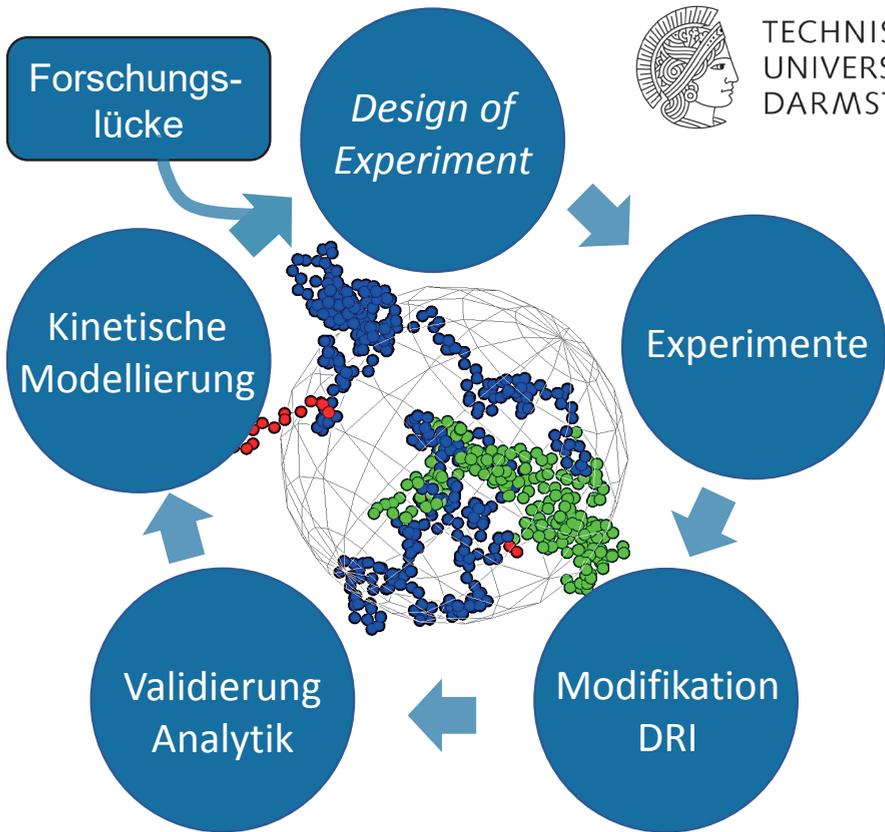

Sascha Petzold

Modellierung technischer Ethylen-Vinylacetat- Copolymerisationen

Darmstädter Schriftenreihe der Polymerisationstechnik
Herausgeber: Prof. Dr. Markus Busch

Band 17



Modellierung technischer Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisationen



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Dissertation
von Sascha Petzold

Erstgutachter: Prof. Dr. Markus Busch
Zweitgutachter: Prof. Dr. Rolf Schäfer

Darmstadt 2020

Tag der Einreichung: 29. Januar 2020

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Mai 2020

Darmstädter Schriftenreihe der Polymerisationstechnik

Band 17

Sascha Petzold

**Modellierung technischer
Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisationen**

D 17 (Diss. TU Darmstadt)

Shaker Verlag
Düren 2020

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Darmstadt, Techn. Univ., Diss., 2020

Copyright Shaker Verlag 2020

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-7479-6

ISSN 2566-8609

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Danksagung

Mein Dank gilt besonders Prof. Dr. Markus Busch für die interessante Aufgabenstellung und die Förderung während dieser Arbeit, und dem damit verbundenen Vertrauen.

Bei Herrn Prof. Dr. Rolf Schäfer bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferats.

Bei Frau Prof. Dr. Andrieu-Brunsen und Herrn Prof. Dr. Rose danke ich für die Bereitschaft, als Fachprüfer zu fungieren.

Bei Herrn Dr. Iakovos Vittorias und Frau Dr. Katharina Elsas möchte ich mich für die Unterstützung und die vielen fachlichen Diskussionen bedanken. Der direkte Kontakt und der fachliche Austausch haben mir einen Einblick in die chemische Industrie und die dortigen Fragestellungen gegeben.

David Eckes, David Zink und Julia Eigenseer möchte ich besonders für die Diskussionsbereitschaft und die vielen Impulse danken, die mir bei der Erarbeitung und Umsetzung vieler Ideen geholfen haben. Bei Giuseppe Lupino möchte ich mich für die Hilfe bei den experimentellen Arbeiten und für die Beratung bei Prozessfragestellungen sehr bedanken.

Bei Dorothea Mahr möchte ich mich für die Beratung, die Zeit und die Zusammenarbeit bei der Umsetzung der analytischen Methoden bedanken. Auch für die vielen Diskussionen und gemeinsamen Überlegungen möchte ich mich herzlich bedanken. Bei Ursula Post möchte ich mich für die schöne Zusammenarbeit und die Unterstützung bei organisatorischen Dingen bedanken.

Bei Herrn Ühlken möchte ich mich für die Beratung und Unterstützung von elektrotechnischen Fragestellungen bedanken. Für sein Engagement und Interesse, mich bei der Umsetzung vieler Ideen zu unterstützen.

Dem gesamten Arbeitskreis Busch möchte ich für die schöne Arbeitsatmosphäre danken.

Ganz besonders möchte ich mich bei Tina Petzold, meiner Familie und Freunden für die Unterstützung und den Rückhalt während dieser Zeit bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Stand der Forschung.....	4
2.1.	Modellierung der freien radikalischen Copolymerisation von Ethen mit Vinylacetat..	6
2.1.1.	Bilanzgleichungen	8
2.1.2.	Physikalisch-chemische Parameter der Komponenten.....	9
2.2.	Mechanismus der freien radikalischen Copolymerisation von Ethen	11
2.2.1.	Initiierung	12
2.2.2.	Kettenwachstum	13
2.2.3.	Terminierung.....	18
2.2.4.	Transfer zu niedermolekularen Spezies	19
2.2.5.	Intramolekularer Transfer	22
2.2.6.	Transfer zu hochmolekularen Spezies.....	24
2.3.	Kinetische Parameter der Copolymerisation von Ethen mit Vinylacetat	28
2.3.1.	Initiierung	28
2.3.2.	Kettenwachstum	28
2.3.3.	Terminierung.....	30
2.3.4.	Transferreaktionen	32
2.4.	Charakterisierung technischer EVA-Copolymere	34
2.4.1.	Gelpermeationschromatographie	34
2.4.2.	MALS-Analytik.....	37
3.	Synthese und Charakterisierung technischer EVA-Copolymere	41
3.1.	Modellierung der Synthese technischer EVA-Copolymere.....	44
3.2.	Synthese technischer EVA-Copolymere.....	50
3.3.	Charakterisierung technischer EVA-Copolymere	54
3.3.1.	NMR-Spektroskopie.....	54
3.3.2.	Gekoppelte GPC-IR-MALS-Analytik	64
4.	Modellierung und Charakterisierung technischer EVA-Copolymere	78
4.1.	Basismodell	80

4.2.	Untersuchungen zur GPC-MALS-Analytik	86
4.2.1.	Hochtemperatur-Refraktometrie	87
4.2.2.	HT-GPC-IR-MALS-Analytik	104
4.3.	Validierung des kinetischen Modells zur Beschreibung der EVA-Copolymerisation	110
5.	Anwendung des Hybridkonzepts auf die Kinetik der EVA-Copolymerisation	124
5.1.	Untersuchung der Mikrostruktureigenschaften bei der EVA-Synthese	124
5.2.	Validierung der Modellierungsergebnisse anhand analytischer Methoden	128
6.	Zusammenfassung	133
7.	Abkürzungsverzeichnis	135
8.	Literaturverzeichnis	137