0} = V_{RM}^0 \quad \text{F 8-11}$$

$$\frac{dV_V}{dt} = -\frac{dV_{RM}}{dt} \quad V_V|_{t=0} = V_V^0 \quad \text{F 8-12}$$

Das Gesamtvolumen des Reaktors, also die Summe von Volumen der Reaktionsmasse und Gasvolumen ist konstant:

$$V_R = V_{RM} + V_V = \text{const.}$$

8.6 Temperaturverlauf

Die Temperaturen in dem Multireaktorsystem werden während der Polymerisation jede Sekunde aufgezeichnet. Für die Parameteranpassung werden benötigte Zwischenwerte der Reaktortemperaturen linear, mit vorwärts gerichtetem Differenzenquotient interpoliert. In Abb. 8-2 ist als Beispiel ein Ausschnitt der Abb. 7-14 vergrößert dargestellt. Zu sehen sind die Messwerte, die jede Sekunde aufgezeichnet wurden und die in der Parameteranpassung als Stützstellen für die lineare Interpolation der Temperatur dienen.

Aufgrund der im Vergleich zur Prozesskinetik relativ hohen Messfrequenz, sind aufwendigere Interpolationen, beispielsweise durch quadratische Interpolation, nicht erforderlich.

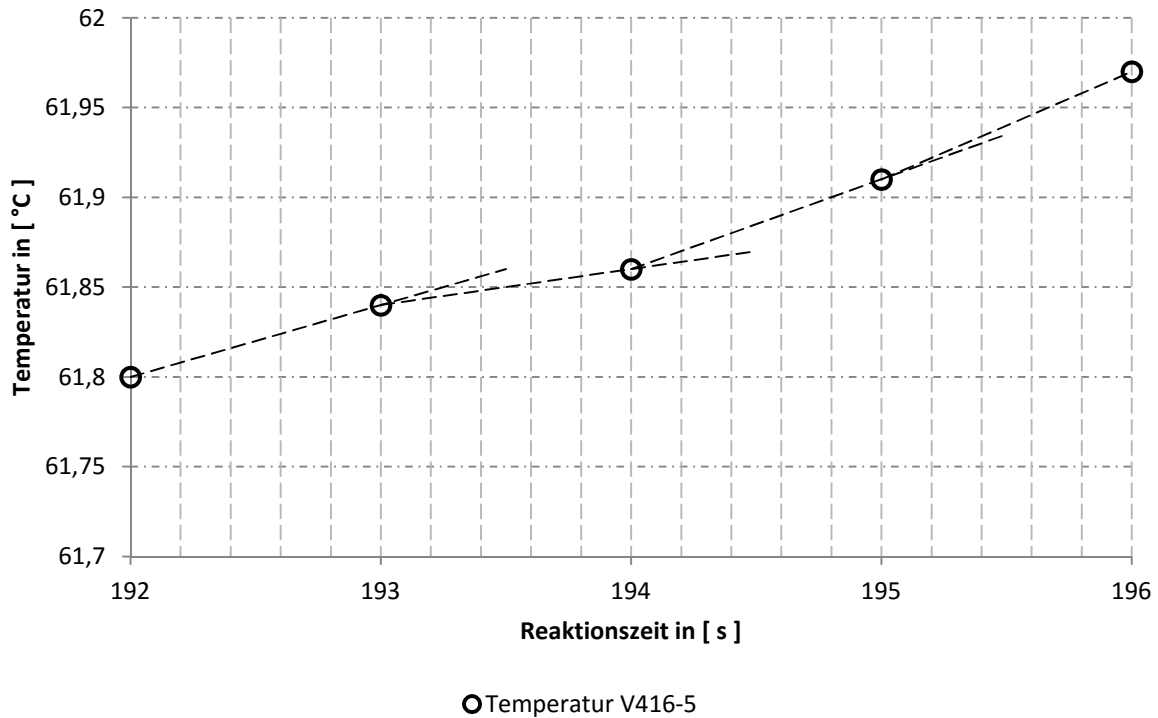


Abb. 8-2 Multireaktorsystem, Versuch V416-C5, vergrößerter Ausschnitt mit Stützstellen im Temperaturverlauf und der linearen Interpolation mit Korrektur nach jeder Messstelle

8.7 Molmassenberechnung

Die Beschreibung der Molmassenverteilungen des akkumulierten Polymers, erfolgt über die in Abschnitt 3.6.4 vorgestellte Momentenmethode.

Aus der Zeitableitung der Definitionsgleichung der Momente und den in Abschnitt 9.3 abgeleiteten Reaktionsschemata, ergeben sich die folgenden Differentialgleichungen für das nullte, erste und zweite Moment der lebenden und toten Ketten im System:

$$Q_k(t) = \sum_{i=1}^{\infty} i^k n(i,t)$$

$$Q_0(t) = \sum_{i=1}^{\infty} i^0 n(i,t) = \sum_{i=1}^{\infty} n(i,t)$$

$$Q_1(t) = \sum_{i=1}^{\infty} i^1 n(i,t) = \sum_{i=1}^{\infty} i^* n(i,t)$$

$$Q_2(t) = \sum_{i=1}^{\infty} i^2 n(i,t)$$

Aus den Bilanzen des Monomeren in der kontinuierlichen Phase, ergeben sich folgende Gleichungen zur Beschreibung des nullten, ersten und zweiten Moments der aktiven Ketten:

$$\frac{dQ_0(t)}{dt} = +k_S n_K n_M \frac{1}{V_{RM}} - \left(k_T \frac{n_{CoK}}{V_{RM}} + k_D \right) Q_0 \quad \text{F 8-13}$$

mit $Q_0(t)|_{t=0} = 0,0$

$$\frac{dQ_1(t)}{dt} = +k_S n_K n_M \frac{1}{V_{RM}} + k_W \frac{n_M}{V_{RM}} Q_0 - \left(k_T \frac{n_{CoK}}{V_{RM}} + k_D \right) Q_1 \quad \text{F 8-14}$$

mit $Q_1(t)|_{t=0} = 0,0$

$$\frac{dQ_2(t)}{dt} = +k_S n_K n_M \frac{1}{V_{RM}} + k_W \frac{n_M}{V_{RM}} (2Q_1 + Q_0) - \left(k_T \frac{n_{CoK}}{V_{RM}} + k_D \right) Q_2 \quad \text{F 8-15}$$

mit $Q_2(t)|_{t=0} = 0,0$

$$\frac{d\mu_0(t)}{dt} = \left(k_T \frac{n_{CoK}}{V_{RM}} + k_D \right) Q_0 \quad \text{mit } \mu_0(t)|_{t=0} = 0,0 \quad \text{F 8-16}$$

$$\frac{d\mu_1(t)}{dt} = \left(k_T \frac{n_{CoK}}{V_{RM}} + k_D \right) Q_1 \quad \text{mit } \mu_1(t)|_{t=0} = 0,0 \quad \text{F 8-17}$$

$$\frac{d\mu_2(t)}{dt} = \left(k_T \frac{n_{CoK}}{V_{RM}} + k_D \right) Q_2 \quad \text{mit } \mu_2(t)|_{t=0} = 0,0 \quad \text{F 8-18}$$

Die Zahlen und Gewichtsmittel der Molmassenverteilung des im Reaktor akkumulierten Polymers lassen sich zu jedem Zeitpunkt wie folgt aus den Momenten berechnen:

$$P_n = \frac{\mu_1}{\mu_0}$$

$$P_w = \frac{\mu_2}{\mu_1}$$

$$D = \frac{P_w}{P_n} = \frac{\mu_2 \mu_0}{\mu_1 \mu_1}$$

8.8 Parameteranpassung

Das abgeleitete, reaktionstechnische Modell, ist in die Simulationsumgebung Matlab® implementiert worden, in der das resultierende Differentialgleichungssystem numerisch gelöst werden kann.

Für die Simulation wird eine Reihe von Stoffdaten von Butadien benötigt, die im Anhang angegeben sind.

Zur Bestimmung der nicht bekannten Parameter –dies sind die temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen und der Gehalt an aktivem Katalysator– wurde das Modell an die Ergebnisse der nichtisothermen Experimente in den Rührkesseln, in Summe 52 Versuche, angepasst. Die isothermen Versuche im Hochviskosreaktor sind nicht zur Parameteranpassung verwendet worden und können daher zur Modellvalidierung eingesetzt werden.

Die Anpassung erfolgte durch einen gradientenbasierten Algorithmus zur Minimierung der Fehlerquadratsumme der berechneten und gemessenen Umsätze sowie berechneten und gemessenen Zahlenmittel der Molmassenverteilungen. Für die Berechnung wurde der Verlauf der Temperaturen aus den Messwerten linear, mit Stützstellen im Abstand von jeweils einer Sekunde, interpoliert.

Eine Möglichkeit die Qualität der Anpassung zu prüfen, ist die Erstellung von Paritätsdiagrammen zwischen berechneten und experimentellen Werten.

In Abb. 8-1, ist ein Paritätsdiagramm, für den mit dem Modell berechneten Umsatz über die experimentellen Umsätze dargestellt, in Abb. 8-4, sind die berechneten Zahlenmittel über die gemessenen Zahlenmittel der Molmassenverteilung aufgetragen.

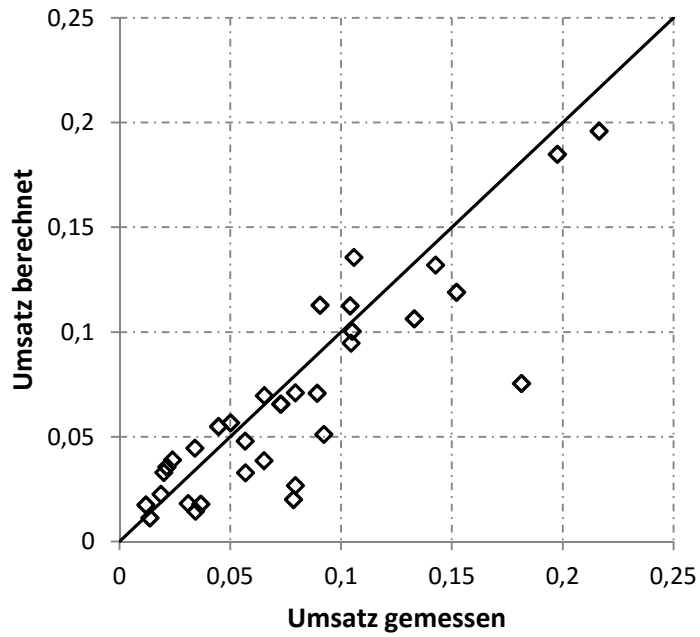


Abb. 8-3 Paritätsdiagramm der gemessenen, gegen die berechneten Umsätze aus den Versuchen im Multireaktorsystem

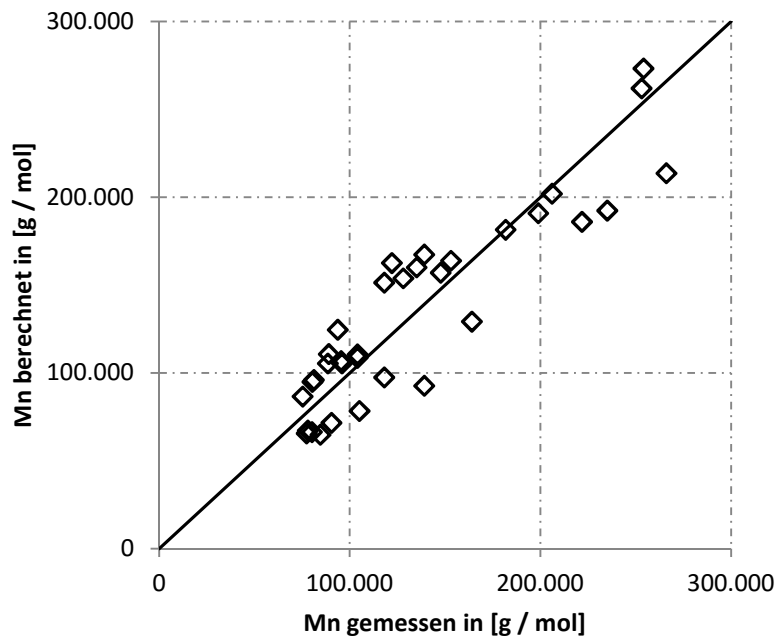


Abb. 8-4 Paritätsdiagramm der gemessenen und berechneten Zahlenmittel der Molmassenverteilungen aus den Versuchen im Multireaktorsystem

Es ist zu erkennen, dass mit dem aufgestellten Modell und den bestimmten Konstanten, die Messwerte der nichtisothermen Experimente im Multireaktorsystem im Rahmen der Meß- und Experimentiergenauigkeiten, sinnvoll wiedergegeben werden.

Die dargestellte Parameteranpassung liefert für die Modellparameter die folgenden Werte:

Tab. 8-1 Ergebnis der Anpassung der Konstanten für die Massepolymerisation mit einer aktiven Katalysatorspezies mit den unabhängigen positiven und negativen 5 % Konfidenzintervallen, Referenztemperatur 333,15 K

Reaktion	$k_X, (60\text{ °C})$		$E_{A,X}$	
Kettenstart	$28,9 \cdot 10^{-3}$	l / mol / s	109	kJ / mol
Kettenwachstum	110,4	l / mol / s	28,2	kJ / mol
Kettenübertragung auf den Cokatalysator	83,2	l / mol / s	65,3	kJ / mol
Abbruch/Desaktivierung	$1,0 \cdot 10^{-8}$	1 / s	0,49	kJ / mol
Anteil aktiver Katalysator in der Katalysatorlösung	0,103	-		

Der sehr niedrige Zahlenwert von $1,0 \cdot 10^{-8}$ 1/s für die Geschwindigkeitskonstante der Desaktivierung, dies entspricht einer Halbwertszeit von über 2 Jahren, zeigt –in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden– auf, dass die Desaktivierung des Katalysators im technisch relevanten Verweilzeitbereich praktisch keine Rolle spielt.

Der Kettenstart hat eine deutlich niedrigere Reaktionskonstante als die Kettenwachstums- oder Kettenübertragungsreaktion, aber eine extrem hohe Aktivierungsenergie. Das deckt sich mit der Beobachtung, dass das Anlaufen der Reaktion bei 50 °C im Bereich von rund 60 Sekunden liegt und bei 70 °C kaum mehr feststellbar ist.

Die Aktivierungsenergie der Transferreaktion ist mit rund 65 kJ / mol deutlich höher, als die der Kettenwachstumsreaktion. Dies passt wiederum zu den sinkenden Molmassen mit steigender Temperatur.

Die bestimmten kinetischen Parameter liegen in ähnlichen Größenordnungen vor, wie in der Literatur beschrieben. So sind die Aktivierungsenergien für Kettenstart und Kettewachstum vergleichbar, zu den von Bartke [37] bestimmten Werten.

8.9 Validierung – Vergleich Gewichtsmittel Molmassenverteilung

Um das entwickelte Modell hinsichtlich der Beschreibung der Molmassenverteilung zu prüfen, können die berechneten und gemessenen Gewichtsmittel der Molmassenverteilung –die nicht in die Parameteranpassung mit eingeflossen sind– verglichen werden, Abb. 8-5, zeigt das entsprechende Paritätsdiagramm.

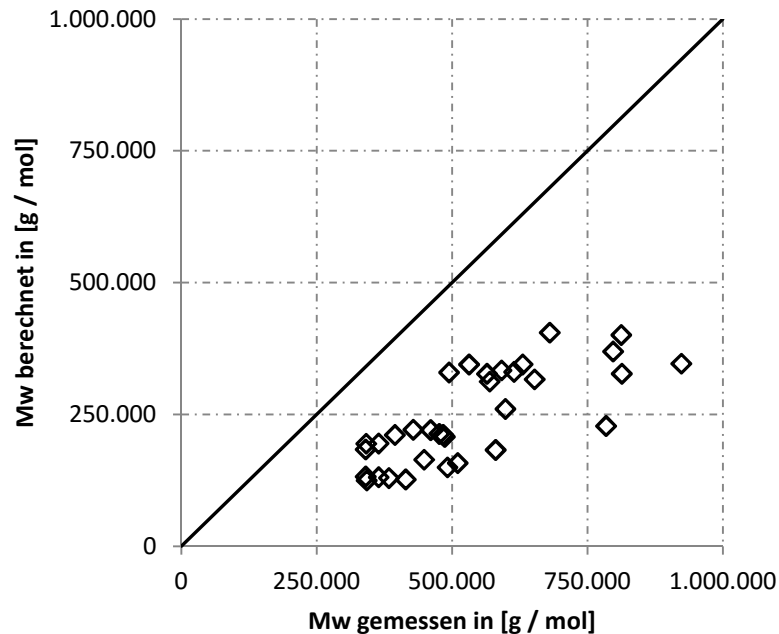


Abb. 8-5 Paritätsdiagramm der gemessenen und berechneten Gewichtsmittel der Molmassenverteilung aus den Versuchen im Multireaktorsystem

Es ist zu erkennen, dass die berechneten Gewichtsmittel der Verteilungen deutlich zu gering sind. Dies ist ein Indikator für weitere aktive Spezies. Aus der Literatur ist bekannt, dass Neodym-Katalysatoren in der Regel über mehrere unterschiedliche aktive Spezies verfügen [106]. Für eine bessere Darstellung von Zahlen- und Gewichtsmittel wird der Übergang zu einem Mehrzentrenmodell erforderlich, welches dann allerdings über eine deutlich erhöhte Parameteranzahl verfügen würde und nicht Gegenstand dieser Arbeit ist.

8.10 Validierung – Vergleich mit isothermer Polymerisation im Hochviskosreaktor.

Aus den nichtisothermen Versuchen im Multireaktorsystem, wurden die temperaturabhängigen, kinetischen Konstanten für die Polymerisation in Masse, mit dem Neodymium-Katalysator bestimmt.

Das kinetische Modell der Reaktion ist ebenso für die Polymerisation im Hochviskosreaktor anwendbar, wenn die entsprechenden Reaktorparameter, wie Volumen, etc. angepasst werden.

In Abb. 8-6, ist das mit dem Modell berechnete Umsatz-Zeit-Verhalten für verschiedene Temperaturen, zusammen mit den Messwerten der V400a bis c dargestellt.

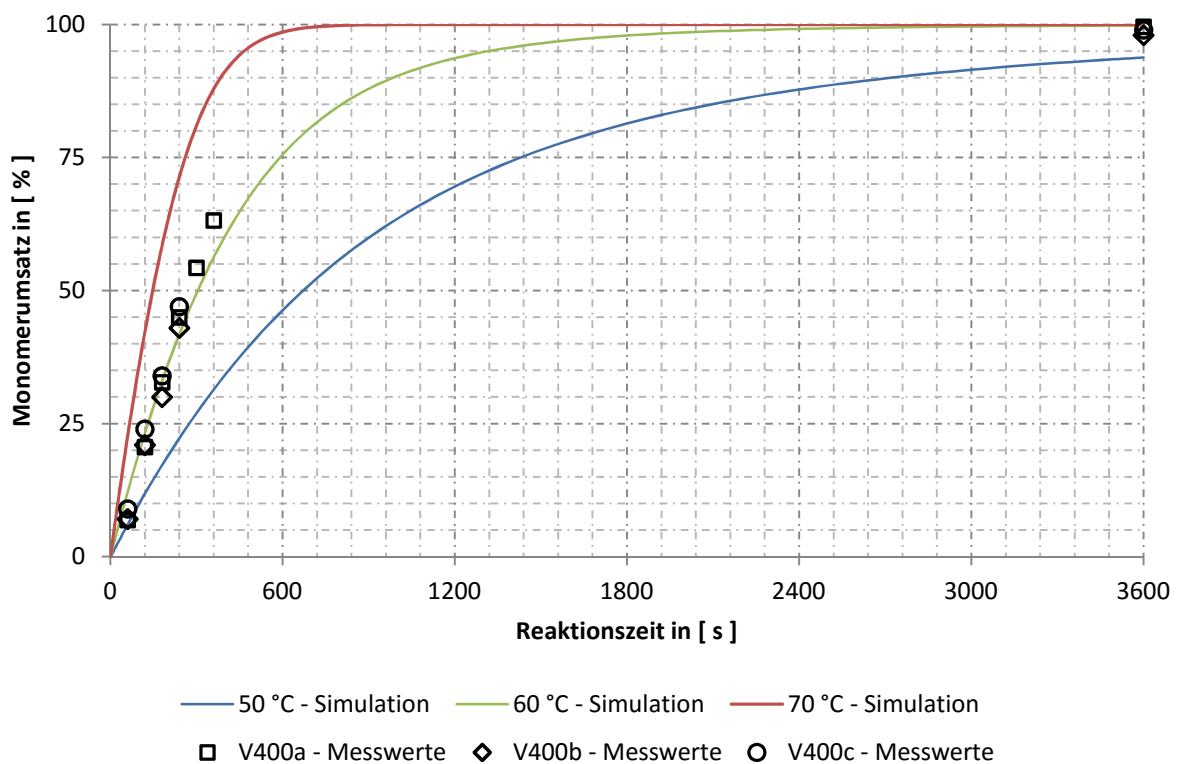


Abb. 8-6 Simulation des Umsatz-Zeitverlaufs isotherme Polymerisation bei 50, 60 und 70 °C im Hochviskosreaktor, mit den Umsatzergebnissen der Polymerisationen V400a bis c ($n_{Nd}/n_{DIBAH}=707$) bei 60 °C

Wie man erkennen kann, können die experimentellen Umsätze bei 60°C gut mit dem Modell vorausberechnet werden.

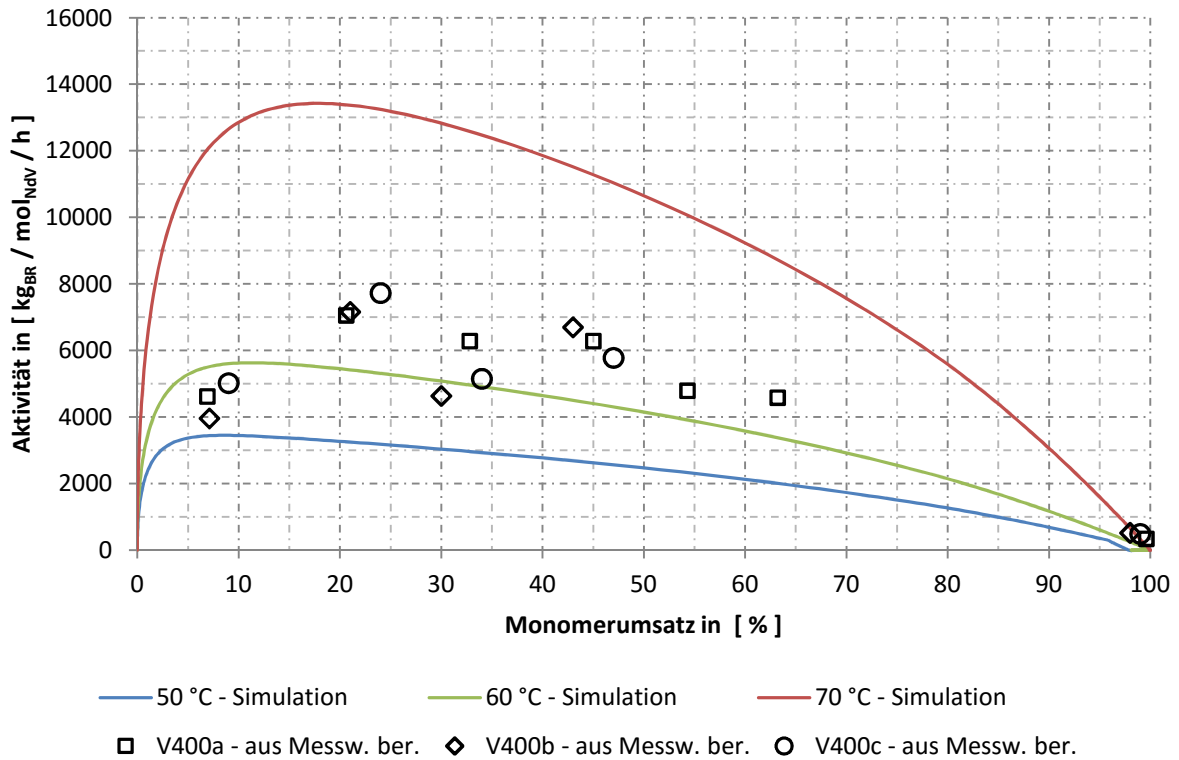


Abb. 8-7 Simulation des Aktivitätsverlaufs der isothermen Polymerisation bei 50, 60 und 70 °C im Hochviskosreaktor, mit den aus den Umsätzen berechneten Aktivitäten der Polymerisationen V400a bis c bei 60 °C

In Abb. 8-7 sind die berechneten Polymerisationsaktivitäten für verschiedene Temperaturen dargestellt. Auffällig sind die hohen Polymerisationsaktivitäten zu Beginn der Reaktion von 4000 $\text{kg}_{\text{BR}}/(\text{mol}_{\text{Nd}}\cdot\text{h})$ bei 50°C bzw. 15.000 $\text{kg}_{\text{BR}}/(\text{mol}_{\text{Nd}}\cdot\text{h})$ bei 70°C, die auf die hohe Monomerkonzentration bei der Polymerisation in Masse zurückzuführen ist. Mit zunehmendem Umsatz und daher abnehmender Monomerkonzentration, nimmt die Polymerisationsaktivität ab.

Aus der Lösungspolymerisation mit dem verwendeten Neodym-Katalysator sind Aktivitäten im Bereich von 800 bis 8000 $\text{kg}_{\text{BR}}/(\text{mol}_{\text{Nd}}\cdot\text{h})$ bei 50 bis 105 °C für den Generation 1 Katalysator gemessen worden. Die Literaturangaben sind häufig nicht sehr präzise, so kann aus den Daten von Friebe [61] eine maximale Aktivität von 600 $\text{kg}_{\text{BR}}/(\text{mol}_{\text{Nd}}\cdot\text{h})$ bei 60°C abgeschätzt werden. Da sich die Aktivität proportional zur Monomerkonzentration verhält, sind für die Massepolymerisation substantiell höhere Aktivitäten, als für die Lösungspolymerisation zu erwarten.

Die Aktivitäten in der Gasphasenpolymerisation werden von Zöllner und Reichert [108] für ein ähnliches auf Neodym basierendes System, mit maximal $600 \text{ kg}_{\text{BR}}/(\text{mol}_{\text{Nd}}\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$ für die Temperaturen 40, 60 und 80 °C angegeben. Mit dem jeweiligen Dampfdruck des Butadiens bei den gegebenen Temperaturen multipliziert, ergeben sich entsprechende Aktivitäten von 2600 $\text{kg}_{\text{BR}}/(\text{mol}_{\text{Nd}}\cdot\text{h})$ für 40 °C, 4400 $\text{kg}_{\text{BR}}/(\text{mol}_{\text{Nd}}\cdot\text{h})$ für 60 °C und entsprechend 6950 $\text{kg}_{\text{BR}}/(\text{mol}_{\text{Nd}}\cdot\text{h})$ für 80°C. Diese Werte sind niedriger als die beobachteten Aktivitäten in Masse.

Die Abb. 8-8, zeigt die erzeugten Molmassen, aufgetragen gegen den Umsatz. Die Übereinstimmung der Simulation mit den Messdaten ist akzeptabel, wobei eine gewisse Streuung der experimentellen Ergebnisse auffällt.

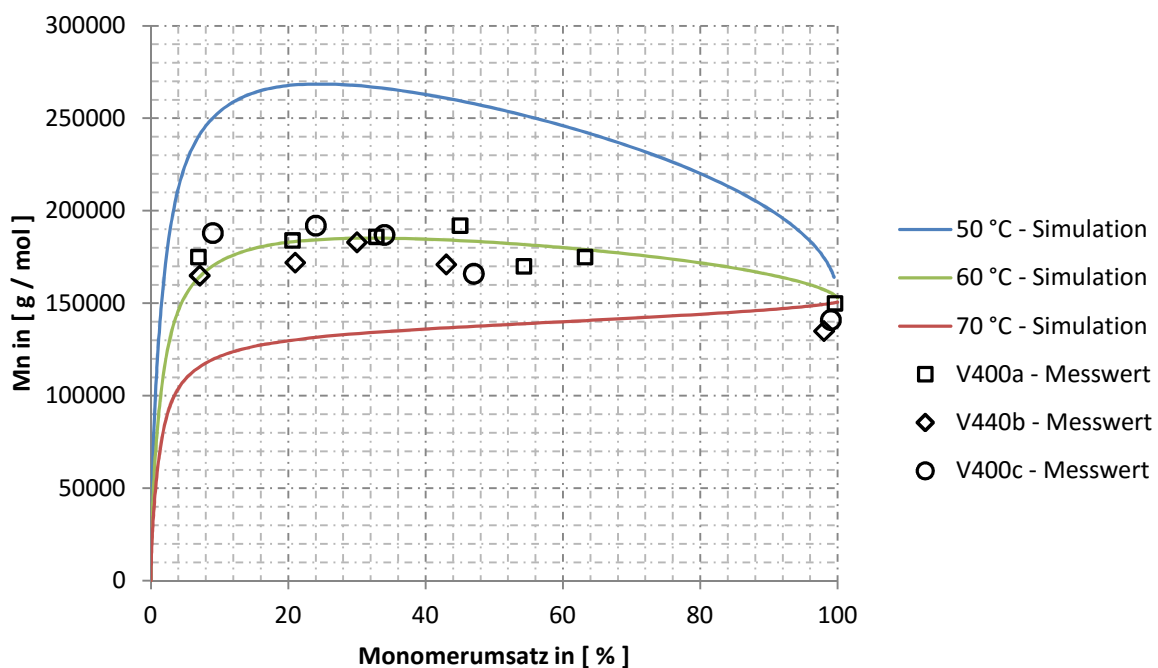


Abb. 8-8 Hochviskosreaktor – Simulation der Molmassen über dem Umsatz für 50, 60 und 70 °C, mit den Messwerten der Versuche V400a bis c bei 60 °C

Das entwickelte Modell kann den Einfluss von DIBAH auf die Polymerisation wiedergeben. In Abb. 8-8, sind das Umsatz-Zeit-Verhalten für isotherme Polymerisationen bei 60°C und verschiedene Butadien/DIBAH Verhältnisse angegeben, in Abb. 8-10, sind entsprechenden Zahlenmittel der Molmassenverteilung, zusammen mit experimentellen Messwerten dargestellt.

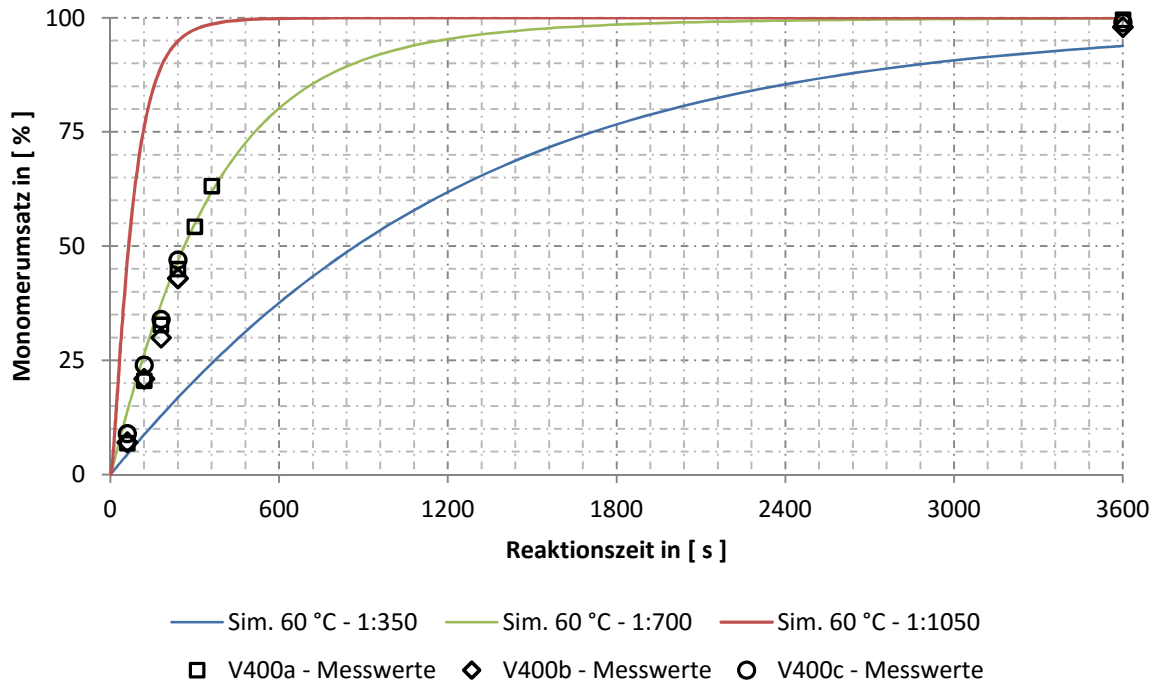


Abb. 8-9 Simulation des Umsatz-Zeitverlaufs der isothermen Polymerisation bei 60 °C im Hochviskosreaktor, bei Variation des Verhältnisses 1:350, 1:700, 1:1050 von 1,3-Butadien zu DIBAH zu Reaktionsbeginn, mit den Umsätzen der Polymerisationen V400a bis c bei 60 °C

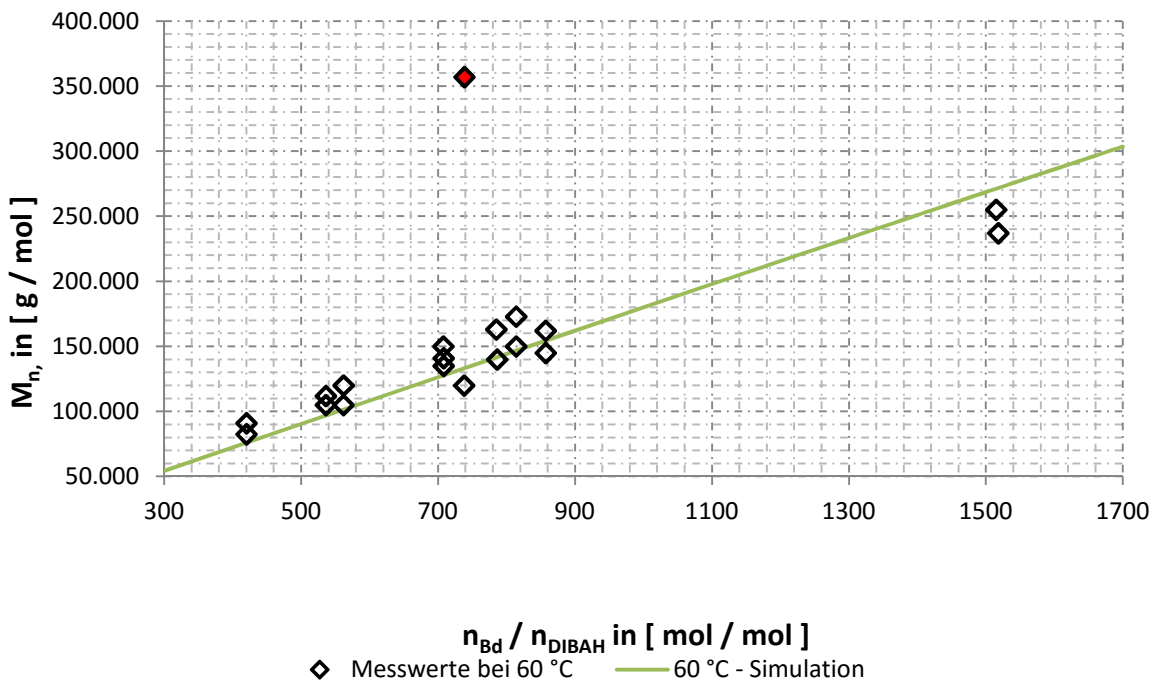


Abb. 8-10 Simulation der erhaltenen Molmassen im Hochviskosreaktor, bei Variation des Verhältnisses von 1,3-Butadien zu DIBAH zu Reaktionsbeginn, bei der isothermen Polymerisation bei 60 °C

8.11 Ausblick: kontinuierliche Massepolymerisation

Kommerzielle Produktionsanlagen für Synthesekautschuk arbeiten in der Regel kontinuierlich. Als ein weiterer wesentlicher Schritt für eine kommerzielle Nutzung der Massepolymerisation von Butadien, verbleibt daher die Übertragung des Verfahrens von satzweisen auf kontinuierlichen Betrieb.

Das entwickelte Modell für die Kinetik der Massepolymerisation mit dem Neodym-Katalysator kann hierbei weiter genutzt werden. So können durch Koppelung mit einem geeigneten, kontinuierlichen Reaktormodell sowohl die stationären Betriebspunkte als auch das Anfahrverhalten sowie die Reaktordynamik und -regelung untersucht werden.

Ein in jedem Fall wichtiger Punkt ist dabei die Untersuchung des realen Vermischungsverhaltens im Hochviskosreaktor, z.B. durch Messungen der Verweilzeitverteilung und Abbildung in strömungstechnischen Ersatzschaltungen. Aufgrund der hohen Viskositäten ist generell mit dem Auftreten von strömungstechnischen Nichtidealitäten, wie Segregation und u.U. auch Stofftransport- und Wärmetransportlimitierungen zu rechnen. Die Ausbildung von Temperatur- und Konzentrationsgradienten über die Reaktorlänge ist nicht unwahrscheinlich.

Eine weitere wichtige Frage der Verfahrensentwicklung ist die der Polymerisation nachgeschaltete Entgasung und Entmonomerisierung der Reaktionsmischung.

In Abb. 8-11, ist ein Entwurf für eine Miniplant-Anlage zur kontinuierlichen Massepolymerisation von Butadien dargestellt, mit der u.a. die o.a. Frage der realen Durchmischung im kontinuierlichen Verfahren und weitere Fragen der Verfahrens- und Produktentwicklung untersucht werden können.

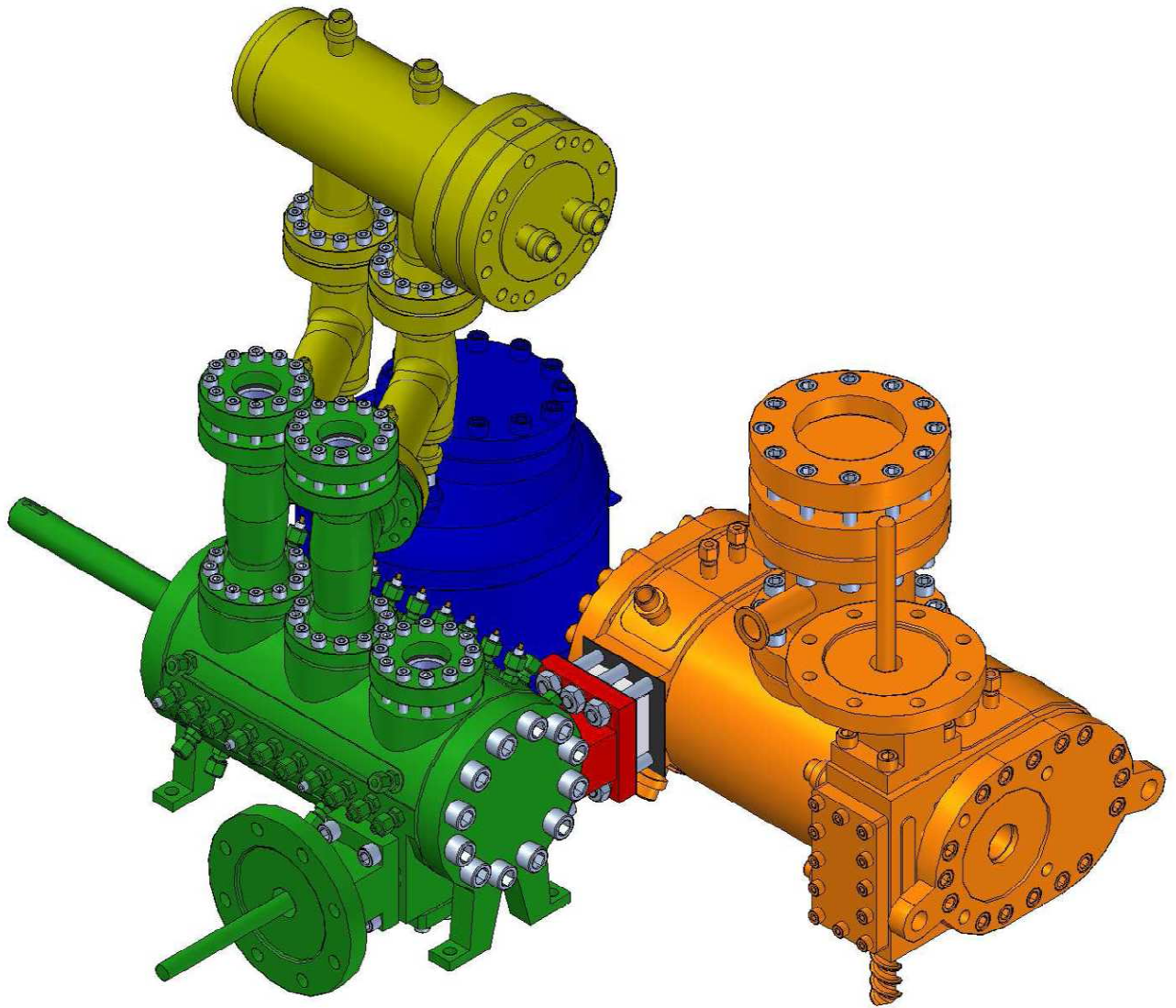


Abb. 8-11 3D-Entwurf kontinuierliche Miniplant 1-3 kg/h 1,3-Butadien Durchsatz

9 Zusammenfassung

Synthesekautschuk ist ein wichtiger polymerer Werkstoff, ein Hauptanwendungsgebiet von Synthesekautschuk sind Reifen und technische Gummiwaren. Synthesekautschuke mit kontrollierter Mikrostruktur werden heute in anionischen oder koordinativen Lösungspolymerisationen hergestellt, bei denen große Mengen an organischen Lösungsmitteln im Kreis gefahren werden sowie energie- und kostenintensiv abgetrennt und getrocknet werden müssen.

Im Rahmen dieser Arbeit, sind verfahrenstechnische Grundlagen für die Massepolymerisation von Butadien als energieeffiziente und umweltfreundliche, lösungsmittelfreie Alternative für die Herstellung von Synthesekautschuk untersucht worden.

So sind zwei Laborreaktorsysteme für die Massepolymerisation entwickelt worden. Zum einem eine Multireaktorsystem, bestehend aus fünf gerührten Autoklaven mit 120 ml Volumen zum Katalysatorscreening und zum anderen ein diskontinuierlich betriebener, druckfester und technisch dichter Hochviskos-Knetreaktor mit einem Arbeitsvolumen von 1 Liter.

In dem Multireaktorsystem, sind basierend auf einer Literaturrecherche zunächst drei unterschiedliche Katalysatorsysteme für die Massepolymerisation von Butadien untersucht worden, aus denen ein Katalysatorsystem für die weiteren Untersuchungen ausgewählt wurde. Wesentliche Auswahlkriterien waren die erhaltene Mikrostruktur des Polymeren, die Regelbarkeit der Molmassen und die Katalysatoraktivität. Basierend auf den Screening-Experimenten, wurde ein kommerziell verfügbarer Neodym-Katalysator für die weiteren Arbeiten ausgewählt.

Mit dem ausgewählten Katalysator, sind dann detaillierte Untersuchungen zur Massepolymerisation von Butadien durchgeführt worden.

Speziell im Hochviskosreaktor lässt sich die Massepolymerisation mit Hilfe von Siedekühlung isotherm und sehr kontrolliert durchführen. Die Mikrostruktur der Polymeren wird dabei wesentlich vom Katalysator bestimmt und entspricht der Mikrostruktur von Polybutadienen aus der Lösungspolymerisation mit dem entsprechenden Katalysator. Es wurden keine Gelanteile im Polymeren gefunden. Die Molmassen lassen sich durch die Zugabe von Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH), dass nicht nur als Cokatalysator, sondern auch als Kettenregler fungiert, effektiv steuern.

Im Gegensatz zu vielen Literaturangaben wurden kein per se quasi-lebendes Polymerisationsverhalten, sondern nahezu konstante Molmassen mit dem Umsatz beobachtet. Dieses Verhalten konnte durch detailliertere Untersuchungen auf einen Überschuss von DIBAH zurückgeführt werden. Sobald DIBAH vollständig verbraucht ist, wechselt der Katalysator auf das aus der Literatur bekannte quasi-lebende Verhalten.

Zur Beschreibung der Reaktionskinetik wurde ein reaktionstechnisches Modell für die Massepolymerisation mit dem Neodym-Katalysator entwickelt.

Das Modell besteht aus Aktivierung, Kettenwachstum, Kettenübertragung auf DIBAH und Desaktivierungsreaktion. Die Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen, wurden durch Parameteranpassung an die experimentellen Ergebnisse, bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstante für Wachstum, liegt in der für Wachstumsreaktionen üblichen Größenordnung. Die Geschwindigkeitskonstante für Desaktivierung ist sehr klein und zeigt auf, dass für technische Verweilzeiten Katalysatordeaktivierung praktisch keine Rolle spielt.

Mit dem entwickelten single-site Modell können entweder Zahlenmittel M_n oder Gewichtsmittel M_w der Molmassenverteilung, nicht aber die Verteilungsbreite korrekt wiedergegeben werden. Für eine korrekte Beschreibung der Verteilungsbreite der Molmassenverteilung ist der Übergang zu einem Mehrzentrenmodell erforderlich, was allerdings auch eine deutlich erhöhte Parameterzahl bedingt.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass mit dem entwickelten druckfesten und technisch-dichten, diskontinuierlichen Hochviskosreaktor die Massepolymerisation von Butadien kontrolliert, bis zu hohen Umsätzen durchgeführt werden kann. In den erzeugten Polybutadienen, wurden bei korrekter Fahrweise keine Gelanteile gefunden, die Mikrostruktur entspricht den Produkten aus der Lösungspolymerisation, die Molmassen lassen sich regeln, die Katalysatoraktivitäten und Raum-Zeit-Ausbeuten sind hoch. Ebenso ist das Verfahren nicht auf den Einsatz des Neodym basierten Systems begrenzt.

Diese Arbeit ist Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie geförderten Vorhabens „Energie- und Materialeffizienz durch Prozessintensivierung bei der Herstellung von Synthesekautschuk“, Förderkennzeichen 03ET1104A entstanden.

10 Anhang

10.1 Stoffdaten 1,3- Butadien

Tab. 10-1 kalorische und kritische Daten für 1,3-Butadien [36]

	Einheit	Wert
Summenformel	-	C ₄ H ₆
Molare Masse	g / mol	54,09
Schmelztemperatur	°C	-108,9
Schmelzenthalpie	kJ / kg	147,6
Siedetemperatur bei 101,325 kPa	°C	-4,4
Verdampfungsenthalpie bei 101,325 kPa	kJ / kg	415
kritische Temperatur	K	425,1
kritischer Druck	bar	42,8
kritische Dichte	kg / m ³	245
azentropischer Faktor	-	0,189

10.1.1 Flüssigdichte für 1,3 Butadien

Für die Flüssigdichte von 1,3 Butadien findet sich in [36] die folgende Korrelationsgleichung:

$$\frac{\rho_{Bd}^L}{\text{kg} / \text{m}^3} = \frac{A}{B \left(1 + \left(1 - \frac{T_{Bd}^L}{C} \right)^D \right)} \quad \text{F 10-1}$$

Die Formel gilt für den Bereich von -50 °C bis 150 °C, mit den Parametern A = 0,6537186; B = 0,02722; C = 442,732 und D = 0,09331.

10.1.2 Dampfdruck für 1,3 Butadien

Für den Sättigungsdampfdruck von 1,3 Butadien ist in [36] die folgende Gleichung angegeben:

$$p_{s,Bd} = p_{c,Bd} * \exp \left\{ \frac{T_{c,Bd}}{T_{Bd}} \left[A \left(1 - \frac{T_{Bd}}{T_{c,Bd}} \right) + B \left(1 - \frac{T_{Bd}}{T_{c,Bd}} \right)^{1,5} + \dots \right. \right. \\ \left. \left. \dots C \left(1 - \frac{T_{Bd}}{T_{c,Bd}} \right)^3 + D \left(1 - \frac{T_{Bd}}{T_{c,Bd}} \right)^6 \right] \right\} \quad \text{F 10-2}$$

Mit den Parametern A = -6,81964; B = 1,09352; C = -1,82595 und D = -3,66096; die kritische Temperatur $T_{c,Bd}$ und der kritische Druck $p_{c,Bd}$ für 1,3-Butadien.

10.1.3 Dampfdichte für 1,3 Butadien

Die Dichte von gasförmigem Butadien kann über verschiedene Ansätze berechnet werden. Die erste Möglichkeit, ist die Nutzung der idealen Gasgleichung in der folgenden Form:

$$\frac{\rho_{Bd}^L}{kg / m^3} = \frac{p_{Bd} * M_{Bd}}{R * T_{Bd}} \quad \text{F 10-3}$$

Die zweite Variante, ist die Lösung einer kubischen Zustandsgleichung. Eine Variante ist die iterative Lösung der Soave-Redlich-Kwong Gleichung.

$$p_{Bd} = \frac{R * T_{Bd}}{\tilde{v} - b} - \frac{a(T_{Bd})}{\tilde{v} * (\tilde{v} + b)} \quad \text{F 10-4}$$

Mit den Parametern.

$$a(T_{Bd}) = 0,42742 * \left[1 + \left(\frac{0,48 + 1,574 * \omega_{Bd} \dots}{-0,176 * \omega_{Bd}^2} \right) * \left(1 - \sqrt{\frac{T_{Bd}}{T_{c,Bd}}} \right) \right]^2 * \frac{R^2 * T_{c,Bd}^2}{p_{c,Bd}} \quad \text{F 10-5}$$

$$b = 0,08664 \frac{T_{c,Bd}}{p_{c,Bd}} \quad \text{F 10-6}$$

Die Gleichungen F2-6 bis F2-8 werden zweckmäßig iterativ gelöst. Die Ergebnisse der Berechnung mit der Idealgasgleichung und der Lösung der Soaver-Redlich-Kwong-Gleichung sind im folgenden Diagramm mit Werten aus [36] vergleichend dargestellt:

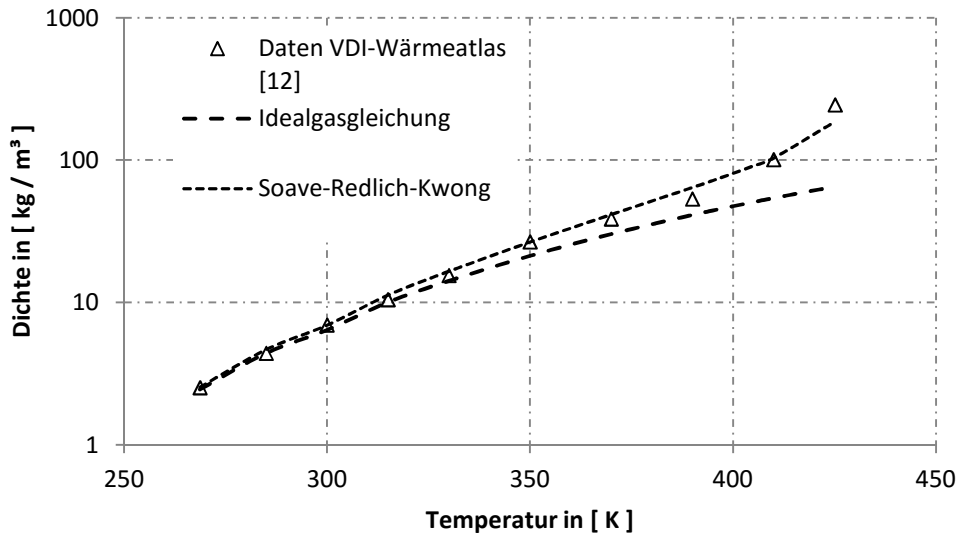


Abb. 10-1 Dichte 1,3-Butadien gasförmig bei Sattdampfbedingung, vergleichende Lösung der idealen Gasgleichung und Soave-Redlich-Kwong

Es ist deutlich, dass die Abweichungen der idealen Gasgleichung bei zunehmender Temperatur größer werden, während die Soave-Redlich-Kwong-Gleichung die realen Werte besser wiedergeben kann.

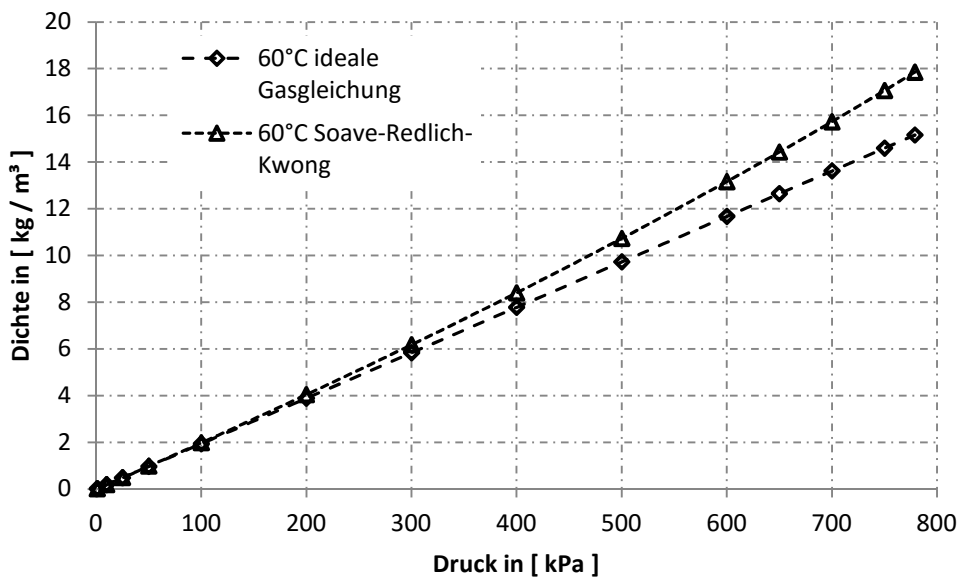


Abb. 10-2 Berechnung Dichte 1,3-Butadiendampf überhitzt für verschieden Drücke

Erfolgen Berechnungen bei hohen Umsätzen und daraus resultierenden, niedrigen Drücken, kann in guten Näherung mit der idealen Gasgleichung gerechnet werden.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1	Anteil der Produktionsrate synthetischer Kautschuk, Quelle [5]	13
Abb. 1-2	1,3-Butadien (links) und 1,2-Butadien (rechts)	15
Abb. 1-3	trans-Form (links) und cis-Form (rechts) des 1,3-Butadien	15
Abb. 1-4	Verknüpfungsvarianten im Polybutadien	15
Abb. 1-5	syndiotaktische (links), isotaktische (mittel) und ataktische (rechts) Anordnung der Vinylgruppen	16
Abb. 2-1	Schematischer Aufbau eines Verfahrens zur Synthese von E-SBR, erstellt aus Angaben in Patenten [15] den Darstellungen in [16] und dem realisierten Verfahren zur Emulsionspolymerisation am Fraunhofer Pilotanlagenzentrum	19
Abb. 2-2	Prinzipieller Aufbau einer Lösungspolymerisationsanlage für anionische sowie koordinative Polymerisation, Anlagen zur Polymerisation von SBR benötigen zusätzliche Stufen zur Styrol Rückgewinnung und Dosierung	21
Abb. 2-3	Entwurf einer Anlage zur kontinuierlichen anionischen und koordinativen Massepolymerisation von Dienen.....	26
Abb. 4-1	5 diskontinuierlich arbeitende Rührkessel, je ca. 120 ml Reaktionsvolumen	35
Abb. 4-2	3 Liter Rührkesselreaktor zur satzweisen Polymerisation.....	37
Abb. 4-3	3D-Darstellung des Hochviskosreaktors	40
Abb. 4-4	Ausgewählte Bauteile des Hochviskosreaktors: Kondensator, Innenrohr Dom, Flansche ..	41
Abb. 4-5	Fließschema des Hochviskosreaktors zur Massepolymerisation von 1,3-Butadien.....	42
Abb. 4-6	diskontinuierlich arbeitender Hochviskosreaktor mit peripheren Systemen	43
Abb. 6-1	Exemplarisch GPC Molmassenverteilung eines im Hochviskosreaktor mit Neodym-Katalysator polymerisiertem Polybutadien.....	53
Abb. 6-2	¹ H-NMR Spektrum des Versuchs V404 mit einem Anteil von 1,2-Verknüpfungen von ~1 % ⁵⁴	
Abb. 6-3	¹³ C-NMR Spektrum des Versuchs V404, mit Vergrößerung des Ausschnitts 25-35 ppm ..	55
Abb. 6-4	DSC-Thermogramm der Heiz- und Kühlkurve der Polymerprobe des Versuchs V404, Glasübergangstemperatur -100 °C, Schmelztemperatur 0 °C.....	57
Abb. 6-5	Mooney Viskosimeter mit Probe vor der Messung (links), gemessene Polybutadienprobe (rechts)	58
Abb. 6-6	Messkurve einer high-cis-Polybutadienprobe mit einem Mooney-Wert ML (1+4 / 100 °C) von 64, gemessen nach DIN 53523	59
Abb. 7-1	Molmassenverteilungen von Polybutadienproben, erzeugt mit dem Titan-basierten Metallocen-Katalysatorsystem bei verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen	61
Abb. 7-2	Zahlenmittel der Polybutadiene aus der Lösungspolymerisation bei konstantem Neodym-Butadienverhältnis, gegen die Variation des Cokatalysatorgehalts in Cyclohexan.....	63
Abb. 7-3	Hochviskosreaktor, typischer Verlauf der Temperaturen in der Reaktionsmasse (rot), im Kondensator (blau) und der Druckverlauf (grün), während der Massepolymerisation von 1,3-Butadien.....	68
Abb. 7-4	Hochviskosreaktor, Versuch V400a – Umsatzverlauf über die Reaktionszeit, (Probenahmen nach der 6. Minute sind wegen hohen Viskosität nicht mehr möglich).....	69

Abb. 7-5	Hochviskosreaktor, Versuch V400a, Auftragung Zahlen- und Gewichtsmittel der Verteilungen der Polymerproben über die Reaktionszeit	70
Abb. 7-6	Hochviskosreaktor, Versuch V400a, Auftragung der Zahlen- und Gewichtsmittel der Polymerproben des Versuchs, gegen den Umsatz zum Zeitpunkt der Probenahme.....	70
Abb. 7-7	Hochviskosreaktor, Versuche 400a bis 425b, Auftragung der erhaltenen Zahlenmittel der Molmassenverteilung über den Quotienten aus DIBAH zu Neodym zu Reaktionsbeginn .	71
Abb. 7-8	Hochviskosreaktor, Versuche V400a bis V425b, Auftragung der Zahlenmittel der Molmassen, gegen das Verhältnis aus Monomer zu Katalysator zu Reaktionsbeginn.....	72
Abb. 7-9	Hochviskosreaktor, Versuche V400a bis V425b, Auftragung der erhaltenen Polydispersitäten über dem Verhältnis von DIBAH zu Neodym	72
Abb. 7-10	Hochviskosreaktor, Versuche V400a-V425b, Auftragung der Zahlenmittel der Molmassenverteilung der Endproben der Polymerisation über das Verhältnis von 1,3-Butadien zu DIBAH zu Reaktionsbeginn	73
Abb. 7-11	Lösungspolymerisation im Rührkessel, Verlauf von Zahlenmittel (M_n) und Gewichtsmittel (M_w) über der Summe dosiertem 1,3-Butadien, bei 60°C, 12,3 mol Cyclohexan, 0,596 mmol Katalysator- 11,96 mmol DIABH – aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht alle Zwischenwerte abgebildet	76
Abb. 7-12	Lösungspolymerisation im Rührkessel, kontinuierliche Dosierung von 1,3-Butadien, mit Anstieg der Dosierate nach 8 Stunden Reaktionszeit	77
Abb. 7-13	Lösungspolymerisation im Rührkessel, Zahlenmittel der Molmassenverteilung bei kontinuierlicher Dosierung von 1,3-Butadien, 60 °C Polymerisationstemperatur, zu Beginn 17,85 mol Cyclohexan, 3,292 mmol Katalysator und 41,15 mmol DIBAH.....	78
Abb. 7-14	Multireaktorsystem, Versuch V416-C5, Druck und Temperaturverlauf während der Massepolymerisation, Starttemperatur 50,4 °C, $n_{Bd} = 0,75$ mol, $n_{NdV} = 0,012$ mmol, $n_{DIBAH} = 0,488$ mmol, Umsatz 21,1 %	80
Abb. 7-15	Temperaturverläufe satzweiser Polymerisationen, abgebrochen nach unterschiedlichen Zeit, $m_{Bd} = 40$ g, $n_{NdV} = 0,012$ mmol, $n_{DIBAH, zus.} = 0,50$ mmol, Starttemperatur 50 °C	81
Abb. 7-16	Umsatz über Zeit nach Reaktionsabbruch, Versuche mit gleichen Parametern $m_{Bd} = 40$ g, $n_{NdV} = 0,012$ mmol, $n_{DIBAH, zus.} = 0,50$ mmol, Starttemperatur 50 °C	82
Abb. 7-17	Auftragung der Zahlenmittel der Molmassenverteilungen zum Zeitpunkt des Reaktionsabbruchs.....	83
Abb. 7-18	Auftragung der Zahlenmittel zum Zeitpunkt des Reaktionsabbruchs, gegen den Umsatz zum Zeitpunkt des Reaktionsabbruchs	83
Abb. 7-19	Multireaktorsystem, Zahlenmittel der Molmassen über Umsatz bei Reaktionsabbruch, für die Starttemperaturen 50 °C, 60 °C und 70 °C mit den Versuchsparametern: $m_{Bd} = 40$ g, $n_{NdV} = 0,012$ mmol, $n_{DIBAH, zus.} = 0,50$ mmol	84
Abb. 7-20	Multireaktorsystem, Auftragung der Zahlenmittel der Molmassenverteilungen über den Umsatz zum Zeitpunkt des Reaktionsabbruchs für verschieden Verhältnisse von Katalysator zu Cokatalysator in $mmol_{DIBAH} / mmol_{NdV}$, Starttemperatur 60 °C, bei konstantem Verhältnis von 1,3-Butadien zu Cokatalysator von rund 1750 $mmol_{Bd} / mmol_{DIBAH}$	85
Abb. 7-21	Multireaktorsystem, Massepolymerisationen bei geringem Umsatz, kumulative Aktivität des Katalysators in Abhängigkeit der Temperatur zum Zeitpunkt des Reaktionsabbruchs, für die Starttemperaturen 50 °C, 60 °C und 70 °C.....	86

Abb. 7-22	Hochviskosreaktor, Umsatz über Reaktionszeit bei der anionischen Polymerisation von 1,3-Butadien in Masse; 12,95 mol 1,3-Butadien, 3,06 mmol n-Butyllithium, Reaktionstemperatur 40°C.....	87
Abb. 7-23	Hochviskosreaktor, Zahlen- und Gewichtsmittel über Umsatz während der anionischen Polymerisation von 1,3-Butadien in Masse, 12,95 mol 1,3-Butadien, 3,06 mmol n-Butyllithium, Reaktionstemperatur 40°C	88
Abb. 7-24	Hochviskosreaktor, Vergleichende Darstellung der Umsatz-Zeit-Verläufe der Polymerisation von 1,3-Butadien in Masse mit n-BuLi ohne und mit TMEDA; 12,95 mol 1,3-Butadien, 3,06 mmol n-Butyllithium, 12,2 mmol TMEDA, Reaktionstemperatur 40°C	89
Abb. 7-25	Hochviskosreaktor, vergleichende Darstellung der Zahlen- und Gewichtsmittel bei der Polymerisation von 1,3-Butadien in Masse mit n-BuLi ohne und mit TMEDA; 12,95 mol 1,3-Butadien, 3,06 mmol n-Butyllithium, 12,2 mmol TMEDA, Reaktionstemperatur 40°C	90
Abb. 7-26	Hochviskosreaktor, Umsatz über Reaktionszeit bei der Copolymerisation von 1,3-Butadien und Styrol in Masse im Vergleich zur Homopolymerisation von 1,3-Butadien, 12,92 mol 1,3-Butadien, 1,95 mol Styrol, 4,05 mmol n-BuLi und 9,4 mmol TMEDA, Reaktionstemperatur 40 °C.....	91
Abb. 7-27	Hochviskosreaktor, Verlauf des Zahlen- und Gewichtsmittels über dem Umsatz bei der anionischen Copolymerisation von 1,3-Butadien und Styrol in Masse, 12,92 mol 1,3-Butadien, 1,95 mol Styrol, 4,05 mmol n-BuLi und 9,4 mmol TMEDA, Reaktionstemperatur 40 °C.....	91
Abb. 7-28	Hochviskosreaktor, Massenanteil Styrol im Polymer in Abhängigkeit vom Umsatz, 12,92 mol 1,3-Butadien, 1,95 mol Styrol, 4,05 mmol n-BuLi und 9,4 mmol TMEDA, Reaktionstemperatur 40 °C.....	92
Abb. 8-1	Beispielrechnung für den Anteil des 1,3-Butadien vom Rest-1,3-Butadien in der Gasphase, in Abhängigkeit vom Umsatz für verschiedene Reaktortemperaturen, angenommenes Reaktorvolumen 14,8e-6 m ³ , angenommener Monomereinsatz 0,745e-3 kmol.....	99
Abb. 8-2	Multireaktorsystem, Versuch V416-C5, vergrößerter Ausschnitt mit Stützstellen im Temperaturverlauf und der linearen Interpolation mit Korrektur nach jeder Messstelle...	101
Abb. 8-3	Paritätsdiagramm der gemessenen, gegen die berechneten Umsätze aus den Versuchen im Multireaktorsystem.....	104
Abb. 8-4	Paritätsdiagramm der gemessenen und berechneten Zahlenmittel der Molmassenverteilungen aus den Versuchen im Multireaktorsystem.....	104
Abb. 8-5	Paritätsdiagramm der gemessenen und berechneten Gewichtsmittel der Molmassenverteilung aus den Versuchen im Multireaktorsystem	106
Abb. 8-6	Simulation des Umsatz-Zeitverlaufs isotherme Polymerisation bei 50, 60 und 70 °C im Hochviskosreaktor, mit den Umsatzergebnissen der Polymerisationen V400a bis c ($n_{Nd}/n_{DIBAH}=707$) bei 60 °C.....	107
Abb. 8-7	Simulation des Aktivitätsverlaufs der isothermen Polymerisation bei 50, 60 und 70 °C im Hochviskosreaktor, mit den aus den Umsätzen berechneten Aktivitäten der Polymerisationen V400a bis c bei 60 °C	108
Abb. 8-8	Hochviskosreaktor – Simulation der Molmassen über dem Umsatz für 50, 60 und 70 °C, mit den Messwerten der Versuche V400a bis c bei 60 °C.....	109
Abb. 8-9	Simulation des Umsatz-Zeitverlaufs der isothermen Polymerisation bei 60 °C im Hochviskosreaktor, bei Variation des Verhältnisses 1:350, 1:700, 1:1050 von 1,3-Butadien	

	zu DIBAH zu Reaktionsbeginn, mit den Umsätzen der Polymerisationen V400a bis c bei 60 °C	110
Abb. 8-10	Simulation der erhaltenen Molmassen im Hochviskosreaktor, bei Variation des Verhältnisses von 1,3-Butadien zu DIBAH zu Reaktionsbeginn, bei der isothermen Polymerisation bei 60°C	110
Abb. 8-11	3D-Entwurf kontinuierliche Miniplant 1-3 kg/h 1,3-Butadien Durchsatz.....	112
Abb. 10-1	Dichte 1,3-Butadien gasförmig bei Sattdampfbedingung, vergleichende Lösung der idealen Gasgleichung und Soave-Redlich-Kwong	117
Abb. 10-2	Berechnung Dichte 1,3-Butadiendampf überhitzt für verschieden Drücke	117

Quellen- und Literaturverzeichnis

- [1]. **Grodzki, Frank.** *Hintergrundinformationen Kautschuk-Zahlen und Fakten.* 51369 Leverkusen : Lanxess - Corporate Communications, 2009.
- [2]. 2017 www.statista.de. [Online] Statista GmbH, Johannes-Brahms-Platz 1, 20355 Hamburg, 2017. [Zitat vom: 16. 07 2017.] <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/285149/umfrage/produktionsmenge-von-synthetischem-kautschuk-weltweit/>.
- [3]. **H.G.Elias.** *Makromoleküle Band 3: Industrielle Polymere und Synthesen.* Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2009. 978-3-527-62654-0.
- [4]. **The International Rubber Study Group.** International Rubber Study Group. [Online] 2017. [Zitat vom: 31. August 2017.] <http://www.rubberstudy.com/statistics.aspx>.
- [5]. **Noga, Edward.** Rubber & Plastic News. [Online] SR prices, overcapacity pose challenge for industry, 06. 10 2014. [Zitat vom: 12. 05 2018.] <http://www.rubbernews.com/article/20141006/NEWS/310069982/sr-prices-overcapacity-pose-challenge-for-industry>.
- [6]. **A.Peters.** Elastomermarkt mit Perspektiven. *K-Zeitung.* 2013, Onlineartikel von 24.06. 2013.
- [7]. **S.I.Bates, R.Girard.** *PROCESS FOR PREVENTING GEL FORMATION DURING POLYMERISATION IN TUBE REACTOR.* 3,554,997 USA, 12. Januar 1971. Verfahrenspatent.
- [8]. **W. S. Bahary, D. I. Sapper.** Structure of Polybutadienes. *Rubber, Chemistry and Technology.* 1967, Bd. 40, 5, S. 1529-1543.
- [9]. **J.L.Binder.** Infrared spectra of polybutadienes. *Journal of Polymer Sciences.* 1965, Bd. 3, 4, S. 1587–1599.
- [10]. **N. Makhyanov, E. V. Temnikova.** Glass-Transition Temperature and Microstructure of Polybutadienes. *Polymer Science. Ser. A,* 2010, Bd. 52, 12, S. 1292–1300.
- [11]. **J.Brandrup, E.H.Immergut, E.A.Grulke.** *Polymer Data Handbook.* Published by Oxford University Press, Inc., : James E. Mark, 1999.
- [12]. **eni, Firma versalis.** Proprietary process technology. [Hrsg.] versalis.eni. *s-SBR, Solution Styrene-Butadiene Rubber copolymers.* [Prozessbeschreibung Inofmappe]. San Donato Milanese, Italien : versalis.eni.com, info.licensing@versalis.eni.com, 2018.
- [13]. **M.Morton.** History of Synthetic Rubber. *J. o. Macromolecular Sci. Part A - Chemistry.* 06. Dez. 2006, Bd. 15, S. 1289-1302 .
- [14]. **G.Plumpe.** *Die I.G. Farbenindustrie AG : Wirtschaft, Technik und Politik 1904-1945.* Berlin : Duncker & Humblot, 1990. ISBN: 3428068920.
- [15]. **R.N.Gujarathi.** *Improved Continous Emulsion Polymerization Process.* A2 0075529 USA, 30. März 1983. Verfahrenspatent.
- [16]. **J.P.Arlie.** *Synthetic Rubbers Processes and Economic Data.* Paris : Imprimeri CHIRAT, 1992. 2-7108-0619-3.
- [17]. **D.C.Christensen.** *PROCESS FOR THE POLYMERIZATION OF OLFIN MONOMERS.* 3,438,952 USA, 15. April 1969. Verfahrens- und Maschinenpatent.
- [18]. **B.I.Howard, J.M.James.** *Polymerization.* 3,458,490 USA, 29. July 1969. Verfahrens- und Maschinenpatent.
- [19]. **J.M.Miles.** *prduction of conjugated diene polymers and blockcopolymers from diluted feed streams.* 3,502,746 USA, März 24, 1970. Verfahrenspatent.

- [20]. **R.L.Smith, R.C.Farrar, R.J. Sonnenfeld.** *CONTINUOUS SOLUTION POLYMERIZATION PROZESS. 80102122.1* EU, 19. April 1980. Verfahrenspatent.
- [21]. **F.C.Foster, C.Fulton.** *BUTADIENE BASED POLYMERS PREPARED WITH A LITHIUM BASED CATALYST CHARACTERIZED BY HAVING AT LEAST 29 PERCENT BUTADIENE AS CIS-1,4.* 3,317,918 USA, 2. Mai 1967. Verfahrenspatent.
- [22]. **H.L.Hsieh, R.P.Quirk.** *Anionic Polymerization: Principles and practical Applications.* New York : Marcel Dekker, 1996. ISBN: 0-8247-9523-7.
- [23]. **B.J.Wakefield.** *The Chemistry of Organolithium Compounds.* New York : Pergamon Press, 1974. ISBN: 0-08-017640-2.
- [24]. **R.W.Kibler, C.Falls, T.B. Talcott.** *POLYMERIZATION OF CONJUGATED DIOLEFINS.* 3,205,211 USA, 7. September 1967. Chemisch.
- [25]. **H.L.Hsieh, W.H.Glaze.** Kinetics of Alkylolithium Initiated Polymerizations. *Rubber Chemistry and Technology.* 1970, Bd. 43, 1, S. 22-73.
- [26]. **H.L.Hsieh.** Chapter 3, p. 51. [Buchverf.] V.Weiss J.J.Burke. *Block and Graft Copolymers.* New York : Syracuse University Press, 1973.
- [27]. **R.Taube, G.Sylvester.** [Buchverf.] W.A.Herrmann B.Cornils. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, 2nd, Completely Revised and Enlarged Edition.* Weinheim, Deutschland : VCH, Wiley, 2002, S. p 285.
- [28]. Kapitel "Rubber". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Electronic Release.* 7th ed. Weinheim, Deutschland : Wiley-VCH, 2004.
- [29]. **E.Thorn-Csanyi.** Luginsland HD. *Rubber Chem Technol.* 70, 1997, S. 222.
- [30]. **Z.Shen, J.Ouyang, F.Wang, Z.Hu, Y.Fu, B.Qian.** *J Polym Sci Polym Chem Ed.* 18, 1980, S. 3345.
- [31]. **B.Burdett.** A CONTINUING SUCCESS : THE UNIPOL PROCESS. *CHEMTECH.* 1992, Bd. 22, S. 616-623.
- [32]. **T.Xie, K.B.McAuley, J.C.C.Hsu, D.W.Bacon.** Gas Phase Ethylene Polymerization: Production Processes, Polymer Properties, and Reactor Modeling. *Znd. Eng. Chem. Res.* 1994, Bd. 33, S. 449-479.
- [33]. **J.Werther.** 47 Modeling and scale-up of industrial fluidized bed reactors. *Chemical Engineering Science.* 1980, 35, S. 372-379.
- [34]. **R.S.Brodkey, D.S.Kim†, W.Sidner.** Fluid to particle heat transfer in a fluidized bed and to single particles. *International Journal of Heat and Mass Transfer.* 1991, Bd. 34, 9, S. 2327-2337.
- [35]. **T.F.McKenna, D.Cokljat, P.Wild.** CFD Modelling of heat transfer during gas phase olefin polymerisation. *Computers & Chemical Engineering.* 1998, Bd. 22, 1, S. S258-S292.
- [36]. **G.B.Meier, G.Weickert, W.P.M.van Swaaij.** FBR for Catalytic Propylene Polymerization:. *AIChE Journal.* 2002, Bd. 48, 6, S. 1268-1283.
- [37]. **M.Bartke.** *Gasphasenpolymerisation von Butadien.* Berlin : Mensch & Buch Verlag, 2002. 3-89820-334-4.
- [38]. **Zöllner, Knut.** *Modellierung der Gasphasenpolymerisation von Butadien basierend auf Experimenten in der gerührten Schüttung und am Einzelpartikel.* Berlin : dissertation.de - Verlag im Internet GmbH, 2001. 3-89825-297-3.
- [39]. **Dr.G.Sylvester, Dr.H.Vernaleken.** *Katalysator, dessen Herstellung und Verwendung zur Gasphasenpolymerisation von konjugierten Dienen.* DE 4334045 A1 Deutschland, 6. Oktober 1993. Katalysatorpaten.

- [40]. **R.Taube, S.Maiwald, T.Rühmer, H.Windisch, J.Gieseemann, J.Sylveter.** *GAS-PHASE POLYMERISATION OF CONJUGATED DIENES IN THE PRESENCE OF RARE EARTH ALLYL COMPOUNDS.* US005958820A USA, 28. September 1999. Verfahrenspatent.
- [41]. **H.Windisch, G.Sylvester.** *SUPPORTED COBALT CATALYST, PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF FOR THE POLYMERIZATION OF UNSATURATED COMPOUNDS.* US006093674A USA, 25. Juli 2000. Verfahren.
- [42]. **H.Windisch, G.Sylvester, R.Taube, S.Maiwald.** *COMPOUNDS OF THE RARE EARTHS AND THEIR USE AS POLYMERIZATION CATALYSTS FOR UNSATURATED COMPOUNDS.* US006284697B1 USA, 4. September 2001. Katalysator.
- [43]. **H.Windisch, N.Steinhauser.** *TWO-COMPONENT SUPPORTED CATALYSTS AND THEIR USE FOR GAS-PHASE POLYMERIZATION.* US006365537B1 USA, 2. April 2002. Katalysator.
- [44]. **K.Hayashi, Y.Tanaka, S.Okamura.** Radiation-Induced Polymerization at High Dose Rate v. Butadiene in Bulk. *Journal of Polymer Science.* Polymer Chemistry Edition, 1981, 19, S. 1435-1443.
- [45]. **C.R.Johnson.** *PROCESS FOR THE POLYMERIZATION OF CONJUGATED DIENES.* 3,681,304 USA, 1. August 1970. Verfahrenspatent.
- [46]. **T.C.Bouton, S.Futamura.** *CONTROLLE HIGH TEMPERATURE POLYMERIZATION OF BUTADIENE.* 3,681,304 USA, 20. Juli 1976. Verfahrenspatent.
- [47]. **A.Carbonaro, S.Gordini, S.Cucinella, S.Roggero.** *Butadiene polymerisation process.* AI 0 127 236 Italien, 5. Dezember 1984. Verfahrenspatent.
- [48]. **S.Futamura, M.Falks, T.C.Bouton.** *Bulk Polymerization of Diolefins.* 3,770,710 USA, 6. November 1973. Verfahrenspatent.
- [49]. **H.B.Irvin, J.J.Mathias.** *Polymerization.* 3,458,490 USA, 31. Dezember 1964. Verfahrenspatent.
- [50]. **P. Bernemann, R. Kentschke, D. Wieland.** *PROCESS FOR THE POLYMERIZATION OF POLYBUTADIEN HAVING HIGH 1,4-CIS-CONTENT.* 4,182,814 USA, 8. Januar 1980. Katalysatorpatent.
- [51]. **C.R.Johnson.** *MASS POLYMERIZATION OF CONJUGATED DIENES WITH ORGANO LITHIUM CATALYSTS.* 3,801,555 USA, 2. April 1974. Verfahrenspatent.
- [52]. **R.Redinger, W.Berngruber.** *PROCESS FOR THE MASS POLYMERIZATION OF VINYL CHLORIDE.* 4 460 754 USA, 17. Juli 1984. Verfahrenspatent.
- [53]. **M.Gharaghani, H.Abedini, M.Parvazinia.** Dynamic simulation and control of auto-refrigerated CSTR and tubular reactor for bulk styrene polymerization. *Chemical Engineering Research and Design.* 90, 2012, Bd. 10, S. 1540-1552.
- [54]. **D.G.H.Ballard, A.Pickering, P.J.I.Runciman.** *PROCESS FOR EXTRUSSION POLYMERIZATION OF ACRYLIC MONOMERS.* 5,196,489 USA, 13. Mai 1993. Verfahren.
- [55]. **Bus SMS.** single shaft large volume processor - Reactotherm. [Online] BUS-SMS-Canzler, 13. August 2017. [Zitat vom: 13. August 2017.] <http://www.sms-vt.com/technologies/high-viscosity-technology/large-volume-processor/reactotherm/>.
- [56]. **LIST AG.** Bulk Polymerization. [Online] LIST AG, 13. August 2017. [Zitat vom: 13. August 2017.] <http://www.listdryprocessing.com/solutions/polymers/bulk-polymerization.html>.
- [57]. **P.A.Fleury.** List. [Online] 2006. [Zitat vom: 22. Juli 2018.] <https://www.list.ch/de/prozesse/masse-polymerisation/>.
- [58]. **J.Scheirs, T.E.Long.** *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters.* Chichester, England : J. Wiley and Sons, Ltd, 2003. ISBN: 0-471-49856-4.

- [59]. **M.Reisen, F.Wilhelm.** *Verfahren und vorrichtung zur koninuerlichen herstellung von Polyestern. EP1478677A1* Deutschland, 2. Oktober 2002. Verfahren.
- [60]. **O.Nuyken.** *Neodymium Based Ziegler Catalysts - Fundamental Chemistry.* s.l. : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [61]. **L.Friebe, O.Nuyken, H.Windisch, W.Obrecht.** Polymerisaztion of 1,3-Butadien Initiated by Neodymiumversatate/ Diisobythylaluminum Hydrid/ Ethylaluminium Sesquichlorid: Kinetics and Conclusions About the Reaction Mechanism. *Macrolotecular Chemistry and Physics.* 2002, Bd. 203, S. 1055-1064.
- [62]. **A.Proß, P.Marquardt, K.H.Reichert, W.Nentwig, T.Knauf.** Modelling the polymerisaztion of 1,3-Butadien in solution with a neodymium catalyst. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie.* 1993, 211, S. 89-101.
- [63]. **Prof.Dr.-Ing.H.Martin.** *VDI-Wärmeatlas.* Karlsruhe und Düsseldorf : Springer-Verlag Berlin Heidelber New York, 2005. ISBN-10: 3-540-25504-4.
- [64]. **P.J.Flory.** Thermodynamics of High Polymer Solutions. *The Journal of Chemical Physics.* 1942, Bd. 10, 52.
- [65]. **M.L.Huggins.** Thermodynamic Properties of Solutions of Long-Chain Polymers. *ANNALS of the New York Academy of Scienes.* 1942, Bd. XLIII, 1.
- [66]. *Thermodynamics of Polymer Solutions . J.P.Flory.* s.l. : Discuss. Faraday Society, 1970. 49 S.7/29.
- [67]. **H.Gao, I.A.Konstantinov, S.G.Arturo, L.J.Broadbelt.** On the modeling of number and weigth average molecular weight of polymers. *Chemical Engineering Journal.* 2017, 327, S. 906-913.
- [68]. **S.H.Son, J.J.Han, J.M.Lee.** Modeling of the polymerization of linear monomers in the presence of multifunctional units. *Polymer.* 2017, 126, S. 74-86.
- [69]. **M.Bartke, K.H.Reichert.** Berechnung von Molmassenverteilungen bei Polyreaktionen mit Standart-Simulationssoftware. *Chemie Ingenieur Technik.* 71, 1999, Bd. 11, S. 1310-1314.
- [70]. **H.Abedini, S.Yousefi, H.A.Khonakdar.** A simplified moment model for prediction of long-chain branching during peroxide modification of HDPE. *Material & Design.* 2017, 130, S. 16-25.
- [71]. **Verband der TÜV e.V.** AD 2000-Merkblatt B0. *Berechnung von Druckbehältern.* Köln : Carl Heymanns Verlag, 2007.
- [72]. —. AD 2000-Merkblatt B1. *Zylinder- und Kugelschalen unter innerem Überdruck.* Köln : Carl Heymann Verlag, 1986.
- [73]. —. AD 2000-Merkblatt B10. *Dickwandige zylindrische Mäntel unter innerem Überdruck.* Köln : Carl Heymann Verlag, 1986.
- [74]. —. AD 2000-Merkblatt B3. *Gewölbte Böden unter innerem und äußerem Überdruck.* Köln : Carl Heymann Verlag, 1990.
- [75]. —. AD 2000-Merkblatt B4. *Tellerböden.* Köln : Carl Heymann Verlag, 1991.
- [76]. —. AD 2000-Merkblatt B5. *Ebene Böden und Platten nebst Verankerungen.* Köln : Carl Heymann Verlag, 2007.
- [77]. —. AD 2000-Merkblatt B7. *Schrauben.* Köln : Carl Heymann Verlag, 2007.
- [78]. —. AD 2000-Merkblatt B8. *Flansche.* Köln : Carl Heymann Verlag, 2007.
- [79]. —. AD 2000-Merkblatt B9. *Ausschnitte in Zylindern, Kegeln und Kugeln.* Köln : Carl Heymann Verlag, 2009.

- [80]. —. AD 2000-Merkblatt HP0. *Allgemeine Grundsätze für Auslegung, Herstellung und damit verbundene Prüfungen*. Köln : Carl Heymann Verlag, 2008.
- [81]. —. AD 2000-Merkblatt HP30. *Durchführung von Druckprüfungen*. Köln : Carl Heymann Verlag, 2003.
- [82]. —. AD 2000-Merkblatt B2. *Kegelförmige Mäntel unter äußerem Überdruck*. Köln : Carl Heymann Verlag, 1995.
- [83]. —. AD 2000-Merkblatt B6. *Zylinderschalen unter äußerem Überdruck*. Köln : Carl Heymann Verlag, 2006.
- [84]. **P.A.Fleury**. *Verfahren zur Durchführung einer Massepolymerisation*. DE10306613 Schweiz, 9. September 2004. Technologie.
- [85]. **E.Stöckelmann, B.Dames, J.Heinemann**. *Verfahren zur Herstellung von polyoxymethylenen*. WO2004065444 A1 Deutschland, 05. August 2004. Verfahrenspatent.
- [86]. **R.Taube, S.Maiwald, J.Sieler**. Darstellung und Charakterisierung einiger anionischer Allylneodym(III)-Komplexe als Katalysatoren für die stereospezifische Butadienpolymerisation. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1996, 513, S. 37-47.
- [87]. **R.D.Rogers, L.M.Rogers**. Lanthanides and Actinides. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1991, 416, S. 201-290.
- [88]. —. Lanthanides and actinides. Annual survey covering the year 1991. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1993, 457, S. 41-62.
- [89]. **H.Schumann**. Organometallic Compounds of the Rare Earths. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1985, 281, S. 95-110.
- [90]. **F.T.Edelmann, Y.K.Gun'ko**. Lanthanides and actinides: annual survey of their organometallic chemistry covering the year 1995. *Coordination Chemistry Reviews*. 1997, 165, S. 163-237.
- [91]. **F.Edelmann**. Lanthanides and actinides: Annual survey of their organometallic chemistry covering the year 2010. *Coordination Chemistry Reviews*. 2012, 256, S. 2641-2740.
- [92]. —. Lanthanides and actinides: Annual survey of their organometallic chemistry covering the year 2015. *Coordination Chemistry Reviews*. 2016, 318, S. 29-130.
- [93]. —. Lanthanides and actinides: annual survey of their organometallic chemistry covering the year 2014. *Coordination Chemistry Reviews*. 2016, 306, S. 346-419.
- [94]. **S.Maiwald, H.Weißborn, C.Sommer, G.Müller, R.Taube**. LIW. Die Katalyse der 1,4-trans-Polymerisation des Butadiens mit Tris(allyl)neodym(III) als Einkomponentenkatalysator - Kinetik und Reaktionsmechanismus. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2001, 640, S. 1-9.
- [95]. **C.Schwecke**. Dissertation. *Homo- und Copolymerisation von Styrol mit Alkylstyrolen sowie Homopolymerisation von 1,3-Butadien mit Halbsandwich-Katalysatoren*. Hamburg, Deutschland : s.n., 2001.
- [96]. **M.Albert**. Masterarbeit. *Screening und kinetische Vorversuche zur koordinativen Polymerisation von Butadien*. Dresden : s.n., 2015.
- [97]. **Z.Zhang, D.Cui, B.Wang, B.Liu, Y.Yang**. *Polymerization of 1,3-Conjugated Dienes with Rare-Earth Metal Precursors*. Berlin : Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010, 2010. ISBN: 978-3-642-12810-3.
- [98]. **I.L.Mello, F.M.B.Coutinho**. Neodymium Ziegler-Natta catalysts: Evaluation of catalyst ageing effect on 1,3-butadiene polymerisation. *European polymer Journal*. 2008, 44, S. 2893-2898.
- [99]. **X.Jia, Y.Hu, Q.Dai, J.Bi, C.Bai, X.Zhang**. Synthesis of syndiotactic cis-1,4-polybutadiene by using ternary neodymium-based catalyst. *Polymer*. 2013, 54, S. 2973-2978.

- [100]. **C.Ren, G.Li, W.Dong, L.Jiang, X. Zhang, F.Wang.** Soluble neodymium chloride 2-ethylhexanol complex as a highly active catalyst for controlled isoprene polymerization. *Polymer*. 2007, 48, S. 2470-2474.
- [101]. **F.Wang, H.Liu, W.Zheng, J.Guo, C.Zhang, L.Zhao, H.Zhang, Y.Hu, C.Bai, X.Zhang.** Fully-reversible and semi-reversible coordinative chain transfer polymerisation of 1,3-butadiene with neodymium-based catalytic systems. *Polymer*. 2013, 54, S. 6716-6724.
- [102]. **I.L.Mello, F.M.B.Coutinho, D.S.S.Nunes, B.G.Soaes, M.A.S.Costa, L.C.deSanta Maria.** Solvent effect in 1,3-cis polymerization of 1,3-butadiene by a catalyst based on neodymium. *European Polymer Journal*. 2004, 40, S. 635-640.
- [103]. **H.Iovu, G.Hubca, E.Simionescu, E.Badea.** Butadiene polymerisation using binary neodymium-based catalyst systems. The effect of catalyst preparation. *European Polymer Journal*. 1997, Bd. 33, 6, S. 811-814.
- [104]. **M.T.Throckmorton, R.W.Stachowiak, C.L.Wilson.** Verfahren zur Polymerisation von 1,3-Butadien in Masse. DD 256 866 A5 DD, 19. 02 1986. Verfahrenspatent.
- [105]. **International Union of Pure and Applied Chemistry.** *Compendium of Chemical Terminology*. Durham, NC : International Union of Pure and Applied Chemistry, 2014. ISBN 0-86542-684-8.
- [106]. **L.A.V.Lopez, F.J.Enríquez-Medrano, H.M.Textle, F.S.Corral, H.R.L.González, C.S.Thomas, F.H.Gámez, J.L.O.Romero, R.E.D.deL.Gómez.** The Influence of co-catalyst in the Polymerization of 1,3-butadiene Catalyzed by Neodymium Chloride Triphenylacetate. *J. Mex. Chem. Soc.* 2016, Bd. 60, 3, S. 141-147.
- [107]. **K.Zoellner, K.H.Reichert.** Experimentelle Untersuchungen der Gashasenpolymerisation von Butadien im Laborreaktor. *Chemie Ingenieur Technik*. 4, 2000, S. 396-399.
- [108]. **F. W. Ebeling, B. Furth, O. Schwarz.** *Kunststoffverarbeitung*. Würzburg, Deutschland : Vogel Business Verlag, 2002. ISBN-10: 3-8023-1893-5.
- [109]. **K. Haddenbrock.** Fraunhofer und LIST haben sich der Synthesekautschukproduktion angenommen. *Reifenpresse.de*. [Online] 8. März 2016. [Zitat vom: 12. August 2017.] <http://www.reifenpresse.de/2016/03/08/fraunhofer-und-list-haben-sich-der-synthesekautschukproduktion-angenommen/>.
- [110]. **S.v.Tapavicza, Prof.Dr.J.M.Prausnitz.** Thermodynamik von Polymerlösungen: Eine Einführung. *Chemie Ingenieur Technik*. 1975, Bd. 47, 13, S. 552-562.
- [111]. **R.P.Danner, M.S.High.** *Handbook of Polymer Solution Thermodynamics*. New York : American Institute of Chemical Engineers, 1993. ISBN 0-8169-0579-7.
- [112]. **R.Koningsveld, L.A.Kleintjens.** Liquid-Liquid Phase Separation in Multicomponent Polymer X. Concentration Dependence of the Pair-Interaction Parameter in the System Cyclohexane-Polystyrene. *Macromolecules*. 1971, Bd. 4, 5, S. 637-641.
- [113]. **R.Koningsveld.** Liquid-Liquid Phase separation in Multicomponent Polymer Systems. 22. Thermodynamics of Statistical Copolymers. *Macromolecules*. 1985, Bd. 18, S. 243.
- [114]. **R.P.Quirk, A.M.Kells, K.Yunlu, J.P.Cuif.** Butadiene polymerization using neodymium versatate-based catalysts: catalyst optimization and effects of water and excess versatic acid. *Polymer*. 2000, Bd. 41, 15, S. 5903-5908.
- [115]. **V.G.Kozlov, N.N.Sigayeva, Yu.B.Monakov, V.P.Volodina, I.G.Savel'yeva.** Long-chain branching of "lanthanide" 1,4-cis-polybutadiene and conditions of its polymerization. *Polymer Science U.S.S.R.* 1991, Bd. 33, 11, S. 2296-2302.
- [116]. **K.L.Makovetskii, V.A.Yakovlev, T.G.Golenko, G.N.Bondarenko.** Preparation of branched cis-1,4-polybutadiene in the presence of a neodymium catalyst. *Polymer Science Series B*. 2006, Bd. 48, 2, S. 61-65.

- [117]. **J.P.Flory.** *J.Am.Chem.Soc.* 1937, Bd. 59, S. 241.
- [118]. **E.J.Prosen, F.D.Rossini.** Heats of formation and consumption of 1,3-butadiene and styrene. *Part of Journal of Research of the National Bureau of Standards.* 1945, Bd. 34.
- [119]. **D. E. Roberts, R. S. Jessup.** *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 1948, Bd. 40, S. 281.
- [120]. **J.P.Arlie.** *Synthetic Rubbers.* Paris : Imprimerie CHIRAT, 1992. ISBN 2-7108-0619-3.
- [121]. **N.M.T.Pires, F.M.B. Coutinho, M.A.S.Costa.** Synthesis and characterisation of high cis-polybutadiene: influence of monomer concentration and reaction temperature. *European Polymer Journal.* 2004, 40, S. 2599-2603.
- [122]. **M.Maiti, V.K.Srivastava, S.Shewale, R.V.Jasra, A.Chavda, S.Modi.** Process parameter optimization through Design of Experiments in synthesis of high cis-polybutadiene rubber. *Chemical Engineering Sciences.* 2014, 107, S. 256-265.
- [123]. **D.Siebel, W.Schabel, P.Scharfer.** Diffusion in quaternary solutions - Model development and validation. *Progress in Organic Coatings.* 2017, 110, S. 187-194.
- [124]. **Verband der TÜV e.V.** AD 2000-Merkblatt HP1. *Auslegung und Gestaltung.* Köln : Carl Heymann Verlag, 2007.
- [125]. **H.J.Arpe.** *Industrielle Organische Chemie.* Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2007. ISBN: 978-3-527-31540-6.
- [126]. **K.Zöllner.** *Modellierung der Gasphasenpolymerisation von Butadien basierend auf Experimenten in der gerührten Schüttung und am Einzelpartikel.* Berlin : dissertation.de, 2001. 3898252973, 9783898252973.
- [127]. **M.Bartke, K.H.Reichert.** Gas-Phase Polymerization of Butadiene Data Acquisition using Minireactor Technology and Particle Modeling. *Journal of Applied Polymer Science.* 87, 2003, S. 270-279.

Lebenslauf

Name: Marcus Vater
Geburtsdatum: 19. Januar 1984
Geburtsort: Halle Saale
Geschlecht: männlich
Staatsangehörigkeit: deutsch
Kontakt: Kleine Ulrichstraße 21
06108 Halle Saale
E.-Mail: marcus.vater@t-online.de

Ausbildung:

10/2004 – 05/2009 **Studium** Chemie- und Umweltingenieurwesen
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Abschluss: Diplom-Ingenieur
2003 **Allgemeine Hochschulreife**
KGS Wilhelm von Humboldt, Schule Halle / Saale

Berufliche Tätigkeit:

seit 05/2015 **Abteilungsleiter** Scale-up und Pilotierung
Fraunhofer Pilotanlagenzentrum PAZ
06/2009 – 04/2015 **wissenschaftlicher Mitarbeiter**
Fraunhofer Pilotanlagenzentrum PAZ

Halle Saale, den

Marcus Vater

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen, als die von mir angegebenen Quelle, und Hilfsmittel benutzt und die, den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen, als solche kenntlich gemacht habe.

Des weitem erkläre ich, dass ich erstmals eine Dissertation einreiche und diese noch bei keiner anderen wissenschaftlichen Institution eingereicht habe. Ich bin nicht vorbestraft und es gibt keine laufenden Ermittlungsverfahren gegen meine Person.

Halle Saale, den

Marcus Vater