

1 Modellierung der Polymerisation im Doppelschneckenextruder

Für eine ökonomische Herstellung von PLA ist ein kontinuierlicher, einstufiger Prozess wünschenswert. Eine attraktive Option hierfür ist die Polymerisation mittels Reaktivextrusion (Jacobsen et al. 2000). Für Reaktivextrusionsprozesse werden in der Regel aufgrund ihrer überlegenen Vermischungseigenschaften Doppelschneckenextruder genutzt. Voraussetzung für die Polymerisation in einem Extruder ist, dass die Reaktionszeit in der gleichen Größenordnung wie im Extruder realisierbare Verweilzeiten liegt. Laut Jacobsen et al. 2000 sind hierbei im Gegensatz zur Polymerisation im Rührkessel um 80 % reduzierte Verweilzeiten für die Reaktion ausreichend. Für den Doppelschneckenextruder gibt es einige Modellierungsansätze, die teils auch in kommerziell vertrieben werden. In der Literatur wurden bislang nur wenige Studien zur Herstellung von PLA mittels Reaktivextrusion durchgeführt (Quellen). Noch weniger dieser Studien modellieren das Reaktionssystem im Extruder. Die Modellierung der Reaktivextrusion ist komplex aufgrund der vielen miteinander wechselwirkenden Effekte. Neben der eigentlich ablaufenden Reaktion ist die davon abhängige Modellierung des Materialflusses und der Vermischung erforderlich. Eine vereinfachte Übersicht der zu modellierenden Effekte und deren Wechselwirkungen ist in Abbildung 2 dargestellt. Für die Modellierung wurden in der

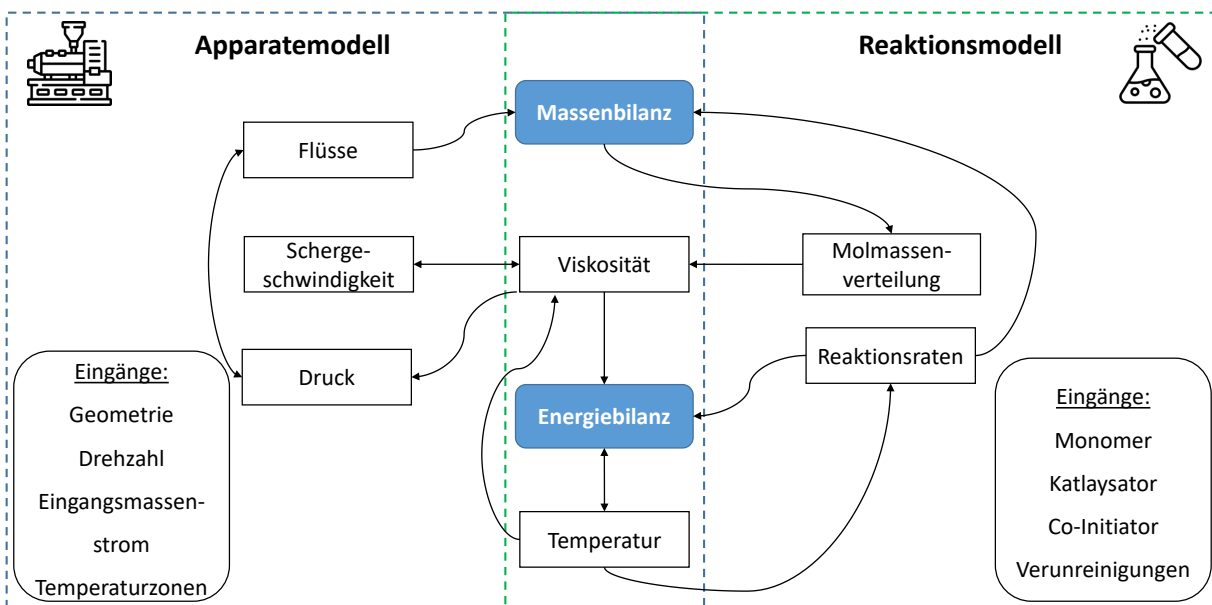


Figure 1: Vereinfachter Überblick der Abhängigkeiten einiger Größen in der Reaktivextrusion.

Literatur bislang zwei verschiedene Ansätze verwendet. Der erste Ansatz besteht in der Berechnung der Verweilzeitverteilung im Doppelschneckenextruder unter Vernachlässigung der Reaktion. Anschließend wird die Reaktion mit dieser Verweilzeitverteilung berechnet. Durch diese Entkopplung von Apparate- und Reaktionsmodell, ist die Berechnung einerseits deutlich weniger komplex, auf der anderen Seite jedoch weniger genau.

1.1 Doppelschneckenextruder allgemein

Im folgenden wird nur der dichtkämmernde, gleichläufige Doppelschneckenextruder betrachtet. Bezeichnung der typischen Schraubenelemente:

- Schraube: z.B. 60/30 Right - 60 mm Gewindesteigung (pitch) und 30 mm Länge, rechtsdrehend (Downstream fördernd, Left entsprechend Upstream fördernd)
- Knetblock: z.B. 45/5/30 - 45° Anstellwinkel (staggering angle), 5 Scheiben, 30 mm Länge

Linksdrehende Schraubenelemente oder nicht fördernde Knetblöcke mit mehr als 90° Anstellwinkel (90° = neutral) werden auch als beschränkende (restrictive) Elemente bezeichnet, da sich das Material dort aufstaut und sie so den Druck erhöhen.

1.2 Viskosität der Polymerschmelze

1.3 Druckberechnung

Wenn der Förderstrom einzelner Extruderelemente kleiner ist als der eingehende Massenstrom, staut sich Material in diesen auf. Dies kann in verschiedenen Fällen passieren:

- die Gewindesteigung eines rechtsdrehenden Schraubenelementes ist zu klein (nur theoretischer Fall)
- bei einem linksdrehenden Schraubenelement ist der Förderstrom negativ
- nichtfördernde oder nur wenig fördernde Knetblöcke
- Düse bei Extruderauslass

Es wird angenommen, dass sich nur in vollständig gefüllten Extruderelementen Druck aufbauen kann. Ist ein Element nicht vollständig gefüllt, herrscht in diesem Umgebungsdruck und es gilt folgende Massenbilanz:

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{ein} \dot{m}_{D,ein} + \dot{m}_{P,ein} - \sum_{aus} \dot{m}_{D,aus} \quad (1)$$

In vollständig gefüllten Elementen hingegen herrscht ein Druck $p \neq p_U$. Unter der Annahme, dass die Dichte unabhängig vom Druck ist und die Masse im Reaktor sich folglich nicht ändert, ergibt sich:

$$0 = \sum_{ein} \dot{m}_{D,ein} + \dot{m}_{P,ein} - \sum_{aus} \dot{m}_{D,aus} + \dot{m}_{P,aus} \quad (2)$$

Die Schleppströmungen \dot{m}_D können auf Basis des aktuellen Füllstands berechnet werden. Die Druckströme \dot{m}_P berechnen sich aus der Druckdifferenz zu benachbarten Reaktoren:

$$\dot{m}_P = \frac{k_P \rho}{d \Omega \eta} \Delta p \quad (3)$$

Hieraus lässt sich für den gesamten Extruder mit n Reaktoren ein lineares Gleichungssystem mit folgender Form aufstellen:

$$A \cdot p = B \quad (4)$$

mit $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$, $p \in \mathbb{R}^{n \times 1}$, and $B \in \mathbb{R}^{n \times 1}$. Anhand der Beispielkonfiguration in Abbildung 3 soll der Aufbau des sich ergebenden linearen Gleichungssystems gezeigt werden. In den Reaktoren 1 und 4 ist der Druck

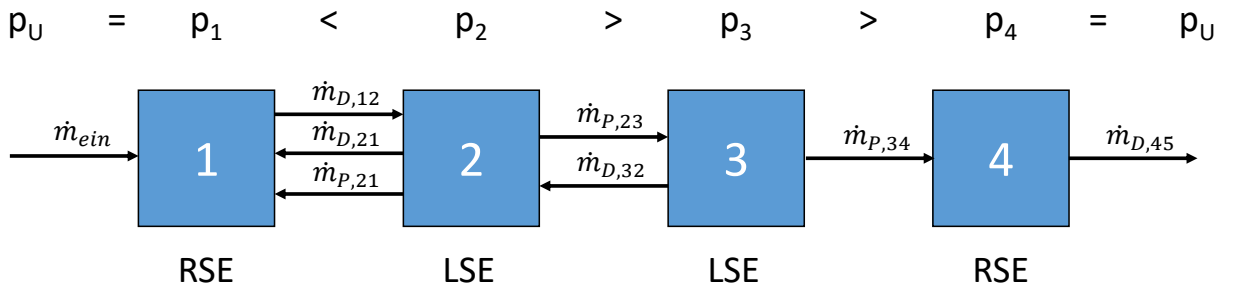


Figure 2: Beispielkonfiguration für die Aufstellung des linearen Gleichungssystems für die Druckverlaufsberechnung.

gleich dem Umgebungsdruck. Für die Reaktoren 2 und 3 ergibt sich für die Massenbilanz:

$$\begin{aligned} \text{Reaktor 2: } 0 &= \dot{m}_{D,12} + \dot{m}_{D,32} - \dot{m}_{D,21} - \dot{m}_{P,21} - \dot{m}_{P,23} \\ &= \dot{m}_{D,12} + \dot{m}_{D,32} - \dot{m}_{D,21} - \frac{k_{P,2}\rho}{d\Omega_2\eta_2} (p_2 - p_1) - \frac{k_{P,2}\rho}{d\Omega_2\eta_2} (p_2 - p_3) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\Leftrightarrow -\frac{k_{P,2}\rho}{d\Omega_2\eta_2} p_1 + 2\frac{k_{P,2}\rho}{d\Omega_2\eta_2} p_2 - \frac{k_{P,2}\rho}{d\Omega_2\eta_2} p_3 = \dot{m}_{D,12} + \dot{m}_{D,32} - \dot{m}_{D,21} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{Reaktor 3: } 0 &= \dot{m}_{P,23} - \dot{m}_{D,32} - \dot{m}_{P,34} \\ &= \frac{k_{P,2}\rho}{d\Omega_2\eta_2} (p_2 - p_3) - \dot{m}_{D,32} - \frac{k_{P,3}\rho}{d\Omega_3\eta_3} (p_3 - p_4) \end{aligned} \quad (7)$$

$$\Leftrightarrow -\frac{k_{P,2}\rho}{d\Omega_2\eta_2} p_2 + \frac{k_{P,2}\rho}{d\Omega_2\eta_2} p_3 + \frac{k_{P,3}\rho}{d\Omega_3\eta_3} p_3 - \frac{k_{P,3}\rho}{d\Omega_3\eta_3} p_4 = -\dot{m}_{D,32} \quad (8)$$

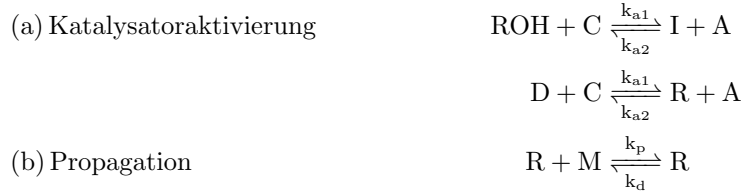
Daraus folgt für die Druckberechnung folgendes lineares Gleichungssystem:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{k_{P,2}\rho}{d\Omega_2\eta_2} & 2\frac{k_{P,2}\rho}{d\Omega_2\eta_2} & -\frac{k_{P,2}\rho}{d\Omega_2\eta_2} & 0 \\ 0 & -\frac{k_{P,2}\rho}{d\Omega_2\eta_2} & \frac{k_{P,2}\rho}{d\Omega_2\eta_2} + \frac{k_{P,3}\rho}{d\Omega_3\eta_3} & -\frac{k_{P,3}\rho}{d\Omega_3\eta_3} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_U \\ \dot{m}_{D,12} + \dot{m}_{D,32} - \dot{m}_{D,21} \\ -\dot{m}_{D,32} \\ p_U \end{pmatrix} \quad (9)$$

Das Gleichungssystem kann in Matlab z.B. mit der Funktion *linsolve* nach dem Druck gelöst werden.

1.4 Vereinfachtes Reaktionssystem

Für die Modellierung der Reaktivextrusion wird zunächst folgendes Reaktionssystem genutzt:



Die einzelnen Population (R: aktive Ketten, D: inaktive Ketten) werden nicht bezüglich der Kettenlänge unterschieden. Zusätzlich wird ein Reaktionssystem angenommen, in dem der Ligand des Katalysators nicht als Kettenstarter fungiert.

Für einen Batchreaktor ergibt sich damit unter Annahme einer isochoren Reaktion folgendes Gleichungssystem:

$$\frac{dM}{dt} = -k_p M (I + R) + k_d R \quad (10)$$

$$\frac{dROH}{dt} = -k_{a1} C ROH + k_{a2} AI \quad (11)$$

$$\frac{dC}{dt} = -k_{a1} C (D + ROH) + k_{a2} A (ROH + D) \quad (12)$$

$$\frac{dI}{dt} = k_p MI + k_{a1} C ROH - k_{a2} AI \quad (13)$$

$$\frac{dA}{dt} = k_{a1} C (D + ROH) - k_{a2} A (R + I) \quad (14)$$

$$\frac{dR}{dt} = k_p MI + k_{a1} CD - k_{a2} AR \quad (15)$$

$$\frac{dD}{dt} = -k_{a1} CD + k_{a2} AR \quad (16)$$

1.5 Bilanzierung der Reaktoren

Komponentenmassenbilanz für einen CSTR:

$$\begin{aligned}
\frac{dm_i}{dt} &= \frac{dm_i}{dt}|_{\text{Fluss}} + \frac{dm_i}{dt}|_{\text{Reaktion}} \\
&= \sum_{\text{ein}} \dot{m}_{\text{ein}} w_{i,\text{ein}} - \sum_{\text{aus}} \dot{m}_{\text{aus}} w_{i,\text{aus}} + \frac{d(c_i V M_i)}{dt}|_{\text{Reaktion}} \\
&= \sum_{\text{ein}} \dot{m}_{\text{ein}} w_{i,\text{ein}} - \sum_{\text{aus}} \dot{m}_{\text{aus}} w_{i,\text{aus}} + \left[\frac{dc_i}{dt} V M_i + c_i \frac{dV}{dt} M_i + c_i V \frac{dM_i}{dt} \right]_{\text{Reaktion}}
\end{aligned} \tag{17}$$

Die zeitliche Änderung der molaren Konzentration kann mittels des für das Batchsystem bestimmten Gleichungssystems berechnet werden. Die zeitliche Änderung des Gesamtvolumens kann mittels der Gesamtmassenbilanz um einen Reaktor bestimmt werden. Da die Reaktion isochor ist gilt:

$$\begin{aligned}
\frac{dm}{dt} &= \rho \frac{dV}{dt} = \sum_{\text{ein}} \dot{m}_{\text{ein}} - \sum_{\text{aus}} \dot{m}_{\text{aus}} \\
\Leftrightarrow \frac{dV}{dt} &= \frac{\sum_{\text{ein}} \dot{m}_{\text{ein}} - \sum_{\text{aus}} \dot{m}_{\text{aus}}}{\rho}
\end{aligned} \tag{18}$$

Für die Polymerspezies findet während der Reaktion durch das Kettenwachstum eine Änderung der molaren Masse statt. Da eine Differenzierung der molaren Massen zwischen den aktiven und inaktiven Polymerspezies nicht möglich ist, wird die molare Masse für beide Spezies zusammen berechnet:

$$M_n = 2M_{\text{rep}} \frac{M_0 - M}{R + D} + M_I \tag{19}$$

M_{rep} ist die molare Masse der Wiederholungseinheit und M_I die Molmasse des Initiatormoleküls. Diese Gleichung gilt nur, wenn der Einfluss von Kettenbruch auf die zahlenmittlere Molmasse vernachlässigt wird. Die zeitliche Änderung der zahlenmittleren molaren Masse des Polymers berechnet sich dann wie folgt:

$$\begin{aligned}
\frac{dM_n}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(2M_{\text{rep}} \frac{M_0 - M}{R + D} + M_I \right) \\
&= 2M_{\text{rep}} \frac{(M - M_0) \left(\frac{dR}{dt} + \frac{dD}{dt} \right) - \frac{dM}{dt} (R + D)}{(R + D)^2}
\end{aligned} \tag{20}$$

Da zu Beginn der Reaktion noch kein Polymer vorliegt, ist der Nenner 0 bzw. in den ersten Sekunden sehr klein, sodass numerische Probleme auftreten. Bei der Nutzung eines Katalysators, der nicht als Kettenstarter fungieren kann, kann unter der bereits bei der Modellierung der Reaktion getroffenen Annahme einer quasi-instantanen Kettenaktivierung, die Gleichung vereinfacht werden:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{dD}{dt} = 0 \tag{21}$$

$$R + D = ROH_0 \tag{22}$$

$$\Rightarrow \frac{dM_n}{dt} = -2M_{\text{rep}} \frac{\frac{dM}{dt}}{ROH_0} \tag{23}$$

Für den Fall, dass der Katalysator ebenfalls Polymerketten startet, ist die Annahme, dass die Anzahl der Polymerketten der Anzahl des zu Beginn vorliegenden Co-Initiators entspricht, nicht mehr gültig. Da der Kettenstart durch Katalysator deutlich langsamer ist als der Kettenstart mit einem Co-Initiatormolekül, können zwei Fälle unterschieden werden, um numerische Instabilitäten zu vermeiden:

$$\frac{dM_n}{dt} = \begin{cases} -2M_{\text{rep}} \frac{\frac{dM}{dt}}{ROH_0} & \text{wenn } ROH \geq \epsilon \\ 2M_{\text{rep}} \frac{(M - M_0) \left(\frac{dR}{dt} + \frac{dD}{dt} \right) - \frac{dM}{dt} (R + D)}{(R + D)^2} & \text{wenn } ROH < \epsilon \end{cases} \tag{24}$$

References

- Brun, Roland et al. (2002). “Practical identifiability of ASM2d parameters—systematic selection and tuning of parameter subsets”. In: *Water research* 36.16, pp. 4113–4127. ISSN: 0043-1354. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00104-5.
- Hulburt, H. M. and S. Katz (1964). “Some problems in particle technology”. In: *Chemical Engineering Science* 19.8, pp. 555–574. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/0009-2509(64)85047-8.
- Jacobsen, S. et al. (2000). “Single-step reactive extrusion of PLLA in a corotating twin-screw extruder promoted by 2-ethylhexanoic acid tin(II) salt and triphenylphosphine”. In: *Polymer* 41.9, pp. 3395–3403. ISSN: 00323861. DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00507-8.
- P. Rosa, Raphael, Filipe V. Ferreira, and Liliane M.F. Lona (2021). “Modeling of Ring Opening Polymerization: A short review with insights on how to develop the method of moments”. In: *Chemical Engineering Science* 246, p. 116934. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2021.116934.
- Tanzi, M. C. et al. (1994). “Cytotoxicity of some catalysts commonly used in the synthesis of copolymers for biomedical use”. In: *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 5.6-7, pp. 393–396. ISSN: 0957-4530. DOI: 10.1007/BF00058971.
- Zapata-González, Iván and Enrique Saldívar-Guerra (2023). “The method of moments used in polymerization reaction engineering for 70 years: An overview, tutorial, and minilibrary”. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 101.9, pp. 5324–5356. ISSN: 0008-4034. DOI: 10.1002/cjce.24972.