

**The extruder as a
polymerisation reactor
for styrene based polymers**

CIP-DATA KONINKLIJKE BIBLIOTHEEK, DEN HAAG

Goot, Atze Jan van der

The extruder as a polymerisation reactor for styrene based
polymers / Atze Jan van der Goot. - [S.l. : s.n.]. - 111.

Thesis Rijksuniversiteit Groningen. - With ref.

ISBN 90-367-0587-8

NUGI 813

Subject headings: extruders / polymerization / styrene

Rijksuniversiteit Groningen

**The extruder as a polymerisation reactor
for styrene based polymers**

Proefschrift

ter verkrijging van het doctoraat in de
Wiskunde en Natuurwetenschappen
aan de Rijksuniversiteit Groningen
op gezag van de
Rector Magnificus Dr. F. van der Woude
in het openbaar te verdedigen op
vrijdag 19 april 1996
des namiddags te 2.45 uur precies

door

Atze Jan van der Goot

geboren op 17 mei 1968
te Leeuwarden

Promotor: Prof. dr. ir. L.P.B.M. Janssen

Dankwoord

Aan de totstandkoming van dit proefschrift hebben veel mensen een bijdrage geleverd. Een aantal van hen wil ik graag persoonlijk bedanken.

Allereerst dank ik prof. dr. ir. L.P.B.M. Janssen voor het bieden van de mogelijkheid tot het doen van dit promotieonderzoek. Ik wil hem verder danken voor de interesse voor en begeleiding van het onderzoek.

De leden van de leescommissie, prof. dr. ir. L.L. van Dierendonck (RuG), prof. dr. F.L. Binsbergen (TUE) en prof. dr. P.D. Iedema (UvA) dank ik voor de snelle beoordeling van het proefschrift en hun nuttige kritieken.

De bijdrage vanuit het KSLA is zeer belangrijk geweest voor het onderzoek. Met name "aanspreekpunt" dhr. W. Sjardijn stond altijd klaar voor discussies over het onderzoek. Dr. T. Graafland, die halverwege het onderzoek prof. Binsbergen opvolgde, wil ik danken voor de kundige adviezen.

Het samenwerken met afstudeerders heb ik als inspirerend ervaren. Rienk Hetteema, Frank Wubbolts, Marten de Groot, Siske Klaassens, Rein Dam en Olaf Poorter hebben elk op hun eigen wijze een belangrijke bijdrage geleverd aan dit promotieonderzoek.

Het omzetten van ideeën naar een concrete opstelling is een vak apart. In dit traject heeft Laurens Bosgra een onmisbare rol gespeeld. Marcel de Vries en Jan Bolhuis dank ik voor de hun slimme tips en technische ondersteuning. Ook de werkplaats heeft een aantal essentiële onderdelen gemaakt voor de opstelling. Verder dank ik Jan Henk Marsman voor de hulp bij de analyse. Natuurlijk mogen de secretaresses Gerda Everts en Anne Bouwmeester niet ontbreken in dit dankwoord.

Dhr. G.O.R. Alberda van Ekenstein, dhr. H. Nijland en dhr. B. Kwant van de vakgroep Polymeerchemie dank ik voor hun nuttige adviezen en hulp bij de analyse van mijn polymeren.

De tijd bij Technische Scheikunde heb ik als zeer prettig ervaren. Met name kamergenoot Arne Bollen zorgde voor een goede sfeer tijdens het werk. Bovendien leverde hij vaak interessante meningen over mijn onderzoek en manuscript. Daarnaast dank ik Hetty Jongbloed, Tjaart Molenkamp en Ineke Ganzeveld voor de gezellige tijd en het kritisch doorlezen van het manuscript. Aan het bezoek aan de ANTEC'95 in Boston denk ik met plezier terug, waarbij ik Machteld van der Burgt dank voor de "begeleiding" op mijn eerste verre reis.

Tenslotte dank ik mijn ouders, Marjan en Loek en mijn vrienden voor hun steun en warme belangstelling gedurende het gehele onderzoek.

ACKNOWLEDGEMENT

The financial support received from Shell Research Amsterdam for the project described in this thesis is gratefully acknowledged.

Contents

1. Introduction	1
1.1 Reactive extrusion	1
1.2 The extruder as a polymerisation reactor	2
1.3 Classification of extruders	3
1.4 About this thesis	4
References	5
2. The counterrotating twin screw extruder	7
2.1 Twin screw extruders	7
2.2 Extruder theory	8
2.2.1 The C-shaped chamber	10
2.2.2 The leakage flows	11
2.2.3 The partially filled zone	13
2.2.4 The fully filled zone	14
2.2.5 The mean residence time	15
2.2.6 Flow profiles in the C-shaped chamber	15
2.2.7 Pressure differences inside the chamber	19
2.3 Residence time distribution	21
2.3.1 Experimental set-up	22
2.3.2 Materials	22
2.3.3 The RTD-measurements	22
2.3.4 The influence of throughput and screw rotation rate	23
2.3.5 The partially filled zone	25
2.3.6 The number of fully filled chambers	28
2.3.7 Reproducibility and sensitivity analysis	29
2.4 Evaluation of the existing extruder models	30
2.5 Conclusions	32
Nomenclature	33
References	35
Appendix	36
3. Polystyrene and Styrene copolymers: Applications, synthesis and kinetics	39
3.1 Applications	39
3.1.1 Styrene and polystyrene	39
3.1.2 Blends of polystyrene	40
3.1.3 Co- and terpolymers of styrene	40
3.1.4 The copolymerisation in this thesis	41
3.2 The polymerisation kinetics	41

3.2.1	The homopolymerisation	41
3.2.2	The co- and terpolymerisation	43
3.3	Experimental	46
3.3.1	Thermal polymerisation of St-BMA	46
3.3.2	The reactivity ratios of St-BMA	47
3.3.3	The polymerisation kinetics of St-BMA	48
3.4	Conclusions	50
	Nomenclature	51
	References	52
4.	Reactive extrusion of St-BMA	55
4.1	The extruder as a polymerisation reactor: Working Domain	55
4.2	The extruder as a polymerisation reactor: Experimental set-up	55
4.3	The polymerisation of St-BMA in the extruder	57
4.3.1	Experimental	57
4.3.2	Product analysis	58
4.3.3	Results	58
4.4	Prepolymerisation	59
4.4.1	Experimental	60
4.4.2	The effect of prepolymerisation on the process	60
4.4.3	Comparison with the patent by Kelley (1993)	61
4.5	The molecular weight of the polymer	62
4.6	Reproducibility	65
4.7	Conclusions	66
	References	66
5.	The influence of the polymer melt viscosity on the working domain in reactive extrusion	67
5.1	Introduction	67
5.2	The influence of crosslinking on the material properties	68
5.2.1	The influence of DVB on the polymer melt viscosity	68
5.2.2	The influence of DVB on the kinetics	70
5.3	The extruder experiments	71
5.3.1	Experimental	71
5.3.2	The effect of DVB on the product properties	71
5.3.3	The effect of DVB on the process	73
5.4	Conclusions	77
	References	77
6.	The influence of the rate of polymerisation on the working domain in reactive extrusion	79
6.1	The influence of Mah on material properties	79
6.1.1	The influence of Mah on the kinetics	80

6.1.2 The influence of Mah on the polymer melt viscosity	81
6.2 The extrusion experiments	83
6.2.1 Experimental	83
6.2.2 The effect of Mah on the product properties	83
6.2.3 The influence of the initiator concentration and extrusion parameters on the molecular weight	84
6.2.4 The effect of Mah on the process	85
6.3 Conclusions	88
References	89
7. Generalisation of the results	91
7.1 The Interaction diagram	91
7.2 Deviations from the Interaction diagram	93
7.3 A new theory for reactive extrusion	93
7.4 Conclusions	98
References	98
8. The synthesis of PS, HIPS and PS/PPE via reactive extrusion	99
8.1 Reactive extrusion of styrene	99
8.1.1 The effect of extruder parameters on the polymerisation of St	100
8.1.2 The effect of the initiator concentration on the molecular weight of the polymer	101
8.1.3 The effect of a chain transfer agent	102
8.2 The synthesis of PS/PPE-blends	103
8.2.1 Experimental	103
8.2.2 Results	104
8.3 The synthesis of HIPS via reactive extrusion	105
8.3.1 Experimental	106
8.3.2 Results	106
8.4 Conclusions	110
Nomenclature	111
References	111
9. Conclusions	113
Summary	115
Samenvatting	119