

Positionspapier des ProcessNet-Arbeitsausschusses „Polyreaktionen“ April 2005

Polymerisationstechnik – eine kritische Bestandsaufnahme mit Ausblick

M. Dröschner, Degussa AG; K.-D. Hungenberg, BASF Aktiengesellschaft; H.-U. Moritz, Universität Hamburg; M. Rehahn, DKF; M. Stickler, Degussa AG; K. Wagemann, DECHEMA e.V.; G. Wegner, Max-Planck-Institut für Polymerforschung

Vor dem Hintergrund der großen Bedeutung von Polymeren und ihrer Herstellung für die heutige Gesellschaft hat sich der DECHEMA-Arbeitsausschuß 'Polyreaktionen' während der letzten sieben Jahre intensiv - auch mittels Umfragen im Hochschul- und Industriebereich - mit der Frage auseinandergesetzt, welche Forschungsthemen und Problembereiche auf dem Gebiet der Technik von Polymerisationsprozessen von großer wissenschaftlicher, insbesondere aber auch technologischer Relevanz sind und daher einer intensiveren Bearbeitung zwischen Industrie und der Forschung an Hochschulen und Instituten bedürfen.

Polymere und vor allem die Polymerisationstechnik werden häufig als ‚ausgereiftes‘ Arbeitsgebiet angesehen. Viele Produkte sind Massengüter, sogenannte Commodities, die nach Spezifikation über den Preis verkauft werden; dieser Sachverhalt und die Internationalisierung führen zu immer größerem Kostendruck. Dem wird mit Effizienzsteigerung bei den Commodities bzw. Differenzierung bei den Spezialitäten begegnet.

Aufgabe der Polymerisationstechnik ist es, Polymere als Konstruktionswerkstoffe oder als Funktionspolymere gezielt, d.h. selektiv hinsichtlich aller Produkteigenschaften, und effizient, also kostengünstig, energie- und rohstoffschonend, umweltverträglich und sicher, herzustellen.

In der hier vorgelegten Analyse des Forschungsbedarfs und der technologischen Perspektiven wird zwischen vier Themenfeldern unterschieden:

- A. Neue Verfahren zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit
- B. Methodische Entwicklungen zur Verbesserung der Prozeßführung sowie zur schnelleren und genaueren Auslegung von Anlagen
- C. Neue chemische Entwicklungen öffnen Wege zu neuen Verfahren und Produkten
- D. Neue Produkte zu Diversifizierung, Erhalt und Ausbau des Know-how-Vorsprungs

A. NEUE VERFAHREN

Die POLYMERISATION OHNE LÖSUNGSMITTEL führt zu einer deutlichen Verfahrensvereinfachung

Von Interesse sind Verfahren, bei denen Polymerisationen aus der Gasphase heraus in wachsenden Polymerpartikeln oder an ihrer Grenzfläche, z.B. im Fließbett („Gasphasenpolymerisation“) oder in Masse („bulk“), d.h. in der flüssigen Phase der Monomeren, durchgeführt werden.

Die Gasphasenpolymerisation läßt sich nur für wenige Monomere durchführen; Polymerisationen in flüssiger Phase mit dem Monomer selbst als Lösungsmittel oder mit Phasenumbruch als Fällungs- oder Dispergiermittel bieten großes Potential. Interessant erscheint in diesem Zusammenhang eine Reihe von neuen Arbeiten zur Sprühpolymerisation.

Insbesondere die Industrie hat in der jüngeren Vergangenheit wegen des Problems von Restlösungsmittel im Produkt, einer höheren Raum-Zeit-Ausbeute und zur Einsparung von Betriebsstoffen intensiv neue Wege zur lösungsmittelfreien Polymerisation gefordert. Inzwischen ließen sich die Entgasungsverfahren für die Verfahrensführung in klassischen Lösungsmitteln deutlich verbessern, werden aber dennoch weiterhin als verbesserungsbedürftig angesehen. Gleichzeitig bieten eine kontinuierliche Prozeßführung sowie eine Kreislaufführung des Lösungsmittels nicht nur ökologische, sondern auch ökonomische Vorteile.

Die POLYMERISATION IN ÜBERKRITISCHEN MEDIEN beschränkt sich auf wenige Verfahren - Neue Medien tauchen auf

Die Polymerisation in überkritischen Medien hat ihren Charme hinsichtlich einer „eleganten“ Aufarbeitung der Polymere. Neue Ideen für eine geeignete Prozeßführung lassen sich ebenfalls ableiten (z.B. Herstellung niedermolekularer Polymere ohne Regler), jedoch sind in der Industrie bisher nur wenige, wenngleich bedeutsame SCF-Verfahren über den Technikumsmaßstab hinausgekommen (LDPE, Borstar®-PP-Verfahren, Fluorpolymere).

Zusätzliche Möglichkeiten könnten sich durch die Verwendung von Ionic-Liquids als Medium für die Polymerisation erschließen.

Die KONTINUIERLICHE EMULSIONSPOLYMERISATION weist nach wie vor einen hohen Forschungsbedarf auf

Seit 50 Jahren existieren für die Emulsionspolymerisation einige industrielle kontinuierliche Verfahren. Während es im Bereich der homogenen Stoffsysteme in den vergangenen Jahrzehnten eine Vielzahl neuer Entwicklungen kontinuierlicher Herstellungsverfahren gab, verliefen die Entwicklungsarbeiten für die Emulsions- und die Suspensionspolymerisation dagegen weniger erfolgreich. Der daraus resultierende Forschungsbedarf zielt auf neue kontinuierliche Reaktorkonzepte (z.B. gewickelter Rohrreaktor, Taylor-Reaktor, gepulster Rohrreaktor usw.), die ermöglichen sollen, hohe Umsätze und Raum-Zeit-Ausbeuten, große spezifische Kühlflächen und einen eigensicheren Betrieb sowie eine gleichbleibende Produktqualität zu gewährleisten. Da sich die Konzentration-Zeit- bzw. Konzentration-Ort-Profile in den kontinuierlichen Reaktoren mit enger Verweilzeitverteilung grundsätzlich von denen in den gegenwärtig überwiegend betriebenen Semibatch-Reaktoren unterscheiden, besteht auch hierzu weiterer Forschungsbedarf.

Die POLYMER-MODIFIKATION IN EXTRUDERN/SCHNECKENMASCHINEN usw. muß hinsichtlich ihrer hohen Einschätzung kritisch diskutiert werden

Die ursprüngliche Idee sah vor, die vom Kunden gewünschte Sortenvielfalt durch Pfropf-Copolymerisation, polymeranaloge Umsetzung oder ein sonstiges reaktives Polymer-Blending in Schneckenmaschinen während des Verarbeitungsprozesses zu erzeugen und gleich in Form zu extrudieren. Dadurch könnte die Zahl der Polymertypen im Herstellungsprozeß deutlich verringert werden, so daß sich der Produktionsmaßstab vergrößern und folglich kostengünstiger gestalten ließe (Economics of Scale). Allerdings blieb die erwartete Entwicklung hinter den Voraussagen zurück, da viele Verarbeiter nicht über das nötige chemische Know-how verfügen.

Es wird jedoch auch in Zukunft eine Nachfrage nach derartigen Pfropf-Verfahren und polymeranalogen Umsetzungen geben. Dabei muß berücksichtigt werden, daß diese Forschungsarbeiten auf Grund des großen apparatetechnischen Aufwands und des umfangreichen Materialeinsatzes nur an den größeren Kunststoffzentren durchgeführt werden können, und es dabei einer intensiven Zusammenarbeit von Ingenieuren und Chemikern bedarf. Es sollte kritisch diskutiert werden,

welche Formen der Kooperation zwischen Industrie und Hochschul- bzw. Forschungsinstituten angebracht sind und wie diese intensiviert werden können.

Die Industrie ist noch immer zurückhaltend im EINSATZ VON MIKROREAKTOREN für polymere Systeme

Während das Thema im akademischen Raum über die Jahre hinweg hoch bewertet wird, übt die Industrie weiterhin Zurückhaltung. Bedenken hinsichtlich des Einsatzes von Mikroreaktoren in Produktionsprozessen von Polymeren bestehen wegen der Verstopfungsgefahr vor allem bei hochviskosen und zur Belagsbildung neigenden Systemen. Für das Mischen und Homogenisieren von Edukten bzw. die Monomersynthese werden Mikromischer durchaus in Betracht gezogen. Ferner finden Mikroreaktoren bei der kombinatorischen Entwicklung von Produkten zunehmende Akzeptanz.

Die PROZESSINTENSIVIERUNG wird hoch eingestuft

Unter dem Begriff der Prozeßintensivierung werden z.T. sehr unterschiedliche Konzepte verstanden. Einerseits ist ein Trend von Multipurpose-Anlagen hin zu kleinen Dedicated-Anlagen zu beobachten, von denen man dann bei Bedarf nach höheren Kapazitäten einfach mehrere nebeneinander stellt. Andererseits wird der Begriff der Prozeßintensivierung auch für völlig neue Reaktortypen oder Verfahren angewandt, bei denen wesentlich höhere Raum-Zeit-Ausbeuten möglich sind und ein erheblich reduzierter Aufwand für Reaktoren und Rohrleitungen erforderlich ist. Typische Beispiele sind Mikroreaktoren, Rotating-Disc-Reaktoren, Knetter-Reaktoren und ähnliche Schneckenmaschinen sowie integrierte Verfahren wie Reaktivdestillation, Reaktivchromatographie oder die Sprühpolymerisation. Hinzu kommt der Einsatz von Verfahren mit inhärent höherer Polymerisationsgeschwindigkeit, die auf ionischen oder katalysierten Polymerisationsmechanismen beruhen.

VERFAHREN UND POLYMERE FÜR DAS RAPID MANUFACTURING sind ein neues Thema mit großer industrieller Bedeutung

Unter Rapid Prototyping bzw. Rapid Manufacturing (von Kleinstserien) wird der CAD-gesteuerte Aufbau 3-dimensionaler Strukturen aus Polymeren, aber auch aus anderen Materialien verstanden, ohne daß zuvor eine Form hergestellt werden muß.

Hier hat sich ein Markt mit hohen Zuwachsraten etabliert. Wissenschaftlich-technologische Herausforderungen liegen in der Erhöhung von Festigkeit und Verdichtung sowie in der Suche nach neuen kostengünstigen Verfahren z.B. unter Einsatz von Lasern.

B. METHODISCHE ENTWICKLUNGEN

ZUVERLÄSSIGE KINETISCHE UND THERMODYNAMISCHE DATEN FÜR DIE MODELLIERUNG praxisnaher Systeme sind immer gefragt

Die Zahl der Kunststoffhersteller wächst, die dem Einsatz von Modellierungsverfahren für die Auslegung der Prozesse einen immer höheren Stellenwert beimessen. Andererseits nehmen in der Regel die Firmen ihre eigenen Anstrengungen in diesem Bereich zurück und beauftragen häufiger Forschungsinstitute mit der Erstellung dafür geeigneter Modelle und der Ermittlung von Daten. Ob die Speicherung und Pflege solcher Daten in eigenen Datenbanken erfolgen soll oder auch diese Aufgaben ausgelagert werden können, wird verstärkt diskutiert.

Die Entwicklung von neuen Modellen für die Beschreibung von Polymerisationen stellt eine typisch akademische Arbeit dar. Diese Modelle werden sinnvoller Weise in kommerzieller Software (Aspen[®], Predici[®], g-PROMS[®]) implementiert, die sich inzwischen zu einem sehr leistungsfähigen Instrument entwickelt hat.

Dem SCALE-UP HETEROGENER REAKTIONSSYSTEME wird eine zunehmende Bedeutung beigemessen

In diesem Zusammenhang ist die Modellierung des Stoff- und Wärmetransports in heterogenen und hochviskosen Systemen von großer Bedeutung. Der Einfluß von Misch-, Rühr- und Scherprozessen auf die Morphologie und Eigenschaften der Produkte ist hier von besonderem Interesse. Angesichts der Komplexität der Polyreaktionen werden die zu lösenden grundlegenden Fragen die Zusammenarbeit von Strömungsmechanikern mit Ingenieuren anderer Disziplinen, Chemikern und Informatikern erfordern, die auch die Simulationstechniken weiterentwickeln müssen. Während CFD-Verfahren (Computational Fluid Dynamics) bei Systemen mit konstanten Stoffeigenschaften gut entwickelt sind, befinden sich diese Methoden für Prozesse, bei denen sich im Verlauf der Reaktion die Stoffdaten signifikant ändern und Phasen entweder entstehen oder verschwinden, noch in den Anfängen.

Die Problematik des MISCHENS sollte in der akademischen Forschung intensiver bearbeitet werden

Beim Mischen von hochviskosen mit niedrigviskosen Phasen und dem Vermischen sehr unterschiedlicher Volumina sind in der Praxis häufig erhebliche Probleme zu bewältigen. Die Thematik ist von großer industrieller Relevanz, beispielsweise für die Extrusions- und Knetertechnologie, bei der Zugabe von Stoppnern, Initiatoren und Katalysatoren, dem Einmischen von niederviskosen Recycle-Strömen u.v.a.m. Eventuell treten auch beim Einsatz von Mikroreaktoren Mischprobleme auf.

Die Entwicklung ROBUSTER ONLINE-SENSORIK ist weiterhin von großem Interesse für die Praxis

Es ist zu hinterfragen, welche neuen Verfahren zusätzlich zu den spektroskopischen Methoden erfolgversprechend sind. Bei der Industrie besteht eine prinzipielle Bereitschaft, neue Methoden in Kooperation mit akademischen Gruppen zu testen, beispielsweise indem sie Anlagen für praxisnahe Versuche zur Verfügung stellt.

Neben apparativen Entwicklungen bietet auch die modellgestützte Sensorik ein erhebliches Potential für den Einsatz in Prozeßüberwachung und -steuerung sowie Qualitätskontrolle.

High-Throughput-Verfahren geben der POLYMERANALYTIK einen neuen Schub

Gesucht werden neue Verfahren, die rasch und parallel viele Proben hinsichtlich praxisrelevanter Eigenschaften charakterisieren können. Häufig ist es erfolgversprechend, Ersatzgrößen zu suchen wie beispielsweise die Abdruckgeometrie heißer Kugeln auf der Oberfläche eines Polymeren als Maß für seine Glasübergangstemperatur oder die Zersetzung von Polymeren unter dem Einfluß von IR-Strahlung (in inerter Atmosphäre) zur Charakterisierung ihrer Brandeigenschaften.

C. NEUE CHEMISCHE ENTWICKLUNGEN

Die praktische Einsetzbarkeit der KONTROLLIERTEN RADIKALISCHEN POLYMERISATION ist noch immer ungeklärt

Die unter dem Begriff 'kontrollierte radikalische Polymerisation' zusammengefaßten Polyreaktionen stoßen heute noch auf technische Probleme; die Korrosion in den Anlagen ebenso wie die Entfernung des Katalysators und seiner Folgeprodukte aus dem Produkt und ausreichende Raum-Zeit-Ausbeuten werden noch nicht befriedigend beherrscht. Diesen Problemen stehen jedoch Vorteile bei der Erzeugung neuer Produkte bzw. Produkteigenschaften (beispielsweise die Synthese von Block-Copolymeren) gegenüber, deren Bedeutung aber noch nicht abschließend geklärt ist.

Die ÜBERGANGSMETALLKATALYSIERTE POLYMERISATION VON MONOMEREN außerhalb der Olefine ist ein attraktives, verhältnismäßig neues Thema

Arbeiten auf diesem Gebiet zur Polymerisation funktioneller Monomere, beispielsweise auch die Untersuchung von Systemen, bei denen Wasser als Lösungsmittel Verwendung findet, könnten Fortschritte für die Polymerisationstechnik bedeuten und neue Polymerarchitekturen zugänglich machen.

Die STEUERUNG DER STRUKTUR VON POLYMEREN ÜBER PFROPFREAKTIONEN wird hinsichtlich seiner Relevanz eventuell unterschätzt

Zur Kinetik von Pfropfreaktionen ist relativ wenig bekannt. Die Thematik spielt in der Industrie eine große Rolle z.B. bei der Herstellung von Superabsorbentpolymeren und Austauschharzen.

So sind z.B. die Verteilung der Pfropfstellen, die gezielte Einstellung des Pfropfdichtenverlaufs bzw. die Einstellung von teilweiser Vernetzung unterhalb des Gelpunktes in ihrem zeitlichen Verlauf schwer zu regulieren.

Die REAKTIONEN AN DER POLYMER-OBERFLÄCHE und die STRUKTURIERUNG VON OBERFLÄCHEN sind Themen steigender Attraktivität.

D. NEUE PRODUKTE

Die VERFAHRENSTECHNIK ZUR HERSTELLUNG VON NANOPARTIKELN wird eines der großen Themen der nahen Zukunft sein.

Der Miniemulsionstechnik im Bereich nanoskaliger Polymerpartikel wird ein erhebliches Entwicklungspotential für die Herstellung nanopartikulärer Systeme mit sehr enger Größenverteilung zuge-
traut. Allerdings muß geklärt werden, wie das Verfahren im großen Maßstab durchgeführt werden kann. Diese Einschätzung bezieht sich auch auf inverse Miniemulsionen und auch auf den Einsatz von Miniemulsionstechniken zur Herstellung anorganischer Systeme.

Als generell wichtig werden die in-situ-Kontrolle von Größenverteilung, Oberflächenbeschaffenheit ebenso wie Verfahren zur Ummantelung/Verkapselung der Teilchen angesehen.

Auch in diesem Zusammenhang kommt der Modellierung der Transportvorgänge und dem Phasenverhalten große Bedeutung zu.

Pharmakologisch und medizintechnisch relevante Fragestellungen erlangen steigende Bedeutung

Neue Drug-Delivery-Systeme sind von steigendem Interesse – das Aufgreifen neuer Ergebnisse wird jedoch häufig durch Bedenken behindert, die sich auf den erwarteten Aufwand für eine behördliche Zulassung beziehen. Bei neuen, sehr innovativen Ansätzen wird die Industrie dennoch Interesse zeigen. Vielversprechend erscheinen beispielsweise mit Antikörpern gelabelte Nanopartikel für das Targeting. Berücksichtigt werden muß allerdings, daß an polymere Trägermaterialien extreme Anforderungen hinsichtlich reproduzierbarer Herstellung und Einheitlichkeit gestellt werden, was eine besondere Herausforderung für die Polymerisationstechnik darstellt.

Arbeiten zur BIOABBAUBARKEIT VON POLYMEREN zielen auf Marktnischen

Die Einschätzung der Bedeutung dieser Eigenschaft im Hinblick auf die Behandlung von Kunststoffabfällen hat erheblich nachgelassen. Die Bioresorptionsfähigkeit als wichtige Eigenschaft für den Einsatz von Polymeren im medizinischen Bereich hat jedoch weiterhin hohe Relevanz. Dies gilt auch für den möglichen Einsatz von Polymeren in anderen Bereichen der Medizintechnik.

Die Erzeugung hierarchischer Strukturen aus Polymeren ist weiter relevant

Komplexe Polymerarchitekturen mit prinzipiell einfachen Verfahren zu erzielen, ist für die Herstellung von Spezialpolymeren aus konventionellen Monomeren attraktiv. Hierzu zählen Verfahren zur Erzeugung spezieller Kern-Schale-Strukturen mit Techniken der Emulsions- bzw. Suspensionspolymerisation, bi- und multimodaler Systeme, oberflächenmodifizierter Emulsionspolymerisate, Hybridmaterialien durch Umhüllen anorganischer Partikel mit amphiphilen Polymeren u.v.a.m.

Die hier dargestellten Bewertungen und Kommentare stellen das Ergebnis vielfältiger Befragungen und intensiver Diskussionen dar. Dennoch ist den Autoren bewußt, daß es sich nur um eine Momentaufnahme handeln kann, die darüber hinaus nicht jedem Detail des breiten Spektrums der Polymerisationstechnik gerecht werden kann. Die Autoren freuen sich daher über Anregungen und kritische Kommentare aus der Leserschaft der Nachrichten aus der Chemie.

E-Mail-Adressen:

michael.droescher@degussa.com

klaus-dieter.hungenberg@basf-ag.de

moritzhu@chemie.uni-hamburg.de

mrehahn@dki.tu-darmstadt.de

manfred.stickler@degussa.com

wagemann@dechema.de

wegner@mpip-mainz.mpg.de