

# **Peroxidisch-induzierte Verknüpfungsreaktionen von Pflanzenölen**

–

## **Vom Batch zum kontinuierlichen Verfahren**

---

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Fachbereich Chemie der Fakultät für Mathematik, Informatik und  
Naturwissenschaften der Universität Hamburg

vorgelegt von Franziska Huß

Hamburg, 2017



Die vorliegende Promotionsarbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2012 bis März 2017 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. H.-U. Moritz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Hans-Ulrich Moritz

2. Gutachter: PD Dr. Christoph Wutz

Tag der Disputation und Freigabe: 5. Mai 2017



## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich all jenen aufrichtig danken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Hans-Ulrich Moritz möchte ich für die Überlassung dieses spannenden Themas danken. Ich danke für viele hilfreiche und zielführende Diskussionen sowie für das in mich gesetzte Vertrauen.

Herrn PD Dr. Christoph Wutz danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Dr. Werner Pauer danke ich für seine Beratung bei zahlreichen Fragestellungen und für diverse hilfreiche Anregungen bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Ich bedanke mich bei Herrn Dr. Rüdiger Braun und seinen Mitarbeitern für die Initiierung dieses Projekts sowie viele anregende Gespräche zu Beginn meiner Promotion.

Herrn Carsten Brandt danke ich für die Arbeiten zum Thema „Entwicklung eines Verfahrens zur kontinuierlichen Polymerisation von hochölsäurehaltigem Sonnenblumenöl in einem Schlaufenreaktor“ im Rahmen seiner Diplomarbeit.

Frau Deborah Ammon danke ich für die Unterstützung bei der Entwicklung eines Verfahrens zur Bestimmung des Initiator-Massenanteils im Rahmen ihrer Bachelorarbeit.

Susanne Grieser danke ich für die Durchführung der rheologischen Messungen und viele gemeinsame Mittagessen.

Michael Gröger danke ich für unzählige kleine und große Hilfestellungen.

Allen Mitarbeitern der TMC-Forschungswerkstatt danke ich für gute Zusammenarbeit und hilfreiche Anregungen.

Holger Stockhusen danke ich für die technische Unterstützung.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Moritz danke ich für die vielseitigen Hilfestellungen, wissenschaftliche Denkanstöße und angenehme Arbeitsatmosphäre, auch abseits der Laborarbeit.

Danken möchte ich außerdem Mania Madani für die freundschaftliche Unterstützung, den moralischen Beistand und viele leckere Pizzen während der gesamten Dissertationszeit.

Ein ganz besonderer Dank gebührt meiner gesamten Familie für ihre Unterstützung in allen Lebenslagen und ihr Interesse an meiner wissenschaftlichen Arbeit.

Selbstverständlich geht mein tief empfundener Dank an meine Eltern Ute und Peter Huß, die mir das Studium und diese Promotion durch ihre Großzügigkeit ermöglicht haben. Mir ist bewusst, dass ich mich sehr glücklich schätzen kann, Eltern wie euch zu haben. Ich hoffe, euch auch nur einen Bruchteil dessen zurückgeben zu können, was ihr alles für mich getan habt.

Zu guter Letzt möchte ich mich herzlich bei meinem Freund Daniel Sarközi bedanken, der mich immer wieder ermutigte diese Arbeit abzuschließen.

**Eidesstattliche Versicherung:**

*„Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.“*

Hamburg, den 13. März 2017



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Abstract</b> .....	<b>9</b>
<b>3</b>	<b>Nutzung nachwachsender Rohstoffe und Polymere in der chemischen Industrie</b> .....	<b>15</b>
3.1	<i>Synthetische und natürliche Polymere</i> .....	15
3.2	<i>Einsatzbereiche der nachwachsenden Rohstoffe</i> .....	16
3.3	<i>Pflanzenöle in der Schmierstoff-Industrie</i> .....	18
3.4	<i>Fette und Öle in der chemischen Industrie</i> .....	24
3.5	<i>Gewinnung und Zusammensetzung von Pflanzenölen</i> .....	26
<b>4</b>	<b>Stand der Forschung</b> .....	<b>29</b>
4.1	<i>Entwicklungen des Forschungsgebietes</i> .....	29
4.2	<i>Oleochemische Reaktionen im Überblick</i> .....	31
4.3	<i>Reaktionen zwischen Fettsäureestern und Peroxiden</i> .....	34
4.4	<i>Einblick in die Reaktionstechnik</i> .....	45
<b>5</b>	<b>Problemstellung</b> .....	<b>53</b>
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>55</b>
6.1	<i>Aufbau der drei unterschiedlichen Reaktoren</i> .....	55
6.2	<i>Synthese von C-HOSO in den drei Reaktortypen</i> .....	60
6.3	<i>Durchführung anderer Reaktionstypen</i> .....	61
6.4	<i>Bestimmung der Jodzahl nach Wijs (DIN 53241-1: 1995-5)</i> .....	63
<b>7</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>65</b>
7.1	<i>Verknüpfungsreaktion von HOSO mit dem Initiator Peroxid-A im diskontinuierlichen Rührkesselreaktor</i> .....	65
7.2	<i>Verknüpfungsreaktion von HOSO mit dem Initiator Peroxid-A im kontinuierlichen Schlaufenreaktor</i> .....	80
7.3	<i>Verknüpfungsreaktionen im kontinuierlichen Rohrreaktor</i> .....	88
7.4	<i>Jodometrische Bestimmung der Anzahl ungesättigter Verbindungen in den Verknüpfungsprodukten der unterschiedlichen Reaktortypen</i> .....	110
7.5	<i>NMR-spektroskopische Untersuchungen des Edukts und der Verknüpfungsprodukte der unterschiedlichen Reaktortypen</i> .....	117
7.6	<i>Bestimmung des Initiator-Massenanteils in den Verknüpfungsprodukten mittels ATR-FTIR-Spektroskopie</i> .....	133
7.7	<i>Untersuchung weiterer Initiatoren für die Verknüpfungsreaktion von HOSO</i> .....	146

---

<b>8</b>	<b>Ausblick</b> .....	<b>155</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>159</b>
<b>10</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>167</b>
10.1	<i>Allgemeine Abbildungen und Übersichtstabellen</i> .....	167
10.2	<i>Übersichtstabellen der durchgeführten Versuche</i> .....	171
10.3	<i>NMR-Spektren</i> .....	185
10.4	<i>Spektroskopische Bestimmung der Reaktionsordnung</i> .....	189
10.5	<i>Auflistung der eingesetzten Chemikalien</i> .....	191
10.6	<i>Auflistung der verwendeten Geräte</i> .....	194
10.7	<i>Aus der Dissertation hervorgegangene Publikationen</i> .....	195

**Abkürzungsverzeichnis**

AN	Säurezahl, <i>acid number</i>
Äq.	Äquivalente
ATR-FTIR	Abgeschwächte Totalreflexionsinfrarotspektroskopie, <i>attenuated total reflection infrared spectroscopy</i>
Azo-1	2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan] Dihydrochlorid
Azo-2	2,2'-Azobis{2-[1-(2-hydroxyethyl)-imidazolin-2-yl]propan} Dihydrochlorid
Azo-3	2,2'-Azobis(2-amidinopropan) Dihydrochlorid
Azo-4	2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)
Azo-5	2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril)
Azo-6	2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril)
C-HOSO	Produkt der Verknüpfungsreaktion, verknüpftes hochölsäurehaltiges Sonnenblumenöl, <i>crosslinked high-oleic sunflower oil</i>
C-Leinöl	Produkt der Verknüpfungsreaktion, verknüpftes Leinöl
C-SO	Produkt der Verknüpfungsreaktion, verknüpftes Sonnenblumenöl, <i>crosslinked sunflower oil</i>
C <sub>Peroxid</sub>	Peroxidkonzentration, Massenanteil Peroxid bezogen auf HOSO
DNS	Desoxyribonukleinsäure
DVB	Divinylbenzol
EDMA	Ethylenglykoldimethylacrylat
E-HOSO	Produkt der Epoxidierungsreaktion, epoxidiertes hochölsäurehaltiges Sonnenblumenöl, <i>epoxidized high-oleic sunflower oil</i>
EI	Epoxidindex
FA	Fettsäure, <i>fatty acid</i>
FAME	Fettsäuremethylester, <i>FA methyl ester</i>
FA-X	HOSO-Analoga, <i>oleic acid</i>
FA-Y	HOSO-Analoga, <i>distilled rapeseed fatty acid</i>
FNR	Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V.

FP	Flammpunkt
GPC	Gelpermeationschromatographie
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
HOSO	Hochölsäurehaltiges Sonnenblumenöl, <i>high-oleic sunflower oil</i>
JZ	Jodzahl
KW	Kohlenwasserstoffe
MAG	Monoacylglycerol, <i>monoacylglycerol</i>
MUFA	einfach ungesättigte Fettsäure, <i>monounsaturated FA</i>
NawaRo	Nachwachsende Rohstoffe
NMR	Kernspinresonanz, <i>nuclear magnetic resonance</i>
Peroxid-A	2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)-hexan
Peroxid-B	Cumolhydroperoxid
Peroxid-C	<i>tert</i> -Butyl-peroxy-2-ethylhexylcarbonat
Peroxid-D	<i>tert</i> -Butyl-peroxybenzoat
Peroxid -E	Butyl 4,4-bis( <i>tert</i> -butyldioxy)valerat
Peroxid-F	1,1-Di(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan
Peroxid-G	2,5-Dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)-hexan
Peroxid-H	2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)-hex-3-in
POZ	Peroxidzahl
PUFA	mehrfach ungesättigte Fettsäure, <i>polyunsaturated FA</i>
RNS	Ribonukleinsäure
SFA	gesättigte Fettsäure, <i>saturated FA</i>
SO	konventionelles Sonnenblumenöl
TAG	Triacylglycerol, <i>triacylglycerol</i>
VZ	Verseifungszahl

**Formelzeichen**

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bedeutung</b>
c	%	Massenanteil
ID	mm	Innendurchmesser
JZ	dimensionslos	Jodzahl
L	m	Länge
m	g	Masse, Gewicht, Einwaage
M	Nm	Drehmoment
OD	mm	Außendurchmesser
p	bar	Druck
t	min; h	Reaktionsdauer
$t_{1/2}$	min; h; d; w; y	Halbwertszeit
T	°C	Temperatur
T	dimensionslos	Titer/Normalfaktor Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Lsg. (0.1 mol/l)
V	mL	Volumen; Verbrauch Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Lsg (0.1 mol/l)
$\beta$	°	Kegelwinkel
$\gamma$	s <sup>-1</sup>	Schergeschwindigkeit
$\delta$	ppm	chemische Verschiebung
$\eta$	mPa s	dynamische Viskosität
$\sigma$	Pa	Schubspannung
$\tau$	min; h	Verweilzeit



## 1 Zusammenfassung

Nachwachsende Rohstoffe (NawaRo) treten in der Zeit der Verknappung von fossilen Rohstoffen immer mehr in den Fokus der Öffentlichkeit. Ökologische Gründe, wie die globale Erwärmung und Aspekte der Nachhaltigkeit, sind beispielsweise gute Argumente für die Nutzung von NawaRo. Aber auch politische Motivationen wie eine größere Unabhängigkeit von Erdöl liefernden Ländern sind erwähnenswert. Aufgrund der vielfältigen Gründe und der hohen öffentlichen Aufmerksamkeit sind NawaRo für die Forschung ein interessantes Themengebiet. Die Erforschung von Alternativen für Mineralöl und Mineralölprodukte spielen hierbei eine besonders große Rolle. In Deutschland wird seit der Jahrtausendwende wieder vermehrt auf dem Gebiet der NawaRo geforscht. Die effiziente Nutzung und die damit verbundene Rohstoffeinsparung sind wichtige Ziele für die Zukunft, wobei auch die Erneuerbarkeit und Regeneration der Rohstoffe beachtet werden soll.

Im Bereich der Schmierstoffe aus NawaRo ist besonders die Verlustschmierung beispielsweise von Kettensägen oder Drehrohröfen interessant. Ebenfalls von hohem Interesse ist der Einsatz von bio-basierten Schmiermitteln bei landwirtschaftlichen Nutzfahrzeugen. Sowohl die biologische Abbaubarkeit als auch die Umweltverträglichkeit spielen dabei eine Rolle. Zudem weisen solche Schmiermittel in einigen Fällen bessere Schmiereigenschaften als solche auf Mineralölbasis auf. Eine Möglichkeit zur Herstellung von bio-basierten Schmiermitteln ist die peroxidisch-induzierte Verknüpfungsreaktion von ungesättigten Fettsäureestern, wie sie in Pflanzenölen vorkommen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der peroxidisch-induzierten Verknüpfungsreaktion von hochölsäurehaltigem Sonnenblumenöl (HOSO) mit Peroxid-A (2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)-hexan) in einem diskontinuierlichen Rührkesselreaktor, einem kontinuierlichen Rohrreaktor und einem kontinuierlichen Schlaufenreaktor. Da die Eigenschaften der Verknüpfungsprodukte durch die Prozessführung beispielsweise durch das Konzentrationsprofil beeinflusst werden können, wurden unterschiedliche Reaktortypen eingesetzt und miteinander verglichen. HOSO enthält im Vergleich zu konventionellem Sonnenblumenöl SO (14-39 %) einen deutlich höheren Massenanteil Ölsäure (75-90 % bezogen auf Gesamtfettsäuren). Da ein peroxidische Initiator verwendet wurde, wurde ein radikalischer Reaktionsmechanismus zum Kettenaufbau erwartet. Der bifunktionelle Initiator Peroxid-A ist notwendig, da die Doppelbindungen der Fettsäureester sterisch schwerer zugänglich sind als die von  $\alpha$ -Olefinen oder Vinylverbindungen.

Als ein wichtiges Charakteristikum von Schmierstoffen sollte die dynamische Viskosität  $\eta^1$ , welche bei der Reaktion von HOSO mit dem Peroxid-A erhöht wird, für die unterschiedlichen Verknüpfungsprodukte (C-HOSO, *crosslinked* HOSO) mit Hilfe der Kegel-Platte-Geometrie im AR-G2-Rheometer der Firma TA-INSTRUMENTS bestimmt werden. Die dynamische Viskosität sollte für die Produkte der Verknüpfungsreaktion bei einer Temperatur von 40 °C im Bereich von über 1000 mPa s liegen, wobei HOSO selbst bei dieser Temperatur eine dynamische Viskosität von ungefähr 40 mPa s aufweist. Zur Bestimmung der Zahl olefinischer Doppelbindungen wurde die Jodzahl genutzt. Mittels NMR-Spektroskopie sollte die Struktur der Produkte aufgeklärt werden, wodurch Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus möglich sind. Die IR-Spektroskopie sollte zur Bestimmung des Anteils an unzerfallenem Peroxid-A genutzt werden.

Die Produkte dieser als Massepolymerisationen durchgeführten Verknüpfungsreaktion aus den verschiedenen Reaktortypen wurden miteinander verglichen, um eine Übertragung des diskontinuierlichen Prozesses in ein kontinuierliches Verfahren zu ermöglichen. Kontinuierliche Reaktoren müssen speziell auf ein Stoffsystem ausgelegt werden, weshalb die Entwicklungskosten dedizierter Anlagen für die industrielle Nutzung höher sind als bei Vielzweck-Batch-Reaktoren. Aus diesem Grund werden in der Regel Massenprodukte in dieser Betriebsart produziert, aber auch für kleinere Produktionsmengen kann ein solches Verfahren beispielsweise aufgrund der gleichbleibenden Produktqualität Vorteile aufweisen.

Als kontinuierliche Reaktortypen wurden ein Rohrreaktor und ein zur Schlaufe geschlossener Rohrreaktor (Recycle-Reaktor) gewählt. Bei diesen kontinuierlichen Reaktoren ist die spezifische Wärmeaustauschfläche (Wärmeaustauschfläche bei gleichem Volumen) wesentlich größer als bei diskontinuierlichen Rührkesselreaktoren gleicher Produktionsleistung. Bei höherer Viskosität ist dies ein großer Vorteil, weshalb Rohrreaktoren häufig für viskose flüssige Reaktionsmassen verwendet werden. Im Rohrquerschnitt eines idealen Strömungsrohrs treten keine Konzentrations- oder Temperaturgefälle auf und die Fließgeschwindigkeit ist ortsunabhängig. Da bei der Massepolymerisation durch die hohe Viskosität der Produkte keine turbulente Strömung erzielt werden kann, sind hohe Reaktionstemperaturen von Vorteil, da die Viskosität der Reaktionsmasse dann sinkt. Außerdem können durch spezielle Geometrien, die sich durch Wicklungen des Rohrreaktors um beispielsweise zwei parallele Achsen ergeben, Wirbelbildungen als Sekundärströmungseffekte und folglich eine verstärkte Quervermischung erzeugt werden. Außerdem benötigt ein gewickelter Rohrreaktor weniger Platz.

---

<sup>1</sup> die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte bei allen durchgeführten Messungen im AR-G2-Rheometer mit Kegel-Platte-Geometrie bei 40 °C

Im diskontinuierlichen Rührkesselreaktor konnte die erwünschte dynamische Viskosität im Bereich von über 1000 mPa s erhalten werden, wobei der Anstieg der Viskosität während der Verknüpfungsreaktion in dieser Betriebsart genauer beobachtet wurde. Bei einer Reaktionstemperatur von 155 °C ( $t_{1/2}[\text{Peroxid-A}] = 6.4 \text{ min}$ ) und einem Massenanteil von 10 % Peroxid-A erhöhte sich die dynamische Viskosität von 40 mPa s innerhalb der ersten Stunde auf 120 mPa s<sup>II</sup>. Nach zwei Stunden lag sie bereits bei 920 mPa s und nach drei Stunden bei 1400 mPa s. Zwischen ein und drei Stunden fand die größte Zunahme der dynamischen Viskosität statt, während innerhalb der ersten Reaktionsstunde nur ein geringer Anstieg zu beobachten war. Ab drei Stunden Reaktionsdauer blieb die dynamische Viskosität bei 1400 mPa s konstant. Bei Massenanteilen unter 10 % Peroxid-A konnte nach fünf Stunden Reaktionsdauer keine Viskositätserhöhung bis zu 1000 mPa s erreicht werden. Bei einem Massenanteil von 8 % lag die dynamische Viskosität nach fünf Stunden bei 260 mPa s. Gemessen an einer typischen freien radikalischen Polymerisation war ein relativ hoher Anteil an peroxidischem Initiator notwendig, um die gewünschte Viskositätserhöhung zu erhalten. Als Erklärung lässt sich anführen, dass es sich bei HOSO um ein Naturprodukt handelt, welches neben den Hauptkomponenten wie Triglyceriden und freie Fettsäuren auch viele weitere Stoffe enthalten kann. Einige dieser Inhaltsstoffe wie Carotinoide oder Tocopherole können als Radikalfänger wirken. Dies kann die Verknüpfungsreaktion verlangsamen bzw. größere Massenanteile des Initiators erfordern, wenn die Verknüpfungsreaktion nach einem radikalischen Mechanismus verläuft. Untersuchungen mit reiner Ölsäure würden höhere Kosten nach sich ziehen, da ein Gramm reine Ölsäure derzeit über 30 € kostet.

Das zuvor von BRANDT entwickelte kontinuierliche Verfahren wurde in einer Edelstahl-Rohrschleife (OD 18 mm, ID 15 mm) mit einer Länge von 3.5 m ( $V = 600 \text{ mL}$ ) oder 1.1 m ( $V = 200 \text{ mL}$ ) mit angeschlossener Zahnradpumpe zur Umwälzung der Reaktionsmischung betrieben. Der Schlaufenreaktor wurde aus wechselnden Abschnitten von geraden Rohren und 180 °-Rohrbögen so zusammengesetzt, dass die Quervermischung maximiert wurde. Zur optimalen und homogenen Wärmezufuhr wurden die Schleife und der Pumpenkopf in ein temperierbares Heizbad eingetaucht, in dem konstante Temperaturen bis zu 170 °C realisiert werden konnten. Die Verweilzeiten wurden mit einer Dosierpumpe geregelt, die die Reaktionsmischung durch den Reaktor förderte. Da es bei Versuchen im Schlaufenreaktor immer wieder zu starker Belagsbildung bis hin zur Verstopfung des gesamten Rohrsystems kam, wurde in der hier vorliegenden Arbeit ein weiteres kontinuierliches Reaktorsystem eingeführt. Obwohl im Doppelmantel-Rührkessel aus Edelstahl mit homogener Wärmeverteilung nur geringe Belags-

---

<sup>II</sup> Angabe von zwei signifikanten Stellen für die dynamische Viskosität  $\eta$  aufgrund der Fehlergrenze des Messgeräts; gemessene Zahlenwerte in Tabellen im Anhang

bildung zeigte, wurde in dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten kontinuierlichen Verfahren das Reaktormaterial von Edelstahl zu Polytetrafluorethylen (PTFE) gewechselt. Dies sollte die Belagsbildung vermindern.

Bei dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten kontinuierlichen Prozess wurde auf die Umwälzung durch eine Zahnradpumpe verzichtet. Für den verwendeten PTFE-Rohrreaktor (OD = 6 mm, ID = 3 mm, V = 60 mL, L = 10 m) wurde eine helikale Wicklung um ein Drahtgerüst mit einem Durchmesser von 13 cm gewählt, da so Dean-Wirbel induziert werden können, welche zur besseren Vermischung beitragen. In diesem Reaktortyp kam es nach elf (R1) bzw. sieben (R2) Versuchen zu Verstopfungen, welche ein Aufplatzen des Rohrreaktors zur Folge hatten. Die Verknüpfungsprodukte, die bei Reaktionstemperaturen unter 170 °C und Drücken zwischen 3 und 5 bar erhalten wurden, wiesen dynamische Viskositäten zwischen 40 mPa s und 93 mPa s auf. Bei einer Temperatur von 170 °C, einem Druck von 5 bar und einer mittleren Verweilzeit von 30 Minuten konnten Werte zwischen 290 mPa s und 820 mPa s erhalten werden. Allerdings führte dies ebenfalls zu Belagsbildung bis letztlich zur Verstopfung des Rohrreaktors.

Ein nachgeschalteter Reaktionsschritt im Rührkesselreaktor konnte durch die Erhöhung der Reaktionsdauer die dynamische Viskosität der Verknüpfungsprodukte aus dem kontinuierlichen Rohrreaktor auf bis zu 1800 mPa s (T15) erhöhen. Allerdings handelte es sich dadurch nicht mehr um einen kontinuierlichen Prozess. Im diskontinuierlichen Verfahren konnte gezeigt werden, dass bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C eine Reaktionsdauer/Verweilzeit von zwei Stunden benötigt wird, um eine dynamische Viskosität von 970 mPa s zu erhalten. Die mittleren Verweilzeiten im kontinuierlichen Prozess lagen jedoch bei maximal 30 Minuten und müssten somit um mindestens zwei Stunden gesteigert werden. Einer Realisierung durch entsprechende Verfünffachung der Reaktorlänge stand nicht allein die Belagsbildung, sondern zusätzlich der gleichfalls zunehmende Druckabfall entgegen, sodass die kontinuierliche Anlage des Rohrreaktors mit Dean-Wirbel-Vermischung komplett neu ausgelegt werden müsste.

Die Jodzahl (JZ) wurde bestimmt um, Veränderungen des Anteils an ungesättigten Verbindungen während der Verknüpfungsreaktion zu untersuchen. Die JZ von HOSO lag bei 84 und die JZ von SO bei 134, was aufgrund des höheren Anteils an Linolsäure (zweifach ungesättigt) gegenüber HOSO mit erhöhtem Ölsäureanteil (einfach ungesättigt) plausibel ist. Für C-HOSO aus dem diskontinuierlichen Rührkesselreaktor (B29:  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10 \%$ ,  $T = 160 \text{ °C}$ ,  $t = 4 \text{ h}$ ) lag die JZ bei 79. Wurde die Verknüpfungsreaktion im kontinuierlichen Schlaufenreaktor (K08b:  $c_{\text{Peroxid-A}} = 8 \%$ ,  $T = 170 \text{ °C}$ ,  $\tau = 60 \text{ min}$ ) durchgeführt, lag die JZ bei 80 und Ver-

knüpfungsprodukte aus dem kontinuierlichen Rohrreaktor (T19:  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10 \%$ ,  $T = 170 \text{ °C}$ ,  $p = 5 \text{ bar}$ ,  $\tau = 30 \text{ min}$ ) wiesen eine JZ von 76 auf. Nach dem anschließenden Erhitzen der Produkte aus dem Rohrreaktor für weitere zwei Stunden auf  $160 \text{ °C}$  im Rührkesselreaktor (Kennzeichnung \*) lag die JZ bei 78\*. Die Anzahl, der an der Verknüpfungsreaktion beteiligten Doppelbindungen, ist laut der JZ-Bestimmung sehr gering, da die JZ sonst in größerem Umfang abnehmen würde.

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie erfolgte die Strukturaufklärung von HOSO und C-HOSO. Neben den Peaks der Ölsäureester, der Hauptkomponente in HOSO, wurde im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Peak mit geringer Intensität bei einer chemischen Verschiebung  $\delta$  von 2.76 ppm gefunden. Dieser Peak wurde der Methylen-Gruppe zwischen den zwei Doppelbindungen des Linolsäureesters (C11; Diallyl) in HOSO zugeordnet. Die genauere Betrachtung des Diallyl-Peaks (2.76 ppm) und des Doppelbindungspeaks (5.34 ppm) zeigte, dass während der Verknüpfungsreaktion die integrale Intensität beider Peaks abnahm. Anders als zunächst erwartet, sank im Verlauf der Reaktion im Rührkesselreaktor die integrale Intensität des Diallyl-Peaks von 0.44 auf 0.04 nach acht Stunden Reaktionsdauer (B34), was einem Abfall von 91 % entsprach. Die integrale Intensität des Doppelbindungspeaks fiel von 5.97 auf 3.45, was einer Verringerung von 42 % entsprach. Im kontinuierlichen Rohrreaktor (T19) konnten ähnliche Ergebnisse erzielt werden. Hier lagen die integralen Intensitäten nach neun mittleren Verweilzeiten ( $\tau = 30 \text{ Minuten}$ ) bei 0.06 (2.76 ppm) bzw. 3.40 (5.34 ppm). Auch im kontinuierlichen Schlaufenreaktor (K08a/K08b) nahm die integrale Intensität beider Peaks ab. Allerdings lagen die erhaltenen Werte höher als in den anderen beiden Verfahren bei 0.16 (2.76 ppm) bzw. 4.24 (5.34 ppm). Des Weiteren wurde das Verhältnis von mehrfach ungesättigten Fettsäuren (PUFA) zu einfach ungesättigten Fettsäuren (MUFA) aus der integralen Intensität beider Peaks bestimmt. Zu Beginn der Verknüpfungsreaktion lag das Verhältnis PUFA/MUFA bei 7 %. Im Rührkesselreaktor fiel es auf 1 %, im Rohrreaktor auf 2 % und im Schlaufenreaktor auf 4 %. Die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie lieferten somit keinen Hinweis auf eine reine freie radikalische Polyreaktion an der Doppelbindung, sondern für eine Verknüpfung durch Lipid-Peroxidation der Diallyl-Gruppe.

Viele Peroxide neigen in hoher Konzentration bei höheren Temperaturen zu explosivem Verhalten, weshalb die Bestimmung ihres Massenanteils in den erhaltenen Produkten für die industrielle Anwendung wichtig ist. In der vorliegenden Arbeit wurde der Massenanteil Peroxid-A in den Produkten mittels ATR-FTIR-Spektroskopie bestimmt. Mit dieser Methode konnte der Initiatorzerfall schnell untersucht werden. Nach 1.25 Stunden Reaktionsdauer im diskontinuierlichen Rührkesselreaktor bei  $160 \text{ °C}$  war der peroxidische Initiator demnach nahezu vollständig zerfallen. Im kontinuierlichen Rohrreaktor und kontinuierlichen

Schlaufenreaktor wurde ebenfalls ein nahezu vollständiger Zerfall des Peroxids beobachtet. Die ATR-FTIR-Spektroskopie lieferte eine schnelle und einfache Methode zur Einschätzung des Initiatorzerfalls während der Verknüpfungsreaktion.

Zusammenfassend konnte im diskontinuierlichen Rührkesselreaktor eine dynamische Viskosität im Bereich von 1000 mPa s bei einer Reaktionstemperatur ab 150 °C und einem Massenanteil von 10 % des Initiators Peroxid-A bezogen auf HOSO erreicht werden, wobei der größte Anstieg der dynamischen Viskosität zwischen ein und drei Stunden Reaktionsdauer stattfand. Im kontinuierlichen Schlaufenreaktor wurden bei einem Massenanteil von 8 % Peroxid-A und mittleren Verweilzeiten von 15 bis 60 Minuten eine dynamische Viskosität von maximal 120 mPa s erhalten. Ein Massenanteil von 10 % Peroxid-A führte zu starker Belagsbildung bis zur kompletten Verstopfung der Schlaufe. Im kontinuierlichen PTFE-Rohrreaktor konnte bei einer Reaktionstemperatur von 170 °C, einem Druck von 5 bar und einer mittleren Verweilzeit von 30 Minuten eine maximale dynamische Viskosität von 822 mPa s erhalten werden. Ein nachgeschalteter Reaktionsschritt im Rührkesselreaktor zeigte, dass die dynamische Viskosität bis 1800 mPa s erhöht werden konnte. Die Verknüpfungsreaktion konnte somit auch in den kontinuierlichen Prozessen beginnen. Längere Verweilzeiten in den kontinuierlichen Prozessen oder Mehrstufenprozessen wären in Zukunft eine Alternative, um die Umsätze der Verknüpfungsreaktion zu steigern.

Mit Hilfe der Bestimmung der JZ und der NMR-Spektroskopie konnte festgesellt werden, dass die Verknüpfungsreaktion nicht nur an der Doppelbindung der Ölsäureester in HOSO stattfand. Die Bestimmung der JZ von C-HOSO aus allen Reaktortypen zeigte einen geringen Abfall des Doppelbindungsanteils mit fortschreitender Reaktionsdauer, wobei die Unterschiede sehr gering waren. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verknüpfungsprodukte aller drei Verfahren zeigten neben der Verringerung des Doppelbindungspeaks außerdem eine Verringerung des Diallyl-Peaks. Anders als erwartet fand nicht ausschließlich eine freie radikalische Polymerisation an der Doppelbindung des Ölsäureesters statt, sondern auch eine Lipid-Peroxidation an der Allyl-Position des Linolsäureesters. Offenbar führt hierbei die Erzeugung weniger längerer Ketten zur deutlichen Erhöhung der dynamischen Viskosität.

In Zukunft könnten die kontinuierlichen Verfahren sowohl durch weitere Automatisierungen als auch durch in-line Analytik ergänzt werden. Die getrennte Dosierung von HOSO und Initiator würde das Reagieren auf Schwankungen der Produktqualität und drohende Verstopfungen der Reaktoren erleichtern. Die Erhöhung der Druckfestigkeit des PTFE-Rohrreaktors würde höhere Temperaturen

---

( $T > 170\text{ °C}$ ) und Drücke ( $p > 5\text{ bar}$ ) erlauben. Die qualitative und quantitative Bestimmung der Komponenten in HOSO bzw. deren Entfernung (z. B. Radikalfänger) könnte eine geringere Initiatormenge ermöglichen, wobei weitere Untersuchungen mit unterschiedlichen mono- und bifunktionellen Initiatoren sinnvoll wären. Generell wäre die Untersuchung von Reinstoffen (Ölsäureester oder Linsäureester) zwar deutlich teurer, aber besser geeignet um vorgeschaltete mechanistische Untersuchungen durchzuführen.



## 2 Abstract

Renewable raw materials (NawaRo) are in time of shortage of fossile raw materials more and more in the focus of public interest. Ecological reasons, like the global warming and aspects of sustainability, are good arguments for the use of NawaRo. Political motivations such as a greater economic independence of oil-producing countries are mentionable. Due to the manifold reasons and high public attention, NawaRo is an interesting area for research. The research of alternatives for mineral oil and petroleum products play a particularly important role. Since 2000 research has been increasing in the NawaRo area in Germany. The efficient use and the associated raw material saving are important targets for the future, whereby the renewability and regeneration of the raw materials has to be considered too.

In the field of lubricants from NawaRo particularly the total loss lubrication is interesting, for example, from chainsaws or rotary kilns, as well as the use of bio-based lubricants in agricultural utility vehicles. Both the biodegradability as well as the environmental compatibility play a big role. Moreover, in some cases, such lubricants have better lubricating properties than those based on mineral oil. One possibility for the production of bio-based lubricants is the peroxide-induced linkage reaction of unsaturated fatty acid esters as they occur in vegetable oils.

The aim of this work was the investigation of the peroxide-induced linkage reaction of high oleic sunflower oil (HOSO) with peroxide-A (2,5-dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy) hexane) in a discontinuous stirred tank reactor, a continuous tube reactor and a continuous loop reactor. Since the properties of the linking products can be influenced by the process control by the concentration profile, different types of reactors were used and compared with one another. HOSO contains a much higher proportion of oleic acid (75-90% based on total fatty acids) compared to conventional sunflower oil SO (14-39%). Because a peroxidic initiator was used, a radical reaction mechanism for chain build up was expected. The bifunctional initiator peroxide-A is necessary, because the double bonds of the fatty acid esters are sterically more difficult to reach than in  $\alpha$ -olefins or vinyl compounds. As an important characteristic feature of lubricants, the dynamic viscosity  $\eta$  which is increased in the reaction of HOSO with peroxide-A should be determined for the different cross-linked products (C-HOSO, crosslinked HOSO) using the cone-plate geometry in the AR-G2 rheometer of the company TA-INSTRUMENTS.

The dynamic viscosity should be for products of the linkage reaction at a temperature of 40 °C in the range of over 1000 mPa s. HOSO shows a dynamic viscosity of about 40 mPa s at the same temperature. The iodine number was used to

determine the number of olefinic double bonds. NMR spectroscopy is used to clarify the structure of the products, which may lead to conclusions on the reaction mechanism. IR spectroscopy is used to determine the proportion of undecomposed peroxide-A.

The products of this as bulk polymerization performed linking reaction from the different types of reactors were compared with one another to allow a transfer of the discontinuous process to a continuous procedure. Continuous reactors must be laid out especially on a material system, which makes the development more expensive for dedicated arrangements for industrial use than by multipurpose batch reactors. For this reason, mass products are generally produced in this operating mode, but such method can also have advantages for smaller production quantities, for example the constant product quality.

A tube reactor and a loop reactor (recycle reactor) were chosen as continuous reactor types. In the case of these continuous reactors, the specific heat exchange area is substantially greater than in the case of discontinuous stirred tank reactors with the same production output. With a higher viscosity this is a great advantage, this is one reason why tube reactors are often used for viscous liquid reaction masses. Since no turbulent flow can be achieved in the bulk polymerization by the high viscosity of the products, high reaction temperatures are an advantage since the viscosity of the reaction mass then decreases. In addition special geometries such as windings of the tube reactor around two parallel axes help vertebral formation as a secondary flow effect. Moreover, a wound pipe reactor needs less space.

In the discontinuous stirred tank reactor the desired dynamic viscosity could be received in the range of more than 1000 mPa s and the increase of the dynamic viscosity was more closely observed during the linking reaction in this mode. At a reaction temperature of 155 °C ( $t_{1/2}$  [peroxide-A] = 6.4 min) and a mass fraction of 10 % peroxide-A, the dynamic viscosity increased from 40 mPa s to 120 mPa s within the first hour. After two hours it was at 920 mPa s and after 3 hours at 1400 mPa s. The greatest increase in the dynamic viscosity took place between one and three hours, while only a slight increase was observed within the first reaction hour. From three hours onwards, the dynamic viscosity remained constant at 1400 mPa s. With mass fractions of less than 10 % of peroxide-A a viscosity of up to 1000 mPa s could not be achieved. Measured by a free-radical polymerization, a relatively high mass fraction of initiator was necessary in order to obtain the desired viscosity increase. It can be argued that HOSO is a natural product which, in addition to the main components such as triglycerides and free

fatty acids, contains many other substances. Some of these ingredients, such as carotenoids or tocopherols, act as free-radical traps. This slows down the linking reaction or requires bigger mass fractions of initiator. Investigations with pure oleic acid would cause higher costs, because 1 g of pure oleic acid costs currently more than 30 €.

The continuous process developed by BRANDT was processed in a stainless steel pipe loop (OD = 18 mm, ID = 15 mm) with a length of 3.5 m ( $V = 600$  mL) or 1.1 m ( $V = 200$  mL) with a connected gear pump for circulation of the reaction mixture using straight pipes and  $180^\circ$  pipe curves. For optimum and homogeneous heat supply, the loop and the pump head were dipped in a temperature-controlled heating bath, in which constant temperatures up to  $170^\circ\text{C}$  could be achieved. The residence times were controlled with a metering pump since the reaction mixture was passed through the reactor with the pump. During the attempts in the continuous loop reactor strong layers up to blockage of the whole pipe system were built, another continuous system was introduced in this work. Although only small layers were observed in the stainless steel stirred tank reactor with homogeneous heat distribution, the reactor material was changed from stainless steel to polytetrafluoroethylene (PTFE) in the continuous process developed in the present study. This should decrease the layer formation.

In the continuous process developed in the present study the used PTFE tube reactor (OD = 6 mm, ID = 3 mm,  $V = 60$  mL,  $L = 10$  m) with helical winding around a wire frame (diameter 13 cm) without gear pump was selected. In this type of reactors, blockage occurred after eleven (R1) and seven (R2) tests, resulting in bursting of the tube reactor. The linking products were received at a reaction temperatures under  $170^\circ\text{C}$  and a pressure between 3 and 5 bar showed dynamic viscosity between 40 mPa s and 93 mPa s. At a temperature of  $170^\circ\text{C}$ , a pressure of 5 bar and an average residence time of 30 minutes, values between 290 mPa s and 820 mPa s could be obtained. However, this led to deposit formation up to the clogging of the tube reactor.

A subsequent reaction step in the stirred tank reactor was able to increase the dynamic viscosity of the linking products from the continuous tube reactor up to 1800 mPa s (T15) by increasing the reaction time, this was no longer a continuous process. In the discontinuous process, it was shown that a reaction time/residence time of two hours is required at a reaction temperature of  $160^\circ\text{C}$  in order to obtain a dynamic viscosity of 970 mPa s. The residence times in the continuous process were at a maximum of 30 minutes and had to be increased to at least two hours. A realization of longer residence times would require a five-fold increase in the reactor length. But the increasing reactor length is often ac-

accompanied by pressure loss, so that the continuous installation of the tube reactor had to be completely redesigned.

The iodine number (JZ) was determined to investigate changes in the proportion of unsaturated compounds during the linking reaction. The JZ of HOSO was 84 and the JZ of SO was 134, which is logical because of its higher proportion of linoleic acid (double unsaturated) compared to HOSO with an increased oleic acid amount (monounsaturated). For C-HOSO from the discontinuous stirred tank reactor (B29:  $c_{\text{peroxide-A}} = 10\%$ ,  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 4\text{ h}$ ) the JZ was 79. The linking reaction in the continuous loop reactor (K08b:  $c_{\text{peroxide-A}} = 8\%$ ,  $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 60\text{ min}$ ) had a JZ of 80 and linking products from the continuous pipe reactor (T19:  $c_{\text{peroxide-A}} = 10\%$ ,  $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 5\text{ bar}$ ,  $\tau = 30\text{ min}$ ) showed a JZ of 76. After the products had been subsequently heated for two additional hours at  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  in the stirred tank reactor (marking\*), the JZ was 78\*. The number of the double bonds involved in the linking reaction is very small according to the determination of JZ this would otherwise decrease with greater extent.

The structure clarification of HOSO and C-HOSO was determined using NMR spectroscopy. In addition to the peaks of the oleic esters, the main component in HOSO, a low-intensity peak with a chemical shift  $\delta$  of 2.76 ppm was found in the  $^1\text{H}$ -NMR spectrum. This peak was assigned to the methylene group (C11) between the two double bonds of the linoleic acid ester, which also occurs in HOSO. Closer observation of the diallyl peak (2.76 ppm) and the double bond peak (5.34 ppm) showed that the integral intensity of both peaks decreased during the linking reaction. Contrary to the initial expectation, after eight hours of reaction time the integral intensity of the diallyl peak decreased from 0.44 to 0.04 (B34) in the course of the reaction in the discontinuous stirred tank reactor. The integral intensity of the double bond peak decreased from 5.97 to 3.45. Similar results were obtained in the continuous tube reactor (T19). Here, the integral intensity was 0.06 (2.76 ppm) and 3.40 (5.34 ppm) after nine residence times ( $\tau = 30\text{ minutes}$ ). The integral intensity of both peaks also declined in the continuous loop reactor (K08a / K08b). The values obtained were higher than in the other two processes at 0.16 (2.76 ppm) and 4.24 (5.34 ppm). Furthermore, the ratio of polyunsaturated fatty acids (PUFA) to monounsaturated fatty acids (MUFA) was determined from the integral intensity of both peaks. At the beginning of the linking reaction, the ratio PUFA/MUFA was 7 %. In the stirred tank reactor, it fell to 1 %, in the tube reactor to 2 % and in the loop reactor to 4 %. The results of the NMR spectroscopy provided no indication of a pure radical free polyreaction at the double bond but for a linkage by lipid peroxidation of the diallyl group.

Many peroxides tend to have explosive behavior at high temperatures, so the determination of their mass fraction in the products obtained is important for industrial application. In this work the mass fraction of peroxide-A contained in the linking products can be determined by ATR-FTIR spectroscopy. With this method it was not possible to study the progress of the linking reaction, but the decomposition of the initiator. After 1.25 hours of reaction time, the mass fractions for reaction at 160 °C in the discontinuous stirred tank reactor were in the range of 0 %. At the beginning of the reaction, the determined mass fraction was between 8.7 % and 9.2 %. In the continuous tube reactor and continuous loop reactor, mass fractions of 0 % were also determined. Despite deviations, ATR-FTIR spectroscopy provided a fast and simple method for estimating the mass fraction of peroxide-A in the linking products.

To conclude, a dynamic viscosity in the range of 1000 mPa s at a reaction temperature of 150 °C and a mass fraction of 10 % of the initiator peroxide-A based on HOSO could be achieved in the discontinuous stirred tank reactor. The biggest increase in the dynamic viscosity took place between one and three hours reaction time. A dynamic viscosity of maximum 120 mPa s was obtained in the continuous loop reactor at a mass fraction of 8 % peroxide-A and residence times of 15 to 60 minutes. A mass fraction of 10 % of peroxide-A resulted in very strong layer formation up to complete blockage of the loop reactor. A maximum dynamic viscosity of 822 mPa s could be obtained in the continuous PTFE tube reactor at a reaction temperature of 170 °C, a pressure of 5 bar and a residence time of 30 minutes. A subsequent reaction step in the stirred tank reactor showed that the dynamic viscosity could be increased up to 1800 mPa s. This means that the linkage reaction has started in the continuous processes. Longer residence times in the continuous processes or multi-stage processes would be an alternative in the future in order to increase conversion of the linkage reaction.

With the help of the determination of the JZ and NMR spectroscopy, it could be showed that the linkage reaction not only took place at the double bond of the oleic acid esters in HOSO. The determination of the JZ of C-HOSO from all types of reactors showed a small decrease in the double bond ratio with a progressive reaction time with very small differences. The <sup>1</sup>H-NMR spectra of the linking products of all three methods, in addition to reducing the double bond peak, showed a reduction in the diallyl peak. Contrary to expectations, not only free radical polymerization took place at the double bond of the oleic acid ester but also lipid peroxidation at the methylene group between the two double bonds of the linoleic acid ester. Obviously, the production of less longer chains leads to a marked increase in the dynamic viscosity.

In the future, both continuous processes could be supplemented by further automation as well as by in-line analysis. The separate dosage of HOSO and the initiator would facilitate reacting to product quality fluctuations and imminent blockage of the reactors. The rise of the pressure resistance of the PTFE tube reactor would permit higher temperatures ( $T > 170\text{ °C}$ ) and pressures ( $p > 5\text{ bar}$ ). The qualitative and quantitative determination of the components in HOSO and/or their removal (e.g. free-radical traps) could allow a lower amount of initiator further investigations with different mono- and bifunctional initiators would be useful. In general, the investigation of pure substances (oleic acid ester or linoleic acid ester) would be more suitable for conducting upstream mechanistic investigation.

## 3 Nutzung nachwachsender Rohstoffe und Polymere in der chemischen Industrie

### 3.1 Synthetische und natürliche Polymere

Polymere begegnen uns in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens, wobei es unterschiedliche Polymergruppen gibt. Bekannte Beispiele für die Gruppe der kohlenstoffbasierten synthetischen Polymere sind Polystyrole (PS), welche in geschäumtem Zustand unter dem Handelsnamen Styropor® (BASF AG) bekannt geworden sind. Weitere Beispiele sind Teflon® (Polytetrafluorethylen, PTFE) der E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY und Polyamide wie Nylon® oder Perlon®, die als Strumpfhosenstoff verwendet werden. Fußbodenbeläge können aus Polyvinylchlorid (PVC) gefertigt sein. Dem gegenüber stehen die Biopolymere, welche von Zellen synthetisiert werden und somit überall in der Natur zu finden sind. Proteine wie Haare oder Seide, aber auch Enzyme sind Vertreter dieser Gruppe. Weitere Beispiele sind Polysaccharide, wie Zellulose, Stärke oder Chitin. Die Nucleinsäuren Desoxyribonukleinsäure (DNS) und Ribonukleinsäure (RNS), welche die Erbinformation von Zellen speichern, sind ebenfalls Biopolymere. Eine weitere Gruppe der Polymere stellen die technischen Biopolymere dar. Diese umfassen Werkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen (NawaRo), die biologisch abbaubar sein können. In diesem Bereich gibt es noch keine allgemein gültige Definition des Begriffs *technische Biopolymere*, so dass auch biologisch abbaubare erdölbasierte Polymere oder Biopolymere, die nicht biologisch abbaubar sind, unter diesen Begriff fallen können. Interessant für die Forschung sind besonders technische Biopolymere, die sowohl aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden als auch biologisch abbaubar sind.

Bei der Entwicklung nachhaltiger Technologien zur Produktion von *technischen Biopolymeren* sollten zwölf Prinzipien der „Grünen Chemie“ beachtet werden<sup>1</sup>:

1. Verringerung der Abfallmenge
2. Design sicherer Chemikalien/Produkte mit möglichst geringer Toxizität
3. Design weniger gefährlicher Synthesewege
4. Einsatz nachwachsender Rohstoffe
5. Verwendung von Katalysatoren statt stöchiometrischer Reagenzien
6. Vermeidung von Derivaten
7. Maximierung der Atom-Ökonomie
8. Verwendung sicherer Lösungsmittel und Reaktionsbedingungen

9. Erhöhung der Energie-Effizienz
10. Design von leicht zerstörbaren Chemikalien und Produkten
11. Realzeit-Analyse zur Vermeidung von Umweltverschmutzungen
12. Minimierung des Unfallrisikos

### **3.2 Einsatzbereiche der nachwachsenden Rohstoffe**

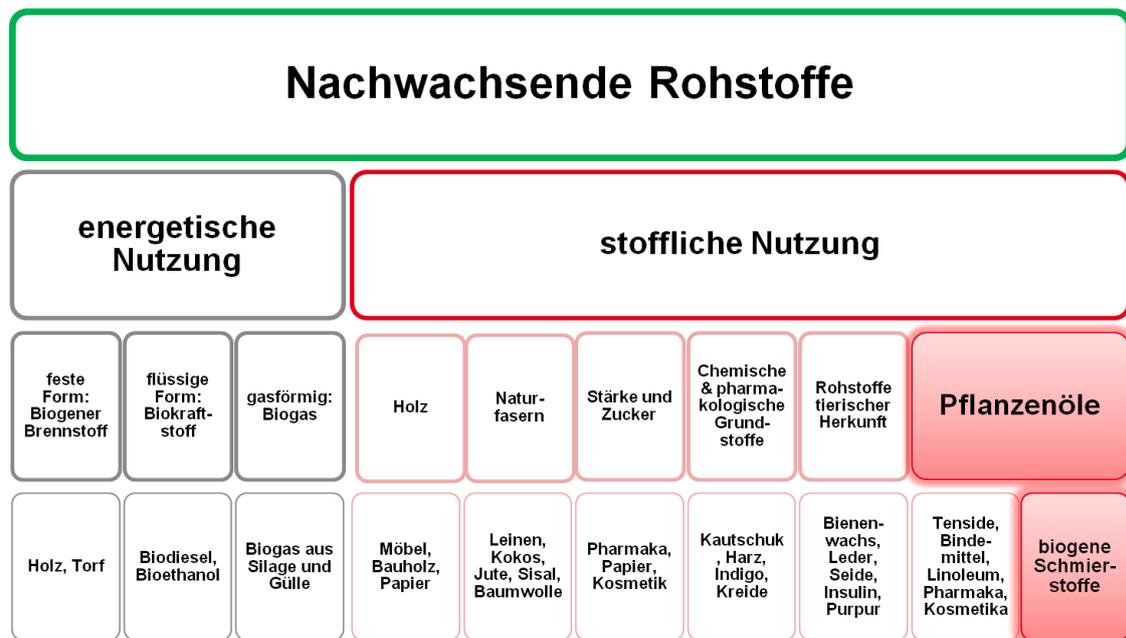
Zur Herstellung von Stoffen oder Erzeugung von Energie sind Rohstoffe notwendig. Stammen diese aus fossilen oder mineralischen Quellen, wie Kohle, Erdöl oder Erdgas, sind sie nur in begrenztem Umfang auf der Erde vorhanden. In der chemischen Industrie werden sie zu kohlenstoffbasierten synthetischen Polymeren umgesetzt. Diese sind vielseitig einsetzbar und durch ihre Verarbeitung in der Schmelze können kostengünstig Kunststoff-Massenprodukte wie Folien, Hohlkörper oder Formteile hergestellt werden. Können die Rohstoffe jedoch nachwachsen, wie beispielsweise Pflanzen, ist die Quelle nahezu unerschöpflich. NawaRo sind definitionsgemäß daher land- und forstwirtschaftlich erzeugte organische Rohstoffe, die nicht als Nahrungs- oder Futtermittel eingesetzt werden.

Solche Rohstoffe spielen im alltäglichen Leben der Menschen bereits seit Jahrtausenden eine wichtige Rolle, da die Menschen zu dieser Zeit nicht in der Lage waren andere Rohstoffquellen effizient zu nutzen. Schon früh wurden Kleidungsstücke aus Pflanzenfasern oder Leder hergestellt und Holz als Brennmaterial verwendet. Bis zum Beginn der Industrialisierung im 19. Jahrhundert waren sie die wichtigsten Rohstofflieferanten für die chemische Industrie. Im Laufe der Industrialisierung gewannen Kohle und Erdöl immer mehr an Bedeutung. Ab etwa 1950 war Erdöl, bedingt durch die günstige Förderung und Erschließung neuer Vorkommen, der wichtigste Rohstoff für die chemische Industrie geworden (Petrochemie). Auch als Energieträger nahm Erdöl eine dominierende Rolle ein. Die beiden großen Ölkrisen 1973/74 sowie 1979/80, mit deutlich gestiegenen Ölpreisen, ließen die NawaRo wieder in den Fokus der Forschung und Öffentlichkeit treten.

Seit der Jahrtausendwende gewinnen die NawaRo wieder an Bedeutung, da die Ölpreise erneut gestiegen sind. Das mittelfristig erwartete globale Ölfördermaximum verhilft den NawaRo ebenfalls zu mehr Interesse in der Forschung und Öffentlichkeit. Die mögliche Verknappung an Grundstoffen für die chemische Industrie und von fossilen Brennstoffen sowie der hiermit einhergehende Preisan-

stieg lassen eine Rohstoffwende notwendig werden.<sup>2,3</sup> Die größere Unabhängigkeit von Erdöl liefernden Ländern ist besonders in Notzeiten wie bei den Energiekrisen oder in Kriegszeiten interessant.<sup>4</sup> Aber auch Aspekte wie die Klimaschutz, Umweltverträglichkeit und Nachhaltigkeit spielen bei diesen Überlegungen hinsichtlich der globalen Erwärmung und anderen Umweltproblemen, wie dem Abfall, eine Rolle.<sup>3,5</sup> Die Verringerung der CO<sub>2</sub>-Emission und geringere Toxizität der erhaltenen Produkte sind weitere Gründe, das Potential von Naturstoffen nutzen zu wollen.<sup>5</sup> Daher baut man in Deutschland auf die drei Eckpfeiler Rohstoffeinsparung, Verbesserung der Rohstoffeffizienz und erhöhte Verwendung von NawaRo. Besonders aus Pflanzen gewonnene Fette und Öle weisen das Potential auf in einigen Bereichen die häufig eingesetzten Petrochemikalien ersetzen zu können, sofern Monomere, Feinchemikalien und Polymere aus ihnen gewonnen werden können.<sup>5</sup>

Heute werden NawaRo bereits in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens und der industriellen Produktion eingesetzt, was der großen Vielfalt der Natur und somit der großen Bandbreite an NawaRo zu verdanken ist. Die größte Bedeutung haben heute pflanzliche Rohstoffe, wobei nahezu alle gängigen Nutzpflanzen auch als NawaRo genutzt werden. Aber auch biogene Neben-, Rest oder Abfallstoffe, wie Stroh, Melasse, Glycerin aus der Fettspaltung oder Schlachtabfälle, werden als NawaRo genutzt.<sup>2</sup> Die Nutzung der NawaRo unterteilt sich generell in zwei große Bereiche, die energetische und die stoffliche Nutzung (Abbildung 3-1).<sup>2</sup> Die energetische Nutzung umfasst biogene Brennstoffe (feste Form), Biokraftstoffe (flüssige Form) und Biogas (gasförmig), was zur Einsparung von CO<sub>2</sub>-Emissionen beitragen kann. Zur Energiegewinnung stehen jedoch weitere erneuerbare Energieträger, wie Windenergie, Wasserkraft, Solarenergie und Erdwärme als regenerative Energiequellen, zur Verfügung. Der chemischen Industrie stehen für die stoffliche Nutzung als einzige Alternative zu den fossilen Rohstoffen die NawaRo zur Verfügung. Zur Produktion von organischen Stoffen benötigt die chemische Industrie in großem Umfang Kohlenstoff, welches in Biomasse aus Pflanzen durch die photosynthetische Fixierung von Kohlendioxid zu finden ist.



**Abbildung 3-1:** Unterteilung der NawaRo nach energetischer und stofflicher Nutzung sowie deren Verwendung. Hervorgehoben sind die Pflanzenöle, welche zum Beispiel in Tensiden, Bindemitteln, Linoleum, Pharmaka oder Kosmetika sowie in biogenen Schmiermitteln zu finden sind.

Die stoffliche Nutzung ist vielfältiger und erstreckt sich auf unterschiedliche Felder, wobei nur ungefähr 15 % der einheimischen Agrarrohstoffe und 60 % des in Deutschland produzierten Holzes stofflich genutzt werden. Insgesamt werden ungefähr 60 % der von der chemischen Industrie eingesetzten NawaRo importiert<sup>2</sup>. Im Jahr 2008 wurden in Deutschland insgesamt ungefähr 3.6 Mio. t NawaRo stofflich genutzt.<sup>2</sup> Die Marktanalyse von 2011 im Auftrag der FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E. V. (FNR) erstellt von der MEO CARBON SOLUTIONS GMBH zeigt, dass in der chemischen Industrie vor allem Zucker, Stärke, Cellulose, Proteine, Wachse, Harze, Glycerin sowie Öle und Fette eingesetzt werden. Die technische Etablierung von biobasierten Produkten in der chemischen Industrie wird bis 2020 erwartet.<sup>3</sup> Eine Übersicht der klassischen Industriepflanzen zur stofflichen Nutzung ist in Abbildung 10-1 im Anhang zu finden.

### 3.3 Pflanzenöle in der Schmierstoff-Industrie

Einen wichtigen Bereich der NawaRo stellen die Ölpflanzen dar. Pflanzenöle werden nicht nur als Nahrungsmittel, sondern auch in vielen anderen Bereichen ein-

gesetzt. Sie können sowohl energetisch als Biokraftstoff als auch stofflich als Schmieröle genutzt werden. Ein anderes klassisches Anwendungsbeispiel von Pflanzenölen ist der sehr haltbare Fußbodenbelag Linoleum<sup>5,6</sup>, dessen Bindemittel hauptsächlich aus Leinöl besteht. Die umweltfreundliche Alternative für PVC-Fußböden wurde von WALTON<sup>7</sup> entwickelt und wird seit 1864 industriell produziert.<sup>5</sup> Aber auch in vielen Körperpflegeprodukten wie Shampoo, Kosmetika und Cremes besitzen als Komponente Pflanzenöl. In der Bauindustrie werden Pflanzenöle zudem in Farben oder Lacken eingesetzt. Eine weitere wichtige Anwendung finden Pflanzenöle als Tenside in Reinigungsmitteln.<sup>2,4</sup>

Unter Schmierstoffen versteht man Stoffe, die zwischen Bauteilen, die aufeinander reiben, die Reibung und den Verschleiß verringern sollen. Bei Betriebsbedingungen sollte ein möglichst homogener an den Bauteilen haftender Film entstehen, damit der Schmierstoff seine volle Wirksamkeit erhält.<sup>8</sup> Bereits im alten Ägypten wurden Wagenräder durch mit gebranntem Kalk vermisches Olivenöl geschmiert.<sup>9</sup> Man unterscheidet heute zwischen flüssigen Schmierstoffen (Schmierölen), Schmierfetten (Schmierölen mit Eindicker), Festschmierstoffen (Graphit) und gasförmigen Schmierstoffen (Luft).<sup>8</sup> Schmierstoffe dienen aber nicht nur zur Verringerung der Reibung und zur Leistungsübertragung, sondern erfüllen weitere Aufgaben. Sie reduzieren beispielsweise den Energie- und Kraftstoffverbrauch in der Industrie und erhöhen die Lebensdauer von Maschinen.<sup>8</sup> Schmiermittel müssen auch sicherheitstechnische Aspekte wie die Schwerentflammbarkeit erfüllen. Des Weiteren sind umweltfreundlichere Eigenschaften wie geringe Toxizität oder Ressourcenschonung wichtig (Tabelle 10-1).

Die Anwendungsgebiete von Schmierstoffen weisen eine große Vielfalt auf (Tabelle 3-1). Neben den klassischen Motoren- und Getriebeölen zählen auch Hydraulikflüssigkeiten oder Verlustschmieröle zu den Anwendungsgebieten.<sup>4,8</sup> Da Verlustschmierstoffe in offenen Systemen wie Fahrradketten oder Kettensägen wirken, sind in diesem Marktsegment Bioschmierstoffe besonders interessant. Ein Teil des Schmierstoffs kann in solchen Systemen austreten und in die Umwelt gelangen.<sup>8</sup> Im Schienenverkehr werden Bioschmiermittel zum Schmieren von Weichen eingesetzt und verringern Quietschgeräusche.<sup>4</sup> Sägekettenöle verringern die Reibung zwischen der Sägekette und der Schiene in Motorkettensägen, was den Verschleiß reduziert. Im Segment der Sägekettenöle bilden die Schmiermittel biogener Herkunft 80 % des Marktes. Dies ist der einzige Bereich der Schmiermittel, in dem die biogenen den mineralischen Schmiermitteln überlegen sind.<sup>8</sup> Schmiermittel auf Basis von Pflanzenölen können zum Beispiel auch gut bei Forst- und Landmaschinen, wie Traktoren, Mähgeräten oder Holzernemaschinen, in Wasser- und Naturschutzgebieten eingesetzt werden, da Bioschmierstoffe in der Regel in günstigere Wassergefährdungsklassen eingestuft

sind.<sup>4,10</sup> Aber auch für die Industrie sind Bioschmiermittel zum Beispiel für die Anwendung in Drehrohröfen in kontinuierlichen Prozessen interessant. Dieser zylindrische Ofen dreht sich um die eigene Achse und findet in der Zementherstellung Anwendung. Das Brennen des Zementklinkers findet in den bis zu 200 m langen Drehrohröfen in verschiedenen Brennzonen bei bis zu 1450 °C statt. Die Drehrohröfen, die sich mit 0.5 bis 4.5 Umdrehungen pro Minute bewegen und eine Neigung von 2.5 % bis 4.5 % besitzen, bestehen aus Stahl und sind innen mit feuerfestem Mauerwerk ausgekleidet.<sup>11</sup> Der Antrieb erfolgt durch ein Zahnradgetriebe mit Zahnkranz und Ritzelwelle.<sup>12</sup>

**Tabelle 3-1:** Praktische Anwendungsgebiete von verschiedenen Schmierstoffarten, wie beispielsweise Verlustschmiermitteln.<sup>4,8</sup>

Schmierstoff	Anwendung
<b>Verlustschmieröle</b>	Kettensägen, Fahrradketten, Kugellager, Spurkranzschmierung, Drehrohröfen
<b>Motoren-/Getriebeöle</b>	KFZ, LKW, Windräder
<b>Hydraulikflüssigkeiten</b>	Bagger, Forstgeräte, Schleusen, bewegliche Brücken
<b>Metallbearbeitungsöle</b>	Kühlschmierstoffe
<b>Multifunktionsöle</b>	Landwirtschaftliche Nutzung
<b>Lebensmittelverträgliche Schmierstoffe</b>	Lebensmittelindustrie
<b>Schalöle</b>	Trennmittel beim Guss von Beton- und Metallteilen

Zu Beginn der Industrialisierung waren Pflanzenöle wichtige Schmierstoffe, allerdings wurden die Anforderungen bezüglich der Temperatur, des Drucks und des Alterungsverhaltens im Laufe der Industrialisierung immer größer. Auch hier verdrängten Produkte auf Mineralölbasis zunehmend die Pflanzenöle. Typische Kohlenwasserstoffe auf Mineralölbasis, die als Schmierstoffe eingesetzt werden, sind n-Paraffine, Olefine, Acetylene und Naphthen. Weitere Veränderungen im Schmierstoffsektor erfolgten durch die Forschungen von MURPHY und ZISMAN<sup>13,14</sup>, die synthetische Ester als Schmiermittel entwickelten. Im Laufe der Zeit wurden immer mehr spezielle Additive entwickelt, die positiven Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften wie Haltbarkeit und Temperaturbeständigkeit der

Schmierstoffe haben. Beispiele hierfür sind Phenole als Antioxidans und Methacrylsäureester-Polymere zur Pourpoint-Erniedrigung. Dadurch ist heute eine große Bandbreite an Schmiermitteln mit speziell zugeschnittenen Eigenschaften auf bestimmte Anforderungen erhältlich. Additive werden momentan noch nicht auf Basis von NawaRo hergestellt<sup>4</sup>, wobei die FNR erwartet, dass dies in absehbarer Zeit erfolgen wird.

Von der Alterung von Fetten und Ölen ist die Langlebigkeit der Schmierstoffe abhängig. Bei der Alterung von Ölen wird es unwiderruflich geschädigt, was sowohl bei Bioschmierstoffen als auch bei Schmierstoffen auf Mineralölbasis stattfindet. Das Alterungsverhalten von Schmiermitteln wird durch viele Faktoren beeinflusst und diverse Mechanismen können eine Rolle spielen. Dabei verändern sich sowohl chemische als auch physikalische Eigenschaften des Schmiermittels bis es nicht mehr den technischen Anforderungen genügt und gewechselt werden muss.<sup>8</sup> In Tabelle 3-2 sind die beeinflussenden Faktoren zusammengefasst.

**Tabelle 3-2:** Einflussgrößen, Mechanismen und Eigenschaftsänderungen bezüglich der natürlichen Alterung von Schmierstoffen. Die Unterteilung der Eigenschaftsänderungen erfolgte in physikalische und chemische.<sup>8</sup> Weitere Informationen zu den chemischen Kennzahlen sind dem Anhang (Tabelle 10-2).

Einflussgrößen	Mechanismen	Eigenschaftsänderungen
Wasser	Polymerisation	<b>Physikalische:</b>
Temperatur	Oxidation	Dichte
E-Statik	Hydrolyse	Viskosität
Schmutz	Cracken	Wassergehalt
Sauerstoff	Seifenbildung	Farbe
Druck	Additivabbau	<b>Chemische Kennzahlen:</b>
Scherung		Jodzahl
Staub		Säurezahl
Additive		Verseifungszahl
Ölmenge		Peroxidzahl
		Epoxidindex
		Pourpoint
		Flammpunkt

Bis heute werden nach dem Gebrauch nur ungefähr die Hälfte der Schmiermittel über die Altölsammlung zurückgewonnen oder zur Energieerzeugung weiterverarbeitet. Der Rest, immerhin ca. eine halbe Million Tonnen, gelangt systembedingt

zum Beispiel durch Verdunstung oder durch Unfälle wie Leckagen in die Umwelt. Erhöhte Umweltbelastungen sind durch ungefähr 50 % der Schmiermittel zu erwarten.<sup>4</sup> Aufgrund gestiegener Umweltauflagen und einem erhöhten Umweltbewusstsein sind heute daher wieder Schmierstoffe auf Basis von NawaRo interessant geworden. Das Potenzial solcher „Bioschmierstoffe“ ist sehr hoch, da über 90 % der Schmierstoff-Produkte in allen Produktsegmenten biogener Herkunft sein könnten.

Die Abgrenzung von Bioschmierstoffen vom Gesamtmarkt der Schmierstoffe ist jedoch problematisch, da der Begriff „Bio“ kein geschützter Markenname ist. Es kein verbindliches EU-Umweltsiegel für Bioschmierstoffe, außer der Euromargarete, die 1992 als ein für Europa freiwilliges System zur Identifizierung umweltfreundlicher Produkte eingeführt wurde.<sup>8</sup> Die Tabelle 3-3 zeigt die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten des Begriffs „Bio“.<sup>3</sup> Nach aktueller Anpassung der FNR soll der Begriff Bioschmiermittel nur für Schmierstoffe genutzt werden, die alle drei folgenden Kriterien erfüllen.<sup>3</sup>

1. erneuerbar & Herstellung aus mindestens 25 % NawaRo
2. nach OECD 301 A-F<sup>3,15</sup> (entspricht ISO 14593 oder ISO 9439) zu 60 % in 10 Tagen biologisch abbaubar in H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, Salze, Biomasse, Metalloxide<sup>8</sup>
3. nach OECD 201/202/203<sup>16-18</sup> nicht als umweltgefährdend eingestuft<sup>8</sup>

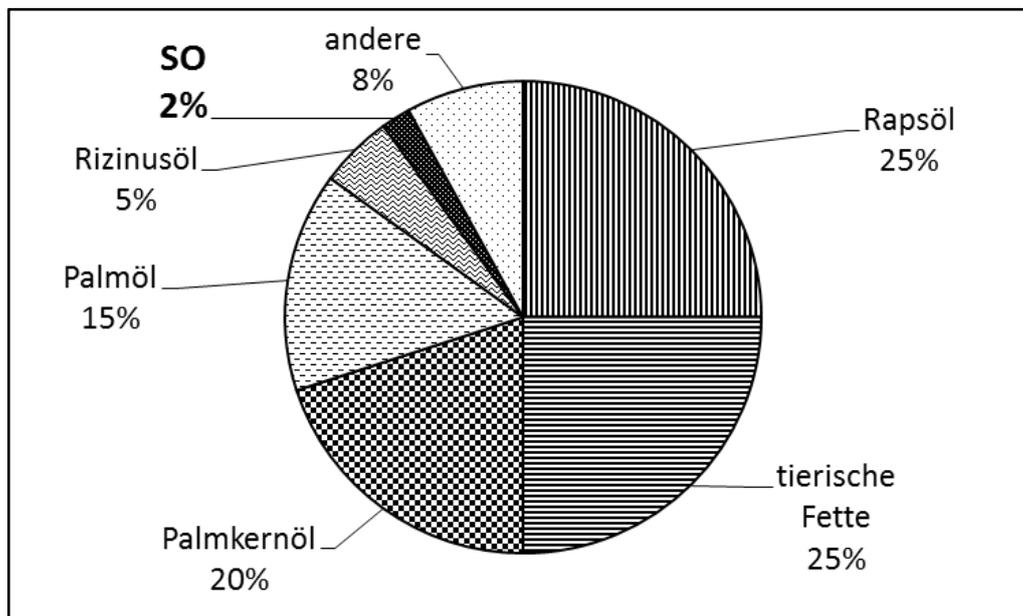
**Tabelle 3-3:** Unterschiedliche Bedeutungen des Begriffs „Bio“ im Schmierstoffsegment.<sup>3</sup>

Herkunft	Biologische Abbaubarkeit	Bedeutung „Bio“	Beispiel
<b>nachwachsend</b>	Schnell biologisch abbaubar	biologisch abbaubar & bio-basiert	Rapsöl, Trimethyloltrioat (TMP-O)
<b>nicht-nachwachsend</b>	biologisch abbaubar	biologisch abbaubar	Diisotridecyladipat (DITA)
<b>nachwachsend</b>	nicht biologisch abbaubar	bio-basiert	KW aus dem Prozess „Biomass- to-Liquid“ (BtL)
<b>nicht-nachwachsend</b>	nicht biologisch abbaubar	biokompatibel	Weißöl für lebensmittelverträgliche Schmierstoffe

Laut Mineralölwirtschaftsverband e.V. lag der Inlandsabsatz von Schmierstoffen im Jahr 2009 bei 862000 t und im Jahr 2015 bereits bei 1.065 Mio t.<sup>19</sup> Die Schmierstoffproduktion in Europa betrug im Jahr 2015 2.477 Mio t.<sup>19</sup> Der Gesamtmarkt für Bioschmierstoffe lag laut FNR im Jahr 2011 bei 57420 t, also bei 5.6 % Marktanteil im Bereich der Schmierstoffe. Die Bioschmierstoffe unterteilen sich hierbei in drei Kategorien.<sup>20</sup>

1. laut OECD 301<sup>15</sup> biologisch abbaubar (29810 t, 2.9 %)
2. über 25 % NawaRo-Anteil (18510 t, 1.8 %)
3. über 50 % NawaRo-Anteil (9100 t, 0.9 %)

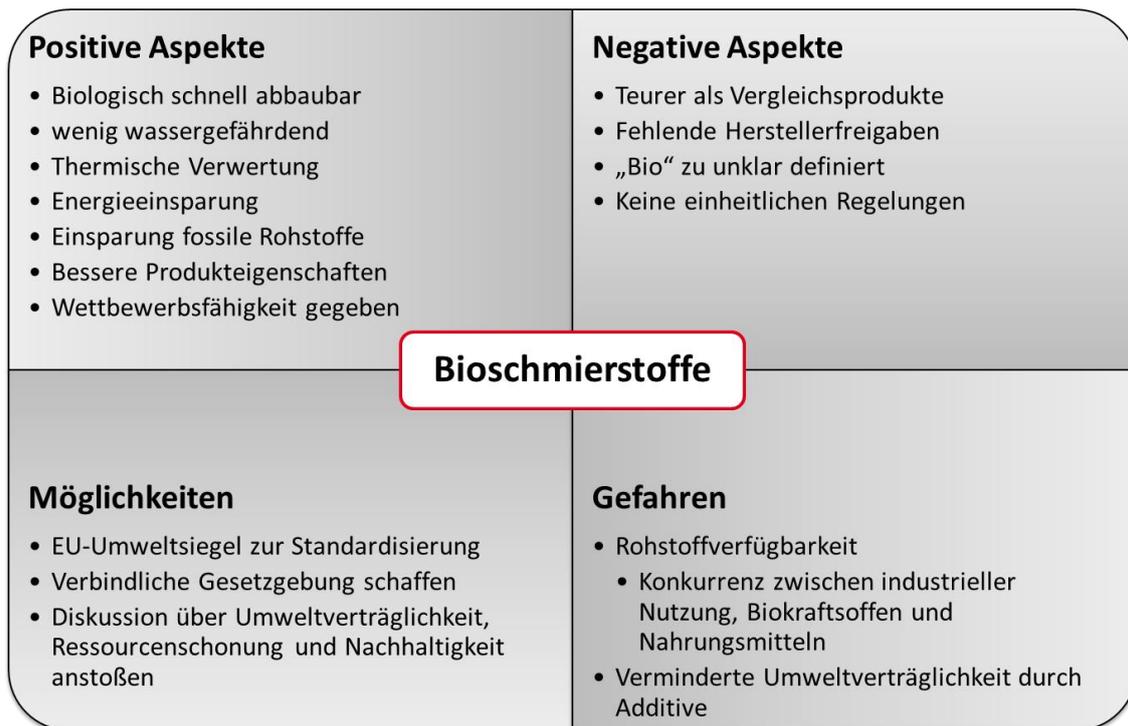
Insgesamt wurden im Jahr 2011 22500 t Pflanzenöle und Fette zur Herstellung von Bioschmierstoffen verwendet, deren Herkunft in Abbildung 3-2 gezeigt ist. Sie stammen zu jeweils 25 % aus Rapsöl und tierischen Fetten. Es folgen mit 20 % das Palmkernöl sowie mit 15 % das Palmöl. Die restlichen 15 % werden aus anderen Rohstoffquellen erzeugt, wovon 2 % aus SO stammen.<sup>20</sup>



**Abbildung 3-2:** Rohstoffquellen für Bioschmierstoffe im Jahr 2011. SO spielt derzeit mit lediglich 2 % der Gesamtmenge eine untergeordnete Rolle. Hauptlieferant sind neben dem Rapsöl und Palmölen auch tierische Fette.<sup>20</sup>

Die Marktanalyse von BÖTTGER in Abbildung 3-3 zeigt positive und negative Aspekte sowie Möglichkeiten und Gefahren im Zusammenhang mit Bioschmierstoffen. Neben häufig besseren Produkteigenschaften können durch die höhere Rein-

heit längere Lebensdauern und damit geringe Stillstandzeiten aufgrund von Ölwechselzeiten erreicht werden.<sup>4</sup> Energieeinsparungen durch geringeren Treibstoffverbrauch senken die Betriebskosten.<sup>21</sup> Bei Unfällen sind sie beispielsweise in Offshore-Windkraftanlagen schnell biologisch abbaubar und schädigen somit die Umwelt in möglichst geringem Maße.<sup>21</sup> Vergleichsweise hohe Preise und häufig fehlende Herstellerfreigaben für die Nutzung von Bioschmierstoffen zählen zu den negativen Aspekten.<sup>22</sup>



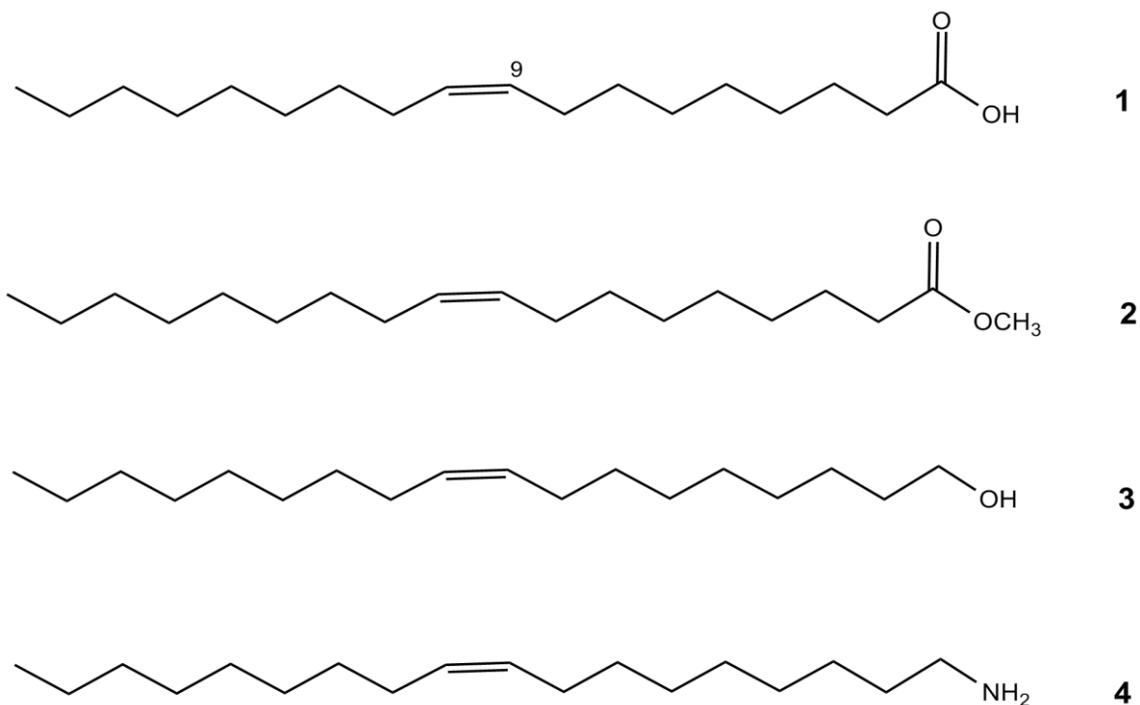
**Abbildung 3-3:** Marktanalyse von BÖTTGER mit den wichtigsten Aspekten im Zusammenhang mit Bioschmierstoffen. Neben den positiven und negativen Aspekten sind auch die Möglichkeiten und Gefahren aufgeführt.<sup>22</sup>

### 3.4 Fette und Öle in der chemischen Industrie

Generell unterscheidet man Fette und Öle anhand ihrer Konsistenz bei Raumtemperatur, wobei Fette eine wachsartige Konsistenz haben und fette Öle flüssig sind. Fette Öle sind tierischer oder pflanzlicher Herkunft und bestehen aus Gemischen von Fettsäuretriglyceriden. Bekannte Vertreter tierischer Herkunft sind Rindertalg, Schweineschmalz und Fischöl.<sup>23</sup> Zu den pflanzliche Ölen und Fetten zählen neben Sonnenblumenöl (SO) beispielsweise Rapsöl, Olivenöl, Kokosfett und eine Vielzahl weiterer Vertreter.<sup>23</sup> Ätherische Öle sind ölige, wasserdampf-

flüchtige Extrakte aus Pflanzen mit charakteristischem Geruch, wie Menthol oder Eukalyptusöl. Auf Polymeren/Copolymere aus Silizium-Sauerstoff-Einheiten basieren hingegen Silikonöle, die häufig als Wärmeübertragungsflüssigkeiten in Laboren eingesetzt werden. Mineralöle sind Kohlenwasserstoffverbindungen, wie Benzin, Kerosin oder Heizöl, die aus Erdöl oder Kohle gewonnen werden.

Die Weltjahresproduktion von Pflanzenölen aus Ölpalmen, Soja, Raps, Erdnuss, Sonnenblume, Palmkern, Olive und Kokosnuss stieg innerhalb von 25 Jahren von 68.2 Mio. t (1985)<sup>23</sup> auf 137.3 Mio. t (2009/2010)<sup>24</sup> um mehr als das Doppelte. Die Nutzung dieser Fette und Öle verteilt sich auf die Bereiche Nahrungsmittel, Futtermittel und chemische Industrie in einem Verhältnis von 74:6:20 (2008).<sup>24,25</sup> Der industriell genutzte Anteil ist durch die erhöhte Biodieselproduktion der letzten Jahre gestiegen. Betrachtet man den derzeitigen Verbrauch der chemischen Industrie an NawaRo nehmen pflanzliche und tierische Fette und Öle den größten Anteil ein, was auf ihre vielseitigen Einsatzmöglichkeiten zurück zu führen ist. Zu den Basisprodukten der oleochemischen Industrie zählen in erster Linie die Fettsäuren (< 50 %). Es folgen die Fettalkohole (25 %) sowie die Methylester der Fettsäuren (11 %) und die Fettamine (9 %).<sup>24</sup> Die Abbildung 3-4 zeigt die grundlegenden Strukturen der Verbindungen. Der Anteil der Methylester ist deutlich ansteigend aufgrund der gestiegenen Menge an produziertem Biodiesel.



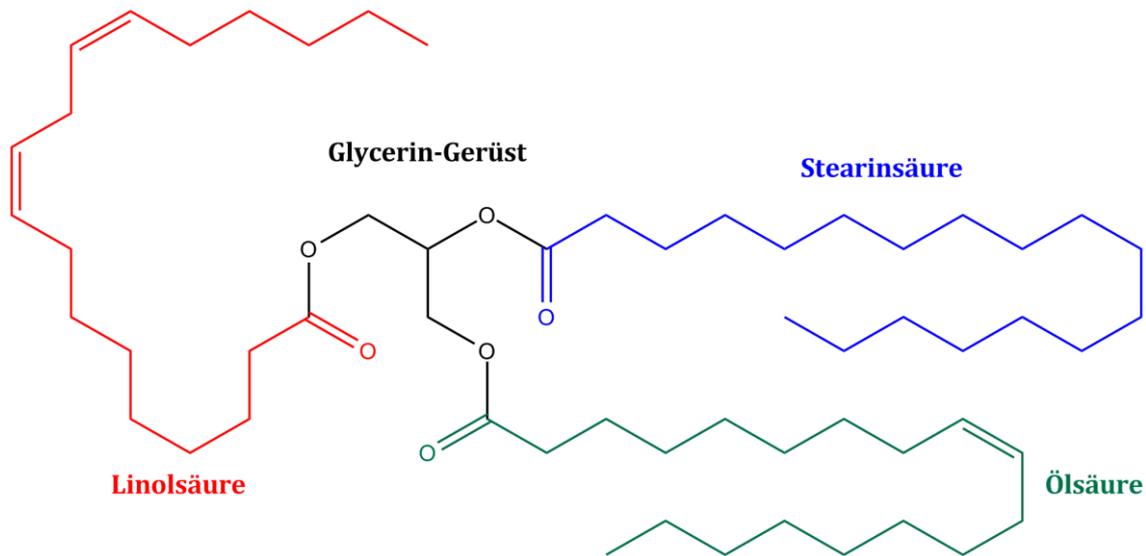
**Abbildung 3-4:** Die vier wichtigsten Ölsäurederivate als Basisprodukte der oleochemischen Industrie: Ölsäure (1), Ölsäuremethylester (2), Ölsäurealkohol (3) und Ölsäureamin (4).<sup>24</sup>

### 3.5 Gewinnung und Zusammensetzung von Pflanzenölen

Aus Ölpflanzen werden Pflanzenöle gewonnen, welche in ihren Samen oder Früchten als Reservestoffe gespeichert sind. Da für spezielle Anwendungen bevorzugt bestimmte Fettsäuren benötigt werden, gibt es spezielle Züchtungen, die bereits in den Pflanzen Fettsäuren in der gewünschten Menge aufbauen.<sup>9</sup> Raps ist in Deutschland mit Abstand die bedeutendste Ölpflanze mit einer Anbaufläche von 1.37 Mio ha und 5.16 Mio t Rapssaat-Ernte (2008). Verwendung findet das gewonnene Öl vor allem als Bioenergieträger aber auch als Nahrungsmittel, Futtermittel oder Grundstoff für die chemische und pharmazeutische Industrie.

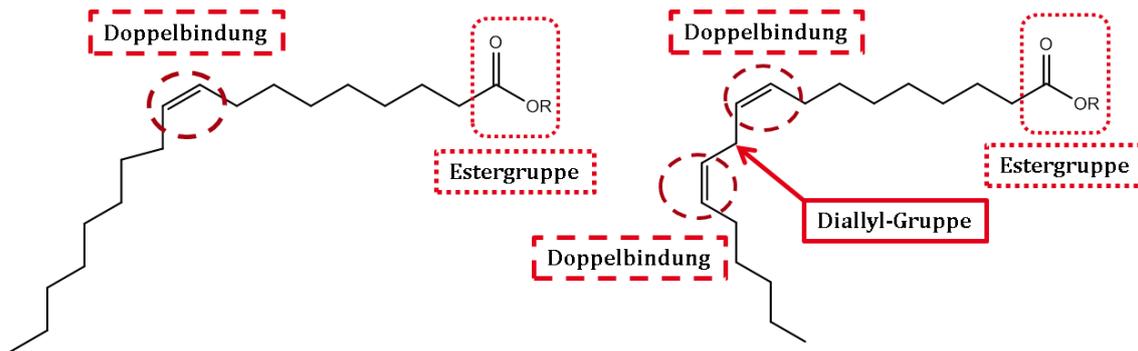
Die Gewinnung der Pflanzenöle erfolgt durch Auspressen der Samen oder Früchte. Die Pressung kann kalt oder heiß erfolgen, wobei kalt gepresste Öle lediglich durch Druck oder Reibung gepresst und anschließend filtriert werden. Es bleiben Geruch, Farbe, Geschmack und Inhaltsstoffe wie Vitamine erhalten. Die heiße Pressung bei 100 °C ist mit mehreren Arbeitsschritten verbunden, wobei wertvolle sekundäre Pflanzenstoffe sowie die typische Farbe und geschmackliche Eigenarten verloren gehen. Dadurch sind raffinierte Öle lange haltbar und universell einsetzbar. Zur Veredelung können diverse Reinigungsschritte vorgenommen werden. Freie Fettsäuren (FA) können beispielsweise durch alkalische Stoffe wie Natriumhydroxid neutralisiert werden. Die entstandene Seifenlösung enthält neben den Salzen der Fettsäuren (Seifen) auch Phospholipide, Farbstoffe und andere organische und anorganische Stoffe. POYARKOVA und KUDRINA<sup>26</sup> beschreiben Möglichkeiten diese Abfallstoffe der Pflanzenölproduktion als Emulgatoren zu verwenden.

Pflanzenöle bestehen hauptsächlich aus Estern des Glycerols. Es werden sowohl Mono-, Di- als auch Triglyceride (Abbildung 3-5) gebildet, wobei letztere am häufigsten vorkommen. Sie enthalten 76 % Kohlenstoff, 13 % Wasserstoff und 11 % Sauerstoff. Zur Veresterung stehen ungefähr 1000 verschiedene FA zur Verfügung, allerdings kommen nur 20 in großen Mengen vor. Jedes Pflanzenöl weist eine charakteristische Fettsäurezusammensetzung auf, welche in Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtfettsäuren angegeben werden. Einige Beispiele sind in Tabelle 10-3 im Anhang 10.1 zu finden. Viele FA verfügen neben ihrer IUPAC-Bezeichnung über einen historisch gewachsenen Namen (Tabelle 10-4). Die zur Verfügung stehenden FA können sowohl gesättigt (SFA), einfachungesättigt (MUFA) als auch mehrfach ungesättigt (PUFA) sein und unterschiedliche Funktionalisierungen aufweisen. Weitere Bestandteile in Pflanzenölen können Wasser, Enzyme, Mineralien, Carotinoide, Phytosterole, Lecithine und die Vitamine A, B, D, E oder K sein.



**Abbildung 3-5:** Triglyceridgerüst von Pflanzenölen bestehend aus Glycerin sowie den veresterten Fettsäuren Stearinsäure, Ölsäure und Linolsäure. Stearinsäure (18:0) ist eine gesättigte Fettsäure (SFA). Ölsäure (18:1) gehört zu den einfach ungesättigten Fettsäuren (MUFA) und Linolsäure (18:2) zu den mehrfach ungesättigten Fettsäuren (PUFA).

Einer der wichtigsten Vertreter der MUFA ist die Ölsäure (Oleinsäure, (*Z*)-9-Octadecensäure). Das Kohlenstoffatom der Carboxygruppe erhält die Ziffer 1 und die Doppelbindung befindet sich an Position 9, daher handelt es sich um eine  $\omega$ -9-Fettsäure. Durch die *Z*-Konfiguration der Doppelbindung entsteht ein Knick in der Kohlenstoffkette. Für Nahrungsfette gilt zusätzlich die Bezeichnung als Lipid 18:1 ( $\omega$ -9), welche die Anzahl der Kohlenstoffe und die Anzahl sowie die Lage der Doppelbindung angibt. Die Ölsäure sowie ihre Salze verhalten sich amphophil, sie weisen sowohl hydrophile (Carboxygruppe) als auch lipophile (Kohlenwasserstoffkette mit Doppelbindung) Eigenschaften auf. Im Vergleich dazu handelt es sich bei Linolsäure (18:2, (*Z,Z*)-Octadeca-9,12-diensäure), um eine mehrfach ungesättigte Fettsäure (PUFA) mit zwei Doppelbindungen. Diese befinden sich an den Positionen 9 und 12, weshalb es sich um eine  $\omega$ -6-Fettsäure handelt. Zwischen den beiden in *Z*-Konfiguration ausgerichteten Doppelbindungen befindet sich eine reaktive Methylengruppe an Position C11, welche von FAUHL<sup>27</sup> Diallyl-Gruppe genannt wurde. Im Folgenden wird diese Gruppe als Diallyl-Gruppe bezeichnet. In Abbildung 3-6 sind die beiden Fettsäuren und ihre funktionellen Gruppen dargestellt.



**Abbildung 3-6:** Vergleich der funktionelle Gruppen von Ölsäureestern und Linolsäureester. Ölsäureester verfügen über eine veresterte Carbonylgruppe sowie eine Doppelbindung. Linolsäureester verfügen neben der veresterten Carbonylgruppe über zwei Doppelbindungen. Zwischen den beiden Doppelbindungen der Linolsäureester befindet sich laut FAUHL<sup>27</sup> eine reaktive Diallyl-Gruppe.

Sonnenblumenöl wird aus den Samen der einjährigen Sonnenblume (*Helianthus annuus*) gewonnen. Sie stammt aus Nordamerika, wo die Samen bereits von den Indianern als Nahrungsmittel verwendet wurden. Im 16. Jahrhundert brachten die Spanier die Sonnenblume als Zierpflanze nach Europa. Erst ab ca. 1830 wurde sie in Südrussland als Öllieferant genutzt. Verwendung findet SO heute als Nahrungs- oder Futtermittel, in Biokraftstoffen, Farben, Lacken oder Weichmachern.<sup>9</sup> Der Ölgehalt in den Sonnenblumenkernen wurde durch Züchtung auf 50 % erhöht. Die Dichte von SO liegt bei 0.93 g/cm<sup>3</sup> (15 °C)<sup>28</sup>. Die kinematische Viskosität liegt bei 69 mm<sup>2</sup>/s (20 °C)<sup>28</sup>. Der Schmelzpunkt liegt im Bereich von -16 bis -18 °C<sup>28</sup> und der Flammpunkt bei über 220 °C<sup>28</sup>. Die Jodzahl variiert zwischen 118 – 144<sup>28</sup> je nach Zusammensetzung. Neuzüchtung mit deutlich erhöhtem Ölsäuregehalt und geringem Anteil an gesättigten Fettsäuren, sogenannte High-Oleic-Sonnenblumenöle (HOSO), werden vor allem im Non-Food-Sektor eingesetzt und seit Mitte der 90er Jahre in Europa angebaut. Es handelt sich hierbei um keine gentechnischen Veränderungen, sondern lediglich um eine Neuzüchtung.<sup>23</sup> Der Ölsäuregehalt liegt in diesen Züchtungen bei bis zu 90 %. Durch den geringen Anteil an PUFA ist es besonders hitze- und oxidationsstabil. HOSO werden beispielsweise im Bereich der Hochleistungsschmierstoffe eingesetzt.<sup>9</sup> Die Dichte von HOSO liegt bei 0.92 g/cm<sup>3</sup> (20 °C).<sup>29</sup> Der Flammpunkt liegt bei über 287.7 °C im offenen Tiegel.

## 4 Stand der Forschung

### 4.1 Entwicklungen des Forschungsgebietes

Die Massepolymerisation von Fettsäureestern mit peroxidischen Initiatoren in Rührkesselreaktoren wurde bereits in unterschiedlichen Patenten beschrieben. Die Anfertigung dieser Arbeit erfolgte insbesondere auf Grundlage von zwei Patenten. Im US-Patent (US 4327030 A)<sup>30</sup> der Firma EMERY INDUSTRIES aus dem Jahr 1982 wurde die Dimerisierung von mehrfach ungesättigten Fettsäureestern mit organischen Peroxiden, sowie deren Abtrennung durch fraktionierte Destillation beschrieben. Ein weiteres Patent wurde in Deutschland im Jahr 2009 der Firma KLÜBER LUBRICATION München KG<sup>31</sup> unter dem Titel „Schmierstoffzusammensetzung auf der Basis natürlicher und nachwachsender Rohstoffe“ (DE 102009022593 A1) erteilt. Beide Patente liefern fundierte Rahmenbedingungen unter denen peroxidisch-induzierte radikalische Polymerisationen von Fettsäuren und Fettsäureestern stattfinden können. Auf Grundlage dieser beiden Patente sollte ein Transfer der peroxidisch-induzierten Verknüpfungsreaktion von einem diskontinuierlichen Verfahren in ein kontinuierliches Verfahren erfolgen. Ziel der Verknüpfungsreaktion sollte eine deutliche Erhöhung der Viskosität von 40 mPa s des HOSO auf einen Wert in den Bereich von über 1000 mPa s sein, so dass der Einsatz als bio-basiertes Schmiermittel möglich wäre.

Beide Patente dienten als Grundlage für die von BRANDT angefertigte Diplomarbeit, welche sich mit der „Entwicklung eines Verfahrens zur kontinuierlichen Polymerisation von hochölsäurehaltigem Sonnenblumenöl in einem Schlaufenreaktor“<sup>32</sup> befasste. Laut der dort festgelegte Rezeptur wurde der Initiator Peroxid-A mit einem Massenanteil von 10 % bezogen auf das Monomer (HOSO) verwendet, da so das qualitativ beste Produkt mit der gewünschten dynamischen Viskosität  $\eta$  von über 1000 mPa s (bei 40 °C) erzeugt werden konnte.

Auch an anderen Hochschulen wurde in den letzten Jahren in dieser Richtung geforscht. An der RWTH AACHEN UNIVERSITY wurde beispielsweise in der Dissertation von EICHHOLZ<sup>33</sup> im Jahr 2007 zum Thema „Prozessorientierte Untersuchungen zur Schmierstoffsynthese basierend auf Ölsäuremethylester und Glycerintriöleat“ ein weiterer Baustein zur Entwicklung von Bioschmierstoffen auf pflanzlicher Basis gelegt. Veröffentlichungen von BAUMANN et al.<sup>23</sup> aus 1988 sowie von BIERMANN et al.<sup>24,34</sup> von 2000 und 2011 liefern hingegen Übersichtsartikel über Synthesen von Fetten und Ölen aus NawaRo für die chemische Industrie. Diese zeigen unterschiedliche Möglichkeiten für Reaktionen mit Triglyceriden und deren Folgeprodukten zu verschiedensten Erzeugnissen.

Die Pflanzenölhärtung ist bereits aus wissenschaftlichen Artikeln der 1930er bis 1950er Jahre bekannt. Besonders die Arbeiten der Arbeitsgruppe um KAUFMANN<sup>35-37</sup> sind hier zu erwähnen. AUER<sup>38</sup> beschreibt 1926 die „Polymerisation bei dem Trocknungsvorgang und bei der Eindickung fester Öle“. Die Raumstruktur solcher Ölmoleküle beschreibt SCHEIFELE<sup>39</sup> 1937. Die katalytische Polymerisation von Fettsäuren mit Fluorwasserstoff und Bortrifluorid wurde dann 1952 von CROSTON et al.<sup>40</sup> untersucht. Bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts gab es jedoch nur wenige Möglichkeiten um Polymere analytisch nachzuweisen und aufzuklären. In den späten Jahren der 1950er kam es durch die Etablierung der Gelpermeationschromatographie (GPC) zu großen Fortschritten in diesem Bereich.

Ab den 1960er Jahren folgte eine lange Phase mit sehr wenigen Veröffentlichungen im Bereich der Verknüpfung von Pflanzenölen. Dies ist durch das große Interesse der chemischen Industrie im Mineralölsektor zu erklären, wodurch auch die Forschung vorzugsweise in diesem Gebiet erfolgte. Forschungen dieser Jahre beschäftigen sich eher mit Pflanzenölen insbesondere auch SO für den Einsatz als Lebensmittel beispielsweise zum Frittieren. Dort spielen die Oxidationsstabilität sowie die Polymerbildung durch Erhitzen eine entscheidende Rolle. Die Hydrierung von SO führt zur Erhöhung Ölsäure-Anteils um wenige Prozentpunkte. Während des Erhitzens über mehrere Stunden verringert sich jedoch der Anteil an ungesättigten Fettsäuren in SO, wie MORRISON et al. 1978 beschreiben.<sup>41</sup>

Durch das größere öffentliche Interesse an NawaRo, sind ab Anfang der 1990er Jahre mehr wissenschaftliche Artikel in diesem Bereich zu finden. Ein Beispiel ist die Veröffentlichung von SCHWARZ et al.<sup>42</sup> im Jahr 1993. Diese beschreibt Untersuchungen zur Polymerisation von Fettsäuren aus Pflanzenölen, hier Rapsöl, mit dem mineralischen Katalysator Bentonit zu Dimeren, wodurch die Viskosität auf bis zu 200 mPa s gesteigert werden konnten. Dies beruht auf Untersuchungen von PASCHKE<sup>43</sup> aus dem Jahr 1964 zur Herstellung Dehydro-Dimeren aus Methyloleat mit Di-tert.-butylperoxid. PASCHKE schlägt in seiner Veröffentlichung einen radikalischen Reaktionsverlauf vor, wobei die Dimerisierung von Methyloleat an den Positionen 8, 9, 10 oder 11 als C-C-Verknüpfung verlaufen kann.

Eine weitere Arbeit zum Thema Oxidation von SO veröffentlichte TUPOTILOV<sup>44</sup> 2006. Mit atmosphärischem Sauerstoff können demnach bei 90 – 150 °C über mehrere Stunden Oligomere, hauptsächlich Di- und Trimere, der Triglyceride erhalten werden. Die gebildeten intermolekularen Bindungen sind entweder Dialkylperoxid-Bindungen -C-O-O-C- oder Ether-Bindungen -C-O-C-. Durch thermische Polymerisation bei 250 – 300 °C mit eingeschränkter Sauerstoffzufuhr erfolgt zwar ebenfalls die Bildung von Di- und Trimeren der Triglyceride, allerdings

erfolgt die Bindungsbildung hier in erster Linie durch -C-C-Bindungen. Die autoxidative Polymerisation von SO verläuft kinetisch laut TOPALLAR<sup>45</sup> nach 1. Ordnung. Die erhaltenen Werte für die dynamische Viskosität liegen bei nicht-hydriertem SO (25 % Ölsäure, 64 % Linolsäure) höher als bei der hydrierten Variante (77 % Ölsäure, 10 % Linolsäure), da in nicht-hydriertem SO mehr ungesättigte Verbindungen vorliegen. Die in der Veröffentlichung von TOPALLAR<sup>45</sup> erhaltenen Werte für die dynamische Viskosität liegen allerdings im Bereich von 40000 mPa s und somit deutlich höher als für die vorliegende Arbeit erwünscht.

Betrachtet man die mögliche Anwendung als Schmiermittel genauer, findet man beispielsweise Copolymere aus SO mit Methylmethacrylat (MMA), Decylacrylat (DA) oder Styrol, welche als Viskositätsindex-Verbesserer für Schmieröle eingesetzt werden können. Hierbei geht es in erster Linie um die Erhöhung der biologisch abbaubaren Anteile in Schmierölen. Vergleichende Untersuchungen mit den entsprechenden Homopolymeren von GHOSH et al.<sup>46,47</sup> aus 2010 und 2011 zeigen, dass die Erhöhung der Additivkonzentration auch zu einer Erhöhung des Viskositätsindex führt, unabhängig von der Art des Additivs. Der Viskositätsindex für die Copolymere lag allerdings etwas höher als für die Homopolymere. Die thermische Stabilität wird durch den Einbau der Monomere MMA, DA und Styrol in das SO erhöht und ist proportional zum Anteil des Monomers. Parallel wurden in der Arbeitsgruppe auch Copolymere aus MMA und Styrol<sup>48</sup> sowie aus Dodecylacrylat (DDA) oder Isodecylacrylat (IDA) mit  $\alpha$ -Pinen<sup>49</sup> für den Einsatz in Schmiermitteln synthetisiert und charakterisiert.

## 4.2 Oleochemische Reaktionen im Überblick

### 4.2.1 Herstellung von oleochemischen Basischemikalien

Die klassischen oleochemischen Reaktionen finden bevorzugt an den Esterfunktionen der Triglyceride statt. So wird beispielsweise die Hydrolyse mit Wasser in die freien Fettsäuren (FA) und Glycerin hauptsächlich durch kontinuierliche Hochdruckspaltung bei 55 bar und 260 °C im Rohrreaktor mit einer mittleren Verweilzeit von bis zu zweieinhalb Stunden betrieben. Typische Rohrreaktoren für diese Anwendung haben bei 25 m Länge einen Durchmesser von 1 m.<sup>50</sup> Der Spaltgrad beträgt bei diesen Bedingungen auch ohne Katalysator 99.5 %. FA werden am Kopf der Kolonne abgezogen und das Glycerin-Wasser-Gemisch befindet sich am Boden der Kolonne. Enzymatisch ist die Spaltung der Triglyceride ebenfalls möglich. Das selektive aber auch kostenintensivere Verfahren wird mit Lipasen durchgeführt. Die Auftrennung der FA in Siedeschnitte erfolgt durch Destillation und Rektifikation. Allerdings ist es sehr aufwendig, jede einzelne FA zu erhalten, was den hohen Preis der reinen FA erklärt.<sup>51</sup>

Die Umesterung zu Fettsäuremethylestern (FAME) kann im Rohrreaktor mit einem Überschuss an Methanol erfolgen. Bei 240 °C und bis zu 90 bar erfolgt die Umesterung in Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators. Überschüssiges Methanol wird im Anschluss destillativ abgetrennt und in den Reaktor zurückgeführt.<sup>51</sup>

Durch Hydrierung können Fettalkohole entstehen, die zu Tensiden umgesetzt werden können. Technisch erfolgt dies aus FA oder FAME in kontinuierlichen Festbettreaktoren. Methylester werden beispielsweise mit großem Wasserstoffüberschuss an heterogenen Kupferchromitkatalysatoren bei 250 °C und 200 bis 300 bar hydriert. In Abscheidern kann dann der Wasserstoff von den flüssigen Komponenten getrennt werden und zurück in den Reaktor geleitet werden. Die Flüssigphase aus Methanol und Fettalkoholen kann mittels Destillation aufgetrennt werden.<sup>51</sup> Sowohl bei der Hydrierung als auch bei der Umesterung der Triglyceride wird Glycerin erzeugt, dessen anfallende Menge sich besonders durch die gestiegene Menge an produziertem Biodiesel erhöht hat.<sup>51</sup> Die Anwendungsgebiete der vier Komponenten FA, FAME, Fettalkohole und Glycerin sind in Tabelle 4-1 zusammen gefasst.

**Tabelle 4-1:** Übersicht der Produkte FA, FAME, Fettalkohole und Glycerin der oleochemischen Industrie und deren breite Anwendungsgebiete<sup>51</sup>

Produkte	Anwendung
FA	Seifen, Wasch- & Reinigungsmittel, Kunststoffe, Schmiermittel, Kautschuk, Kosmetika, Farben, Beschichtungen
FAME	Wasch- & Reinigungsmittel, Kosmetika, Biodiesel
Fettalkohole	Wasch- & Reinigungsmittel, Mineralöladditive, Kosmetika, Textil- & Papierindustrie
Glycerin	Pharmaka, Kosmetika, Kunstharze, Kunststoffe, Zahnpasta, Tabak, Nahrungsmittel, Celluloseverarbeitung, Frostschutzmittel, Schmierstoff, Futtermittel

#### 4.2.2 Reaktionen der Doppelbindung von Fettsäuren und deren Derivaten

Bedeutende Reaktionen an den C-C-Doppelbindungen den ungesättigten FA sind beispielsweise die Epoxidierung, Sulfonierung, Hydrierung, Isomerisierungen und oxidative Spaltungen.<sup>50</sup> Obwohl die meisten Pflanzenöle ungesättigte FA enthalten, werden industriell weniger als 10 % der Reaktionen an der Doppelbin-

derung durchgeführt.<sup>23</sup> Hydrierungen von Doppelbindungsanteilen werden im großen Maßstab bereits nickelkatalysiert durchgeführt. Dies führt zur Erhöhung des Schmelzpunktes sowie zur Stabilitäts- und Farbverbesserung der ungesättigten Fette und Öle. Selektive Hydrierungen sind dabei nur eingeschränkt möglich.<sup>23</sup> Ein anderer Bereich kann unter dem Begriff Oxidationen zusammengefasst werden. Der Schwerpunkt hierbei liegt bei der Epoxidierung, Bishydroxylierung und oxidativen Spaltung der Doppelbindung, aber auch Autooxidation oder Photooxidation sind möglich.<sup>24</sup> Die Epoxidierung kann in diesem Zusammenhang auch als Additionsreaktion eingestuft werden und erfolgt industriell bevorzugt mit Hilfe des In-situ-Perameisensäureverfahrens.<sup>52,53</sup> Durch die anschließende Reaktion mit Nukleophilen, kann eine große Produktpalette erhalten werden.<sup>34</sup>

Auch die Knüpfung neuer C-C-Bindungen, wodurch Polymere erzeugt werden können, ist möglich. Man unterscheidet zwischen pericyclischen, ionischen, radikalischen und übergangsmetallkatalysierten Additionen.<sup>24</sup> Beispiele für pericyclische Reaktionen sind die DIELS-ALDER- und die En-Reaktion.<sup>24</sup> Polymerisationsreaktionen durch die thermische [2+4]-Cycloaddition (DIELS-ALDER-Reaktion) von ungesättigten Fettsäureestern werden großtechnisch durch die Umsetzung von Maleinsäure möglich.<sup>23</sup> Zu den ionischen Additionen gehören Lewis-Säure-induzierte kationische Additionen, wobei als starke Lewis-Säure häufig Aluminiumchlorid ( $\text{AlCl}_3$ ) eingesetzt wird, wie beispielsweise bei der FRIEDEL-CRAFTS-ACYLIERUNG. Die klassische radikalische Zinnhydrid-Chemie mit Tributylzinnhydrid kann bei anspruchsvollen mittelständigen und elektronenreichen Doppelbindungen nicht verwendet werden. Mit Mangan(III)-acetat oder Kupfer können sie jedoch initiiert werden.<sup>34</sup> Im Bereich der übergangsmetallkatalysierten Additionen können auch Trimerisierungen von Alkinfettstoffen beispielsweise mit Palladium/Kohlenstoff-Katalysatoren stattfinden.

Eine weitere übergangsmetallkatalysierte Reaktionsart stellt die Olefinmetathese zur Herstellung spezieller Olefine und Polymere dar, welche sowohl an gesättigten als auch ungesättigten Fettsäureestern erfolgen können.<sup>24</sup> Sie findet in der industriellen Petrochemie Anwendung, ist jedoch durch die geringe Belastbarkeit der Katalysatoren bis heute eingeschränkt. Die fortschreitende Entwicklung von gegenüber funktionellen Gruppen toleranten Katalysatoren durch GRUBBS<sup>54,55</sup> und andere, rückt den Einsatz in der Oleochemie immer mehr in den Fokus der Forschung. Die Erzeugung endständiger, reaktiver Doppelbindungen kann so erreicht werden. Auch die direkte Synthese von Polymeren mit Hilfe der Olefinmetathese ist durch die acyclische Dienmetathese (ADMET) und die acyclische Trienmetathese (ATMET) bereits verwendet worden. LAROCK<sup>56-58</sup> et al. veröffentlichten als erste die Synthese von Harzen aus Sojaöl mit ADMET-Polymerisation.<sup>24</sup>

Zusätzlich sind auch enzymatische Reaktionen zum Beispiel mit Lipasen möglich. Diese Biokatalysatoren werden beispielsweise von modifizierten Mikroorganismen zur Umsetzung von Fetten und Ölen verwendet. Fette und Öle sind die natürlichen Substrate von Lipasen, benötigen keine Cofaktoren und zeigen Chemo-, Regio- und Stereoselektivität. Solche Lipasen sind kommerziell erhältlich und werden zur Synthese von einfachen Estern wie Cetylricinoleat in der Kosmetikbranche bereits im industriellen Maßstab genutzt.<sup>24</sup>

### **4.3 Reaktionen zwischen Fettsäureestern und Peroxiden.**

#### **4.3.1 Verknüpfung von Fettsäureestern und Peroxiden durch Polymerisation**

##### ***4.3.1.1 Allgemeine Übersicht der Polymerisationsreaktionen***

Unter dem Begriff Polymerisation versteht man eine chemische Reaktion, bei der fortlaufend Monomere an eine wachsende Polymerkette addiert werden. Die entstehenden Makromoleküle sind aus Wiederholungseinheiten aufgebaut. Polymere bestehen in der Regel nicht aus identischen Makromolekülen, sondern die Anzahl der Wiederholungseinheiten sowie die daraus resultierende Molmasse sind unterschiedlich. Man unterscheidet Polymerisationsreaktionen nach ihrem kinetischen Verlauf in Stufen- und Kettenwachstumspolymerisationen. Mechanistisch können Stufenreaktionen in Polykondensationen und -additionen unterschieden werden. Die Kettenwachstumsreaktionen unterteilen sich in vier verschiedene Mechanismen. Neben der radikalischen Polymerisation sind auch kationische, anionische und koordinative Polymerisationen möglich. Es gibt neben der Masse- oder Substanzpolymerisation auch die Lösungs-, Emulsions- und Suspensionspolymerisation.

##### ***4.3.1.2 Mechanismus der freien radikalischen Polymerisation***<sup>59</sup>

Bei kontinuierlichen radikalischen Polymerisationen werden in der Regel Reinstoffe als Monomere eingesetzt. Dies ist bei unverarbeiteten Naturprodukten wie Pflanzenölen als Ausgangstoffen jedoch nicht der Fall. Homogene Gemische wie Pflanzenöle bestehen aus vielen unterschiedlichen Komponenten da neben den verschiedenen FA und deren Triglyceriden auch Vitamine,  $\beta$ -Carotinoide, Lecithine, Wasser und weitere Komponenten zu finden sind. Diese kommen in unterschiedlichen Mengen vor und beeinflussen sowohl die Eigenschaften und als auch

die Reaktivität. So kann Vitamin E beispielsweise als Radikalfänger wirken und den Start der radikalischen Reaktion verlangsamen.

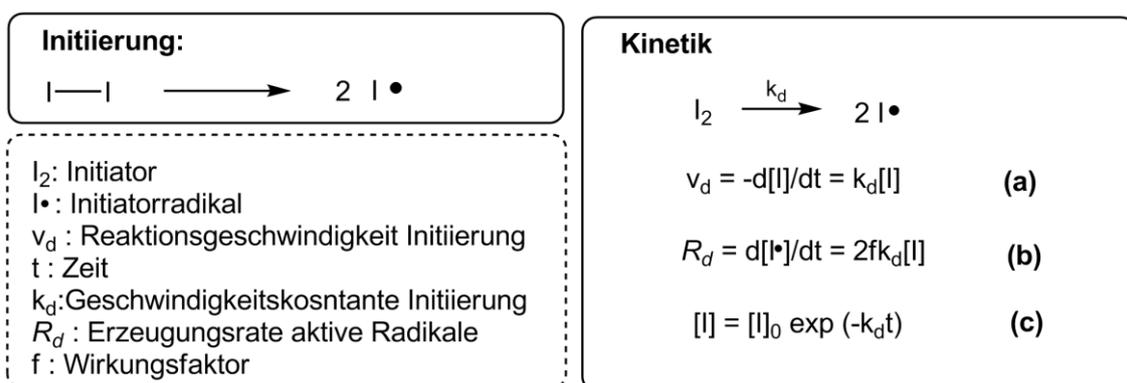
Im ersten Schritt der kontinuierlichen radikalischen Polymerisation erfolgt die Initiierung. Es kommt es zur homolytischen Spaltung einer kovalenten Bindung im Initiator zu zwei Radikalen, wobei die Spaltung in der Regel nicht an C-C-Bindungen stattfindet, sondern wie bei den organischen Peroxiden zwischen den beiden Sauerstoffatomen. Der Zerfall kann sowohl thermisch als auch durch Strahlung oder Redoxreaktionen ausgelöst werden. Die relative Stabilität der entstehenden Radikale ist für den Reaktionsstart ebenso wichtig wie die temperaturabhängige Halbwertszeit  $t_{1/2}$  der Zerfallsreaktion des Initiators (Gleichung 1).

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_d \quad \text{Gleichung 1}$$

$t_{1/2}$ : Halbwertszeit

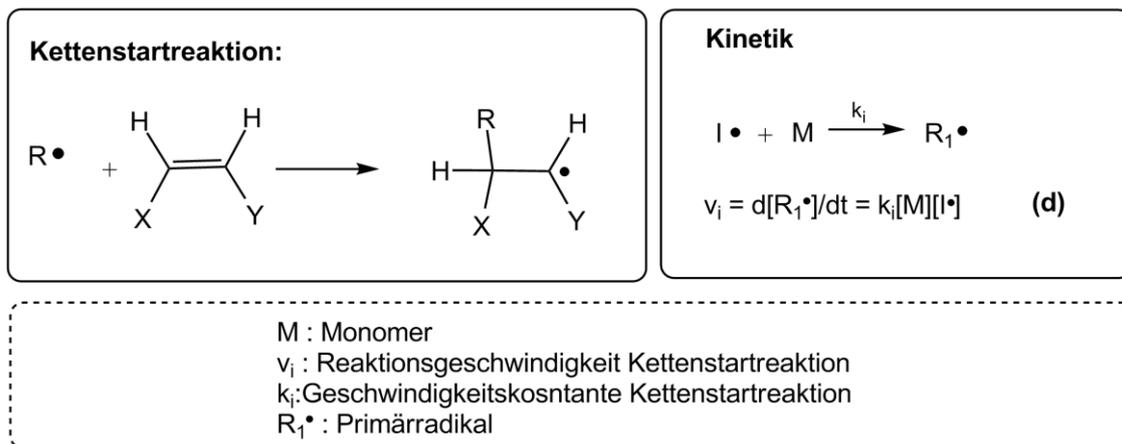
$k_d$ : Geschwindigkeitskonstante der Initiierungsreaktion

Die Abbildung 4-1 zeigt die Initiierung der Reaktion. Sie verläuft deutlich langsamer als die Kettenstartreaktion und ist somit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators verläuft 1. Ordnung (Gleichung a). Nicht jedes der Radikale ist vollständig wirksam, da einige auch anderweitig abreagieren oder rekombinieren können (Gleichung b). Der Wirkungsfaktor  $f$  für die Kettenstartreaktion liegt unter eins, typischerweise im Bereich von 0.5 bis 0.8 abhängig von der Viskosität. Die Gleichung (c) stellt die sinkende Initiatorkonzentration als Funktion der Zeit dar.



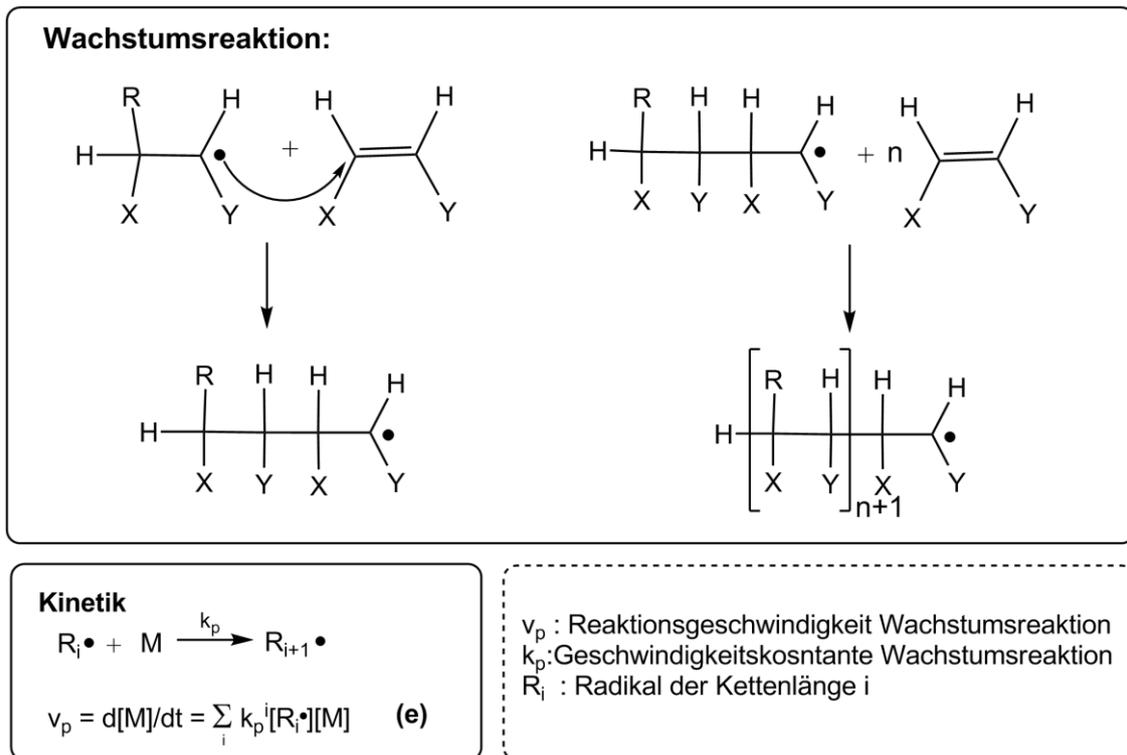
**Abbildung 4-1:** Übersicht der Initiierungsreaktion der freien radikalischen Polymerisation. Gleichung (a) dient zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit  $v_d$ . Die sinkende Initiatorkonzentration wird durch Gleichung (c) berechnet. Zur Bestimmung der Erzeugungsrate reaktiver Radikale (Gleichung b) muss der Wirkungsfaktor ( $f < 1$ ) mit in die Rechnung einbezogen werden.

Während der in Abbildung 4-2 schematisch dargestellten Kettenstartreaktion werden Primärradikale gebildet, indem ein Initiatorradikal an ein Monomer anlagert. Dieser Reaktionsschritt erfolgt 2. Ordnung, da die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_i$  sowohl von der Konzentration der Initiatorradikale  $[I\cdot]$  als auch von der Monomerkonzentration  $[M]$  abhängig ist (Gleichung d).



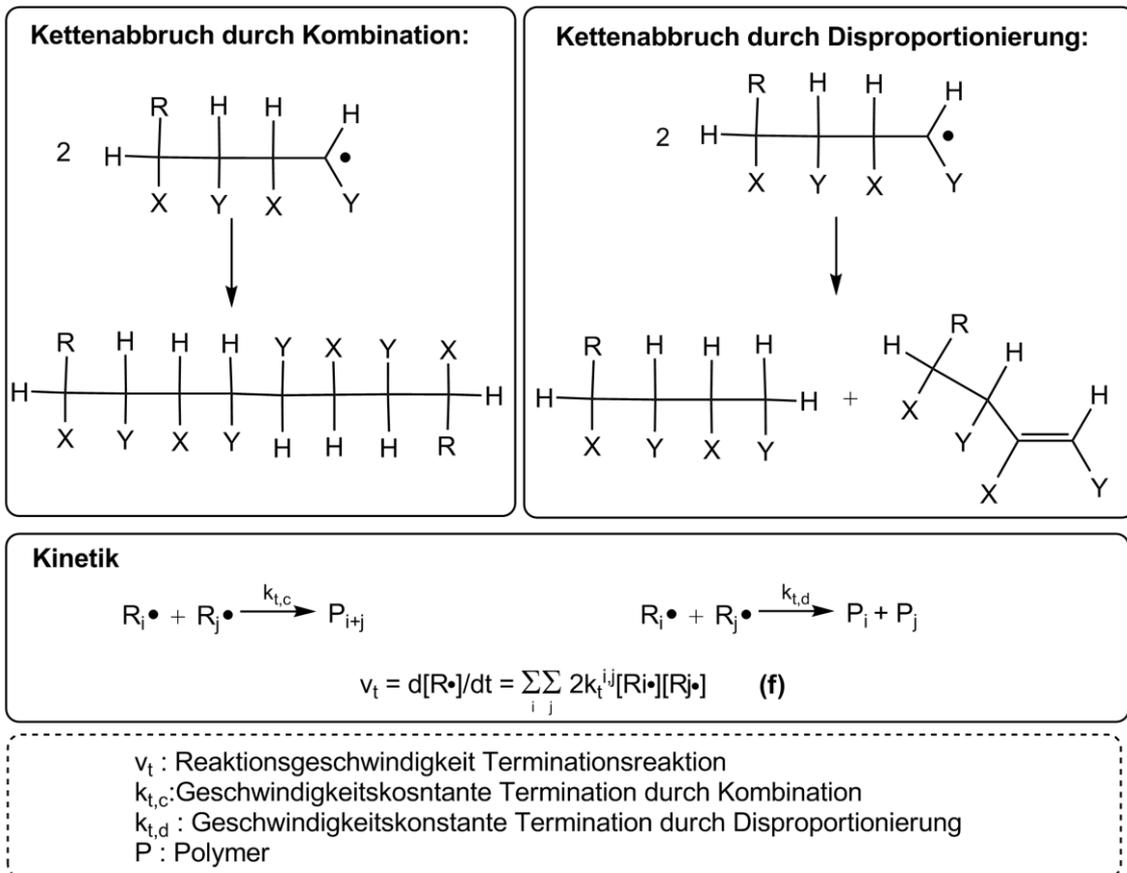
**Abbildung 4-2:** Schematische Darstellung der Kettenstartreaktion. Sie verläuft 2. Ordnung, da die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl von der Monomerkonzentration als auch von der Konzentration der Initiatorradikale abhängig ist. Die Formel (d) zeigt das zugehörige Geschwindigkeitsgesetz.

Bei der Wachstumsreaktion (Abbildung 4-3) werden weitere Monomere an das Primärradikal addiert. Die Geschwindigkeit der Propagation entspricht sowohl der Polymerisationsgeschwindigkeit als auch der Monomerverbrauchsgeschwindigkeit. Dieser Reaktionsschritt 2. Ordnung ist sowohl von der Monomer- als auch der Polymerradikalkonzentration abhängig (Gleichung e) und kann sich unter Umständen viele tausend Mal wiederholen bis ein langkettiges Polymer entstanden ist.



**Abbildung 4-3:** Reaktionsgleichungen zur Kettenwachstumsreaktion der freien radikalischen Polymerisation und die zugehörige Gleichung zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit  $v_p$ .

Im letzten Schritt kommt es zum Kettenabbruch, welcher sowohl durch Kombination als auch Disproportionierung erfolgen kann (Abbildung 4-4). In beiden Fällen findet eine bimolekulare Reaktion zwischen zwei Polymerradikalen statt. Bei der Kombination addieren zwei Radikale der Kettenlänge  $i$  bzw.  $j$  zu einem Polymer der Kettenlänge  $i+j$ . Bei der Disproportionierung kommt es ebenfalls zur Reaktion von zwei Radikalen der Kettenlängen  $i$  und  $j$ . Allerdings erfolgt in diesem Fall anstatt der Addition die Abstraktion eines H-Atoms von einem der beiden aktiven Radikalen. Es entstehen zwei stabile Polymere, wobei eins gesättigt und eins ungesättigt ist. Die Geschwindigkeit der Kettenabbruchreaktion  $v_t$  (Gleichung f) ist quadratisch von der Polymerradikalkonzentration und der Geschwindigkeitskonstanten  $k_t$  abhängig. Da unerwünschte Abbruchreaktionen durch Inhibitoren wie Luftsauerstoff erzeugt werden können, wird meistens unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet. Inhibitoren wie Hydrochinon oder Nitrobenzol können aber auch bewusst eingesetzt werden, um Polymerisationsreaktionen abubrechen oder ganz zu verhindern, was zur Lagerung von Monomeren notwendig sein kann. Durch Erhöhung der Initiatorkonzentration oder die Aufreinigung der Monomere kann die Wirkung dieser Inhibitoren aufgehoben werden.



**Abbildung 4-4:** Kettenabbruchreaktionen der freien radikalischen Polymerisation. Sowohl die Kombination zweier Radikale als auch die Disproportionierung zweier Radikale sind möglich. Letzteres führt durch Abstraktion eines H-Atoms von einem der reaktiven Radikalen zu zwei stabilen Polymeren, wobei eins gesättigt und eins ungesättigt ist.

Im Bereich der radikalischen Polymerisation wurden in den letzten Jahren besonders die kontrollierte oder lebende freie radikalische Polymerisation (CLRP) untersucht. Der kontrollierte Einbau von Styrol in Öle wurde beispielsweise bereits mit Hilfe der RAFT-Technik (*reversible addition-fragmentation chain transfer*) durchgeführt.<sup>60</sup> Dazu wurden zunächst die Triglyceride von SO mit Hilfe von Glycerin und Calciumhydroxid in Mono- und Diglyceride überführt. Diese wurden mit 4,4'-Azobis-(4-cyanopentansäure)chlorid zu einem ölbasierten Makroinitiator (MI) umgesetzt. Die Umsetzung dieses MI mit Styrol erfolgte durch den Zusatz von Phenacylmorpholinodithiocarbamat als RAFT-Agens. Nachdem der Öl-Anteil in den Polymeren durch die Reaktion mit primären Radikalen aus dem MI erhöht wurde, wurden öltreiche Polymere mit sehr guten Filmeigenschaften und enger Molekulargewichtsverteilung erhalten.

#### **4.3.1.3 Unterteilung des Polymerisationsablaufs nach Umsatz**

Der Polymerisationsablauf lässt sich je nach erfolgtem Umsatz in verschiedene Abschnitte unterteilen. Während der Initiierung, bei einem Umsatz von unter 0.01 %, liegt ein nicht-stationärer Verlauf vor, wobei zunehmend Initiator- und Primärradikale sowie wenige Radikale mit kurzer Kettenlänge entstehen und die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit stark ansteigt. Bei einem Umsatz zwischen 0.01 % und 5 % ist der ideal stationäre Reaktionsverlauf erreicht. Aufgrund des geringen Umsatzes können die Monomerkonzentration, die Anzahl der vorhandenen Radikale sowie die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit als konstant betrachtet werden. Der Polymerisationsgrad steigt und erste Radikale der Kettenlänge  $i$  entstehen. Am Ende des stationären Reaktionsverlaufs bei einem Umsatz von 5 % bis 20 % liegen viele Radikale der Kettenlänge  $i$  vor, es finden Abbruchreaktionen statt und sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Monomerkonzentration sinken.

Bei Umsätzen von 20 % bis 60 % tritt der TROMMSDORFF-NORRISH-Effekt (Gel-Effekt)<sup>61,62</sup> auf, wobei die Polymerisation der Selbstbeschleunigung unterliegt und die Wärmeabfuhr erschwert wird. Sowohl die Polymerisationsgeschwindigkeit als auch der Polymerisationsgrad erhöhen sich und es entstehen immer höhere Molekulargewichte. Durch die höher werdende Viskosität der Reaktionslösung während der fortschreitenden Polymerisationsreaktion, wird die Beweglichkeit der Makromoleküle immer stärker eingeschränkt, weshalb die Zahl reaktiver Radikale steigt. Die Wärmeabfuhr wird durch die stetig steigende Viskosität erschwert. Radikale der Kettenlänge  $i$  treffen immer seltener aufeinander, wodurch die Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion immer kleiner wird. Der Kettenabbruch durch Kombination tritt seltener ein und die Anzahl reaktiver Kettenenden steigt, wobei die Monomere mobil genug sind, um weiterhin reagieren zu können. Durch die zunehmende Geschwindigkeit der exothermen Reaktion erhöht sich die Reaktionstemperatur stark. Der Zerfall des Initiators erfolgt weiterhin ungehindert, so dass die Radikalkonzentration ungehindert weiter ansteigt. Ohne geeignete Gegenmaßnahmen, wie Abfuhr der Reaktionswärme durch Kühlung oder Abbruch der Polymerisation, kann es zu einer Explosion kommen. Räumlich begrenzte Überhitzungen können zudem zu mehrmodalen Molmasseverteilungen, gesteigertem Polymerverzweigungsgrad und Depolymerisationen führen.

Ab einem Umsatz von über 60 % liegt der sogenannte Glas-Effekt vor. Das Reaktionsgemisch ist durch die großen, unbeweglichen Polymere und Radikale mit sehr langen Ketten nahezu erstarrt. Die restlichen Monomere sind im Reaktionsgemisch gefangen und es finden kaum noch Polymerisationen statt, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit bis zum Reaktionsstopp sinkt.

Massepolymerisationen werden aus diesen Gründen häufig bei Umsätzen zwischen 40 % und 60 % abgebrochen oder in mehrstufigen Prozessen umgesetzt. Klassischerweise erfolgen Massepolymerisationen in *Batch*- oder *Semibatch*-Verfahren. Charakteristisch für Massepolymerisationen sind der über mehrere Größenordnungen verlaufende Viskositätsanstieg und die hohe spezifische Reaktionswärme, welche in großen Anlagen nur schwer abzuführen ist. Radikalische Polymerisationen in Masse begünstigen durch die große Erhöhung der Viskosität während der Reaktion, dass Reaktionen dieser Art leicht außer Kontrolle geraten und Explosionen der Reaktoren die Folge sein können.

#### **4.3.2 Verknüpfung von Fettsäureestern und Peroxiden durch Lipid-Peroxidation**

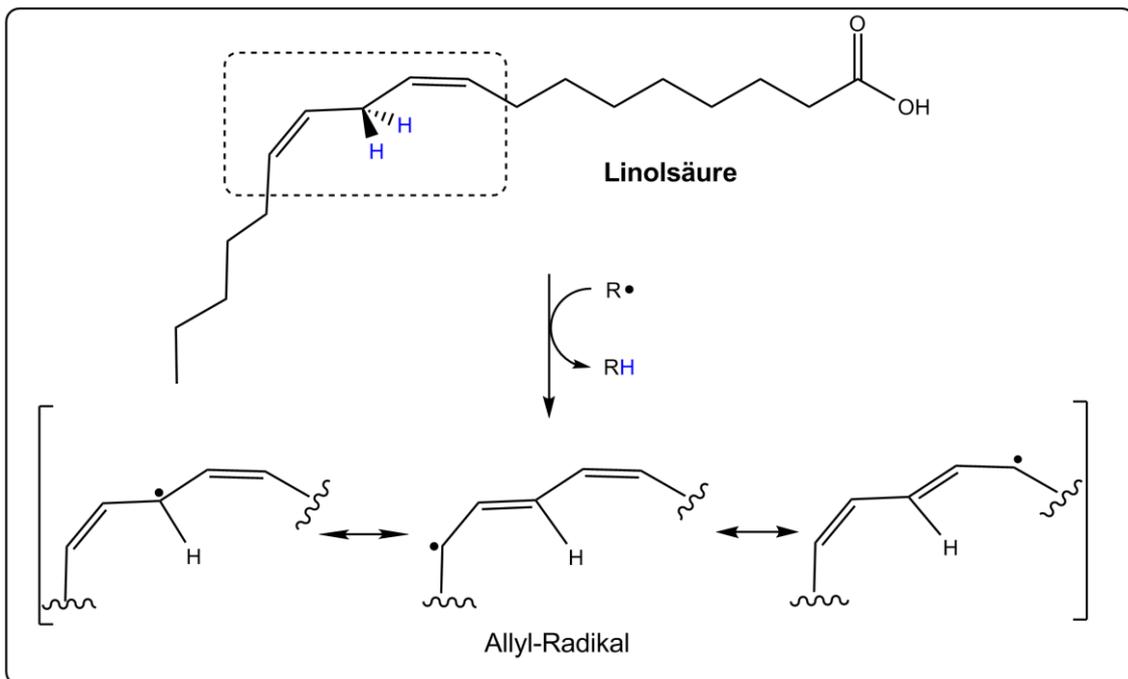
Einige pflanzliche Öle weisen die Fähigkeit auf durch Autoxidation zu verdicken, wodurch sie als Binder oder in Farben verwendet werden können. Mit Leinöl, welches über viele mehrfach ungesättigte Fettsäureester verfügt, können durch Oxidation/Vernetzung feste Produkte erhalten werden. Ein prominentes Beispiel stellt der Leinölfirnis dar. Das Anstrichmittel auf Leinölbasis bildet während des Aushärtens Linoxin, welches eine wasserabweisende Schutzschicht bildet. Bei der Trocknung von Leinöl findet eine Oxidation der Doppelbindungen der Fettsäureester durch (Luft-)Sauerstoff statt. Hierdurch kommt es zur Verknüpfung der Triglyceride zu Linoxin, so dass man von einer Art der Polymerisation sprechen kann.<sup>37</sup>

Umgangssprachlich wird die Autoxidation oder Lipid-Peroxidation häufig auch als „ranzig werden“ bezeichnet und ist für das Verderben von pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen verantwortlich. Bei diesem Prozess werden reaktive Radikale wie beispielsweise Triplett-Sauerstoff aus der Luft oder auch peroxidische Radikale an ungesättigte Fettsäureester addiert. Von Autoxidation spricht man besonders bei der Reaktion von Fettsäureestern mit atmosphärischem Sauerstoff. Hiervon sind besonders oxidationssensible Substanzen wie trocknende Öle mit mehrfach ungesättigten Fettsäureestern (z. B. Linolsäureester) oder Terpene betroffen.<sup>63</sup> Radikalfänger wie beispielsweise  $\alpha$ -Tocopherole können solch radikalisch initiierte Reaktionen stoppen.<sup>64</sup> Aber auch Carotinoide weisen antioxidative Eigenschaften auf und sind in der Lage den Kettenabbruch in der Lipid-Peroxidation herbei zu führen.<sup>65</sup>

Die Lipid-Peroxidation ist ein komplexer Prozess, der sowohl in pflanzlichen als auch tierischen Organismen stattfindet und die oxidative Zerstörung von Zell-

strukturen bis hin zum Zelltod zur Folge haben kann.<sup>66</sup> Im menschlichen Organismus kann dieser Art von Reaktionen zur Veränderung von Lipoproteinen, welche Lipide durch das Blut transportieren, führen. Es bilden sich sogenannte Schaumzellen, welche für die Entstehung von Arteriosklerose verantwortlich sind. Auch Zellmembranen können so geschädigt werden.

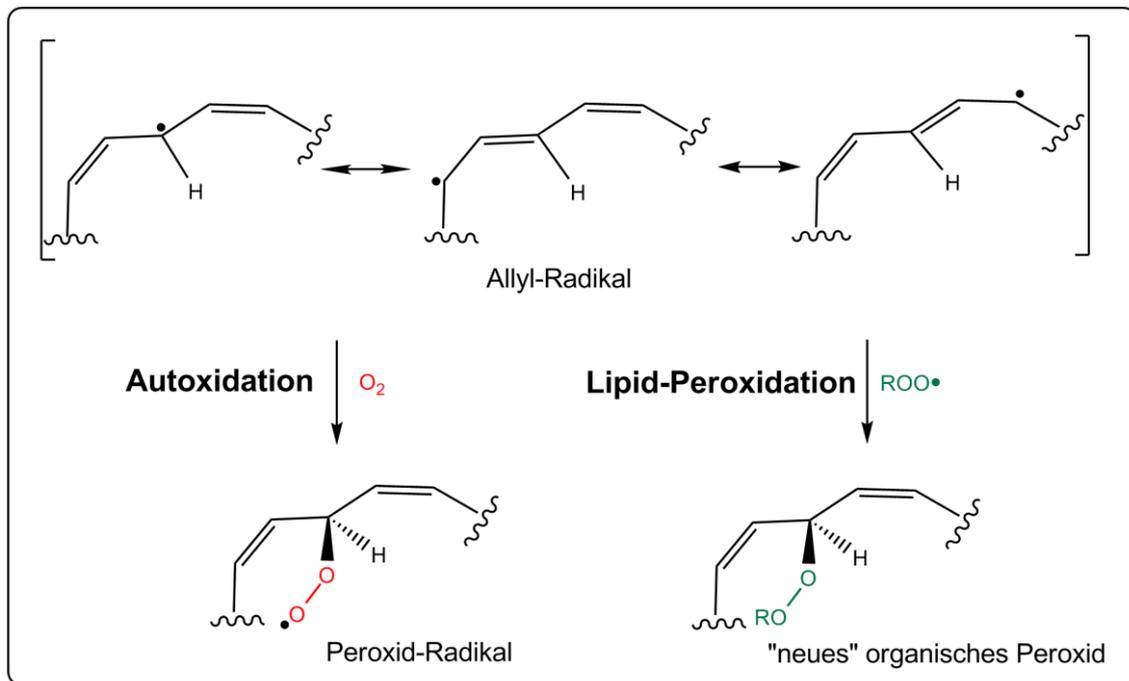
Die schematische Darstellung des ersten Schrittes der Lipid-Peroxidation von Linolsäure ist in Abbildung 4-5 dargestellt. Ein H-Atom in allylischer Position wird durch ein freies Radikal abstrahiert.<sup>63</sup> Da mehrfach ungesättigte FA mehrere Doppelbindungen enthalten, können sich zwischen diesen Doppelbindungen besonders reaktive Methylengruppen befinden.<sup>66</sup> An diesen Positionen kann die H-Abstraktion leichter stattfinden und so ein resonanzstabilisiertes Allyl-Radikal entstehen.



**Abbildung 4-5:** Die H-Abstraktion der zweifach ungesättigten Linolsäure durch freie Radikale führt zu einem resonanzstabilisierten Allyl-Radikal. Die H-Abstraktion findet bevorzugt an der Methylengruppe zwischen den beiden Doppelbindungen statt.<sup>63</sup>

Das resonanzstabilisierte Allyl-Radikal kann mit Triplett-Sauerstoff oder einem organischen Peroxid weiter reagieren. Organische Peroxide können durch homolytische Bindungsspaltung zu Radikalen zerfallen. Bei der Autoxidation mit Sauerstoff entsteht im nächsten Reaktionsschritt ein Peroxid-Radikal welches in Folgeaktion weiter reagieren kann (Abbildung 4-6).<sup>63</sup> Bei der Reaktion mit einem organischen Peroxid entsteht hingegen ein „neues“ organisches Peroxid, in dem

die Linolsäure als Rest gebunden ist. Die Kettenreaktion wird somit gestoppt, da zwei Radikale miteinander reagieren und ein stabiles Nicht-Radikal entsteht.

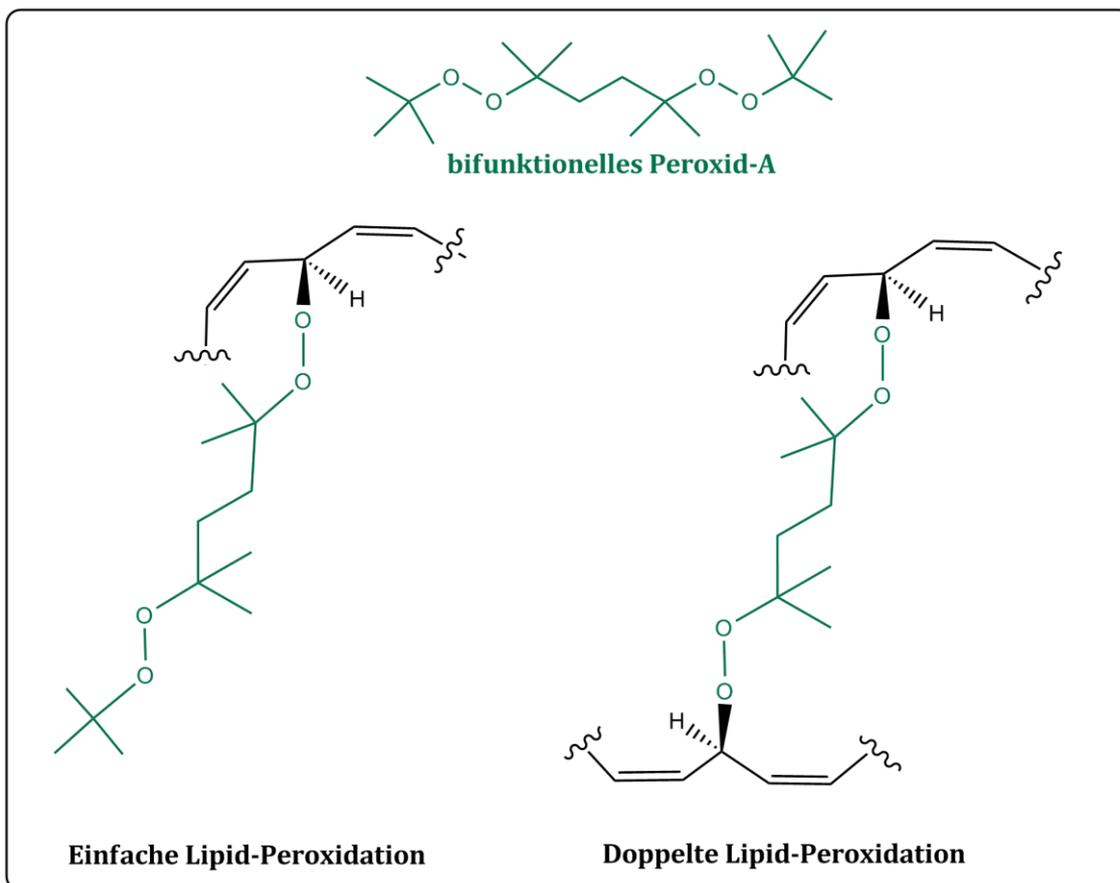


**Abbildung 4-6:** Bei der Autoxidation mit Sauerstoff reagiert das resonanzstabilisierte Allyl-Radikal mit atmosphärischem Triplett-Sauerstoff zu einem Peroxid-Radikal. Bei der Lipid-Peroxidation mit organischen Peroxiden entsteht ein „neues“ organisches Peroxid.

Bei der Verwendung von bifunktionellen organischen Peroxiden könnte am anderen Ende des ursprünglichen organischen Peroxids nun ebenfalls eine homolytische Bindungsspaltung stattfinden. So würde erneut ein Radikal entstehen und eine weitere Lipid-Peroxidation wäre möglich. Eine Verknüpfung von zwei Linolsäuren oder anderen FA bzw. deren Estern könnte so ermöglicht werden. Die beispielhafte schematische Darstellung in Abbildung 4-7 zeigt dies für das Peroxid-A.

Bei monofunktionellen Initiatoren wie beispielsweise Benzoylperoxid entstehen bei der homolytischen Bindungsspaltung zwei Monoradikale. Anders bei bifunktionellen Initiatoren wie beispielsweise dem symmetrischen 2,5-Dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)-hexan (Peroxid-G). Dort entstehen ein Monoradikal sowie ein Radikal mit einer intakten Peroxidgruppe. Aufgrund der Spiegelebene im Zentrum des Moleküls weisen beide Peroxidgruppen die gleiche Zerfallsgeschwindigkeitskonstante auf. Der Einfluss des durch den Zerfall der ersten Per-

oxidgruppe entstehenden Elektrons über vier Kohlenstoffatome hinweg zur zweiten Peroxidgruppe ist laut ABBADI<sup>67</sup> sehr gering. Der Primärzerfall hat somit keinen Einfluss auf die verbleibende Peroxidgruppe.

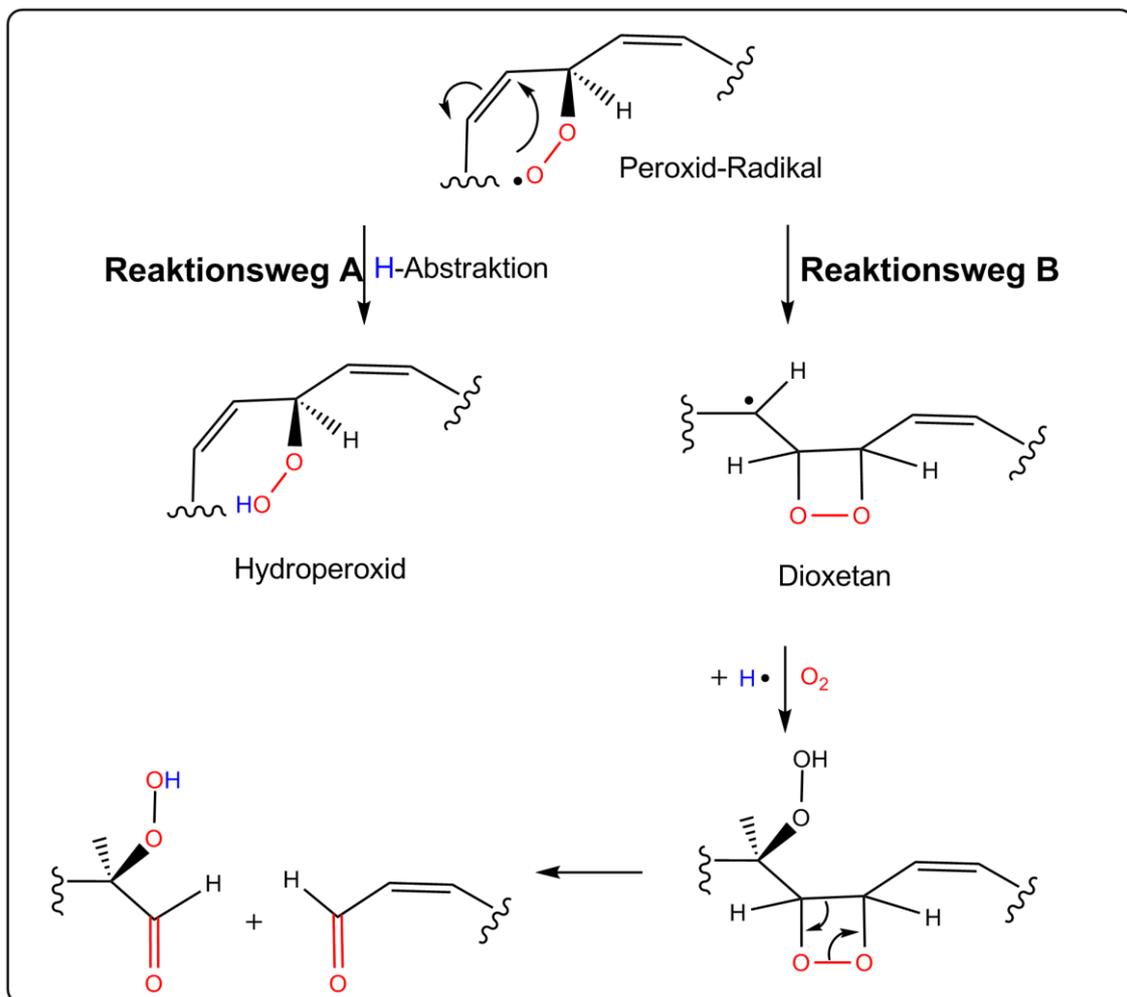


**Abbildung 4-7:** Bei organischen bifunktionellen Peroxiden wie Peroxid-A könnte an beiden Peroxidgruppen unabhängig voneinander eine Lipid-Peroxidation stattfinden. Da die beiden Peroxidgruppen von vier Kohlenstoffatomen getrennt werden, beeinflusst das freie Elektron, welches beim homolytischen Zerfall einer Peroxidgruppe entsteht, die zweite Peroxidgruppe nicht.<sup>67</sup>

Bei der Autoxidation mit Sauerstoff können aus dem Peroxid-Radikal im folgenden Schritt Hydroperoxide durch die Abstraktion eines weiteren H-Atoms entstehen (Reaktionsweg A).<sup>63</sup> Diese sind auch das erste stabile Produkt dieser Reaktion<sup>66</sup> und das hauptsächlich entstehende Produkt.<sup>68</sup> Hydroperoxide weisen häufig explosive Eigenschaften auf, weshalb Ether, die mit Luftsauerstoff reagieren können, unter Licht- und Luftausschluss aufbewahrt werden müssen. Kaliumhydroxid-Plätzchen im Ether deprotonieren entstandene Hydroperoxide und überführen sie so in die entsprechenden Kaliumsalze. Da diese in der etherischen Phase unlöslich sind, fallen sie zu Boden und können nicht unbeabsichtigt in Reaktions-

gefäße überführt werden. Auch in Fritteusen können sich Hydroperoxide durch Autoxidation bilden. Durch ihre explosiven Eigenschaften können Brände in Fritteusen ausgelöst werden.

Über Reaktionsweg B können allerdings auch Dioxetane gebildet werden. Hierbei wird das allylische Hydroperoxid-Radikal an die benachbarte Doppelbindung addiert. Da Dioxetane in der Regel nicht sehr stabil sind, zerfallen sie nach kurzer Zeit in zwei Moleküle, die jeweils eine Carbonyl-Gruppe enthalten. Die hierbei entstehende ungesättigte Carbonyl-Verbindung wird für den Geruch von ranzigen Ölen und Fetten verantwortlich gemacht. Beide Reaktionswege sind in Abbildung 4-8 dargestellt.<sup>63</sup>



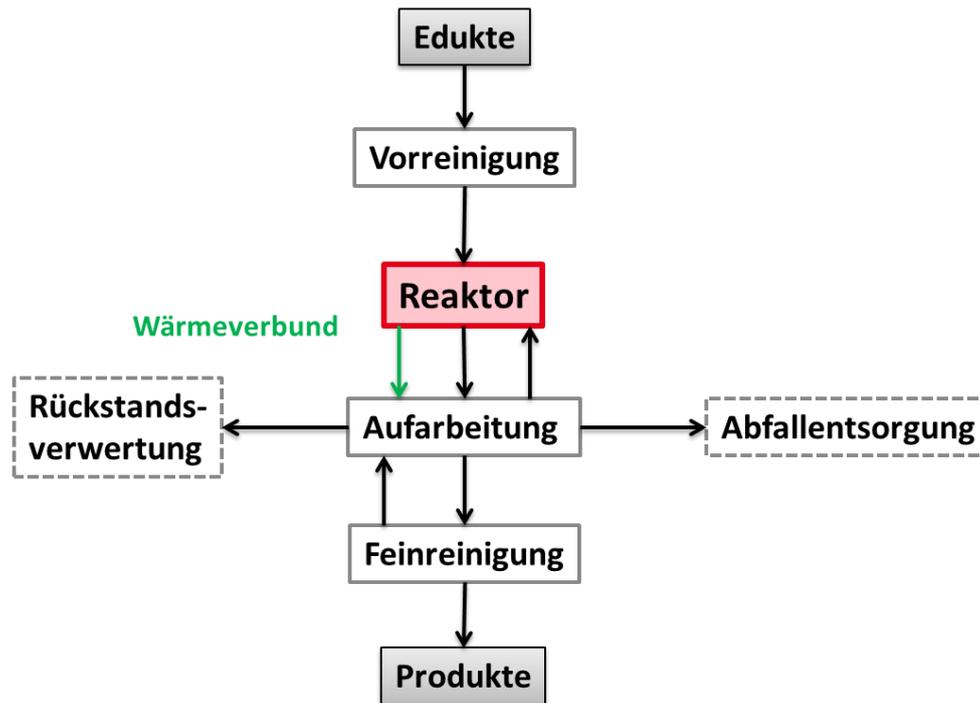
**Abbildung 4-8:** Im letzten Reaktionsschritt der Autoxidation kann das Peroxid-Radikal durch H-Abstraktion zum Hydroperoxid reagieren. Alternativ kann über den Reaktionsweg B ein Dioxetan gebildet werden. Dioxetane sind normalerweise nicht sehr stabil und zerfallen schnell. Hierbei entstehen zwei Carbonyl-Verbindungen, wovon eine ungesättigt ist.

Das entstandene Peroxid-Radikal kann durch Reaktion mit Molekülen mit antioxidativen Eigenschaften wie Tocopherolen reagieren und so die Kettenreaktion unterbrechen. Sobald alle Antioxidantien vollständig verbraucht sind (lag time), kann sich die erwünschte Kettenreaktion voll entfalten. Der Kettenabbruch kann allerdings auch wie in Abbildung 4-8 durch die Reaktion zweier Radikale zu einem stabilen Nicht-Radikal erfolgen. Andernfalls stoppt die Kettenreaktion erst, wenn alle ungesättigten Fettsäuren und Antioxidantien verbraucht sind.

## **4.4 Einblick in die Reaktionstechnik**

### **4.4.1 Betriebsarten von Reaktoren**

Das Gebiet der chemischen Reaktionstechnik beschäftigt sich mit der Übertragung von Reaktionen vom Labormaßstab in technische Maßstäbe. Eine der Kernaufgaben ist die Auslegung von chemischen Reaktoren für unterschiedliche Aufgaben, hierbei spielen zum Beispiel Größe, Material und die Betriebsarten des Reaktors eine Rolle. Der Reaktor nimmt bei der Durchführung chemischer Reaktionen eine zentrale Rolle ein (Abbildung 4-9). Alle sich im Reaktor befindlichen Stoffmengen werden als Reaktionsgemisch bezeichnet, wobei die an der Umsetzung beteiligten Stoffe Reaktanden genannt werden. Alle anderen Bestandteile des Reaktionsgemisches, die nicht an der Reaktion teilnehmen, sind Begleitstoffe. Dies können Inertgase, Lösemittel aber auch Verunreinigungen sein.



**Abbildung 4-9:** Allgemeine systematische Übersicht einer Chemieranlage.

Als Betriebsarten stehen sowohl diskontinuierliche als auch kontinuierliche Verfahren zur Verfügung. Bei diskontinuierlichen Verfahren werden so genannte *Batch*-Reaktoren verwendet. Hierbei handelt es sich um Rührkesselreaktoren, in denen alle Reaktionskomponenten vorgelegt werden, so dass keine Edukte während der Reaktion zu dosiert werden müssen. Alle Reaktanden haben somit eine einheitliche mittlere Verweilzeit im Reaktor und das Reaktionsvolumen bleibt während der Reaktion häufig unverändert. Bei halbkontinuierlichem Betrieb (*semibatch*) wird nur ein Teil der Reaktanden zu Beginn der Reaktion im Reaktor vorgelegt und der Rest kontinuierlich oder absatzweise hinzugegeben. Dies ist beispielsweise bei stark exothermen Reaktionen von Vorteil, da durch die langsame Zugabe einer Reaktionskomponente die entstehende Wärmemenge pro Zeit verringert und somit leichter abgeführt werden kann. Im Labor werden diese beiden Betriebsarten bevorzugt verwendet, da sie ein hohes Maß an Flexibilität der Prozesse und Produkte ermöglichen. In kleineren Maßstäben ist zudem das Oberfläche-Volumen-Verhältnis günstiger als bei industriell eingesetzten Rührkesseln. *Batch*-Reaktoren eignen sich aufgrund ihrer geringen spezifischen Wärmeaustauschfläche hauptsächlich für Reaktionen mit geringer Wärmetönung. Das Befüllen, Heizen, Kühlen, Entleeren und Reinigen der Reaktoren führt außerdem zu Totzeiten, in denen der Reaktor nicht zur Produktion genutzt werden kann, was die Raum-Zeit-Ausbeute verschlechtert. Für Massenprodukte sind diese Re-

aktoren daher weniger geeignet und werden industriell eher für Produkte mit kleinen Fertigungsmengen und wechselnden Parametern verwendet. Zudem erfolgt die Produktion chargenweise mit variierenden Produktqualitäten.

Kontinuierliche Umsetzungen erfolgen hingegen in speziell auf ein chemisches System ausgelegten Strömungssystemen. Man unterscheidet zwischen Strömungsrohrreaktoren, kontinuierlichen Rührkesseln bzw. Schlaufenreaktoren und Rührkesselkaskaden, sowie Kombinationen aus diesen Reaktortypen. Dort werden bei konstantem Massenstrom alle Reaktanden kontinuierlich der Reaktion zugeführt, wobei gleichzeitig Produkt abgeführt wird. In Reaktoren dieser Art lassen sich stationäre Zustände realisieren, welche in diskontinuierlichen Anlagen nicht möglich sind. Im stationären Zustand verhalten sich alle Parameter, die den Prozess beeinflussen, konstant. Zu diesen Parametern zählen Konzentration der Reaktanden, Druck und Temperatur. Die Produktqualität ist aus diesem Grund einheitlich und Totzeiten werden aufgrund der kontinuierlichen Fahrweise verringert, was zu sehr hohen Raum-Zeit-Ausbeuten führt. Da Reaktoren dieser Art speziell auf ein Stoffsystem ausgelegt werden müssen, sind die Investitionskosten zur Entwicklung solcher Anlage höher als für Anlagen in diskontinuierlicher Betriebsart. Daher werden hauptsächlich Massenprodukte in kontinuierlichen Verfahren produziert.

#### **4.4.2 Diskontinuierliche und kontinuierliche ideale Reaktortypen**

Zur Vereinfachung können drei ideale Reaktorgrundtypen definiert werden, wobei sich ihr Mischverhalten von dem der realen Reaktoren unterscheidet. Bei idealen Reaktoren erfolgt die Vermischung entweder vollständig oder gar nicht. Bei vollständiger Vermischung liegen im gesamten Reaktor keine örtlichen Konzentrations- und Temperaturunterschiede vor. Erfolgt die Vermischung gar nicht findet kein Stoff- oder Wärmetransport zwischen unterschiedlichen Volumenelementen statt. Die idealen Reaktoren beschreiben somit Grenzfälle. In realen Reaktoren ist dieses Verhalten nicht zu erreichen, allerdings kommt das Mischverhalten in realen Reaktoren dem in idealen Reaktoren häufig sehr nahe.

Im idealen diskontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor (*batch reactor*, BR) erfolgt die Vermischung vollständig. Die Konzentration ändert sich nur mit der Zeit. Es treten keine örtlichen Konzentrationsgradienten auf. Alle Teilchen haben in diesem Fall die gleiche mittlere Verweilzeit. Daher wird dieser Grenzfall als homogen und nichtstationär bezüglich der Betriebsweise des Reaktors bezeichnet.

Im idealen kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor (*continuous stirred tank reactor*, CSTR) erfolgt ebenfalls eine vollständige Vermischung. Es werden kontinuierlich Edukte zugeführt und Produkte entnommen. Stationäre Bedingungen werden hier nach ungefähr fünf Verweilzeiten erreicht, so dass Produkte mit engen Zusammensetzungs- und Molmassenverteilungen erhalten werden können. Zu diesem Zeitpunkt treten weder örtliche noch zeitliche Konzentrationsgradienten auf.

Im idealen Strömungsrohr (*plug flow tubular reactor*, PFTR) bewegt sich die Reaktionsmasse ohne axiale Rückvermischung durch das Rohr, was als pfropfenartige Strömung bezeichnet wird. Die Verweilzeit ist für alle Teilchen gleich. Es finden weder Stofftransport noch Wärmeleitung in Strömungsrichtung statt. Betrachtet man den Rohrquerschnitt (radial) so treten dort keine Konzentrations- oder Temperaturgefälle auf und die Fließgeschwindigkeit ist ortsunabhängig. Da Strömungsrohrreaktoren eine große spezifische Wärmeaustauschfläche besitzen, eignen sie sich gut für Massepolymerisationen. Da die spezifische Wärmeaustauschfläche vom Rohrdurchmesser abhängig ist, werden bei Maßstabsvergrößerungen teilweise Rohrbündelreaktoren eingesetzt. Eine weitere Möglichkeit zur Abfuhr der Reaktionswärme ist der Einsatz von Wärmeaustauschrohren.<sup>69</sup>

Das Strömungsverhalten im idealen Strömungsrohr bezeichnet man als Pfropfen- oder Kolbenströmung, was sich jedoch aufgrund von Reibung mit den Wänden und langsam fließenden Bestandteilen nicht realisieren lässt. In geraden Strömungsrohrreaktoren ohne zusätzliche Einbauten, wie beispielsweise statische Mischelemente, werden enge Verweilzeitverteilungen durch turbulente Rohrströmungen ermöglicht. Strömungsreaktoren werden durch Reynolds-Zahlen  $Re_{\text{kritisch}} > 2500$  charakterisiert. Turbulente Strömungen sind jedoch bei Massepolymerisationen nur durch hohe Strömungsgeschwindigkeiten zu erzeugen, da es zu sehr hohen Viskositäten kommen kann. Durch Temperaturerhöhung kann allerdings die Viskosität verringert werden. Die Erzeugung von aktiven (und passiven) Quervermischungen wie in den Arbeiten von SHIRAKI et al.<sup>70</sup> sowie GOSH und MORITZ<sup>71</sup> führt zu einem "gerührter Rohrreaktor".

Die Reynolds-Zahl gehört zu den dimensionslosen Kennzahlen. Sie wird in der Strömungslehre verwendet und gibt Auskunft über das Verhältnis von Trägheits- und Zähigkeitskräften. Das Turbulenzverhalten geometrisch ähnlicher Körper ist bei gleicher Reynolds-Zahl identisch.

$$Re = (\rho \cdot v \cdot d) / \eta$$

Gleichung 2

Re: Reynolds-Zahl

v: Strömungsgeschwindigkeit

 $\rho$ : Dichte

d: charakteristische Länge

Das Gesetz von Hagen-Poiseuille beschreibt den Volumenstrom bei einer laminaren stationären Strömung eines homogenen newtonischen Fluids durch ein Rohr mit dem Radius r. Der Volumenstrom ist von der vierten Potenz des Radius des Rohres abhängig, wodurch auch der Strömungswiderstand sehr stark vom Radius des Rohres abhängt. Eine Verringerung des Rohrdurchmessers auf die Hälfte erhöht den Strömungswiderstand auf das 16-fache. Der Druckverlust steigt bei Verringerung des Rohrdurchmessers jedoch.

$$V = (\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p) / (8 \cdot \eta \cdot l)$$

Gleichung 3

$$\Delta p = (V \cdot 8 \cdot \eta \cdot l) / (\pi \cdot r^4)$$

Gleichung 4

V: Volumenstrom

 $\Delta p$ : Druckverlust

R: Innenradius Rohr

l: Rohrlänge

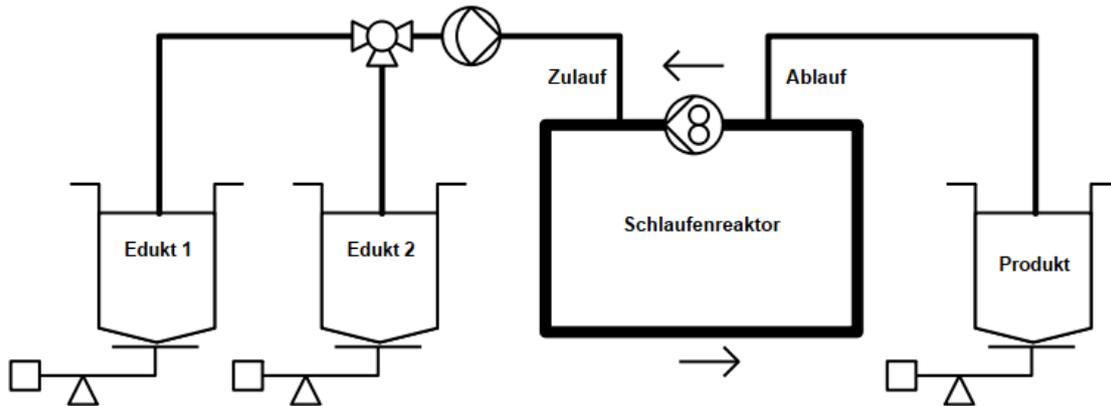
Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung einer besseren Quervermischung ist die Wirbelbildung durch spezielle Geometrien von Rohrreaktoren. Durch eine helikale Wicklung von Rohren entstehen beispielsweise Dean-Wirbel. Platzeinsparungen durch derartige Geometrien stellen einen weiteren Vorteil, besonders bei der Temperierung der Rohre, dar. Die Verbesserungen von speziellen Rohrwicklungen wurden unter anderem in Patenten der BASF AG<sup>72,73</sup> sowie HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCHLAND GMBH<sup>74</sup> festgehalten.

#### 4.4.3 Der kontinuierliche Schlaufenreaktor

Bei Schlaufenreaktoren (*loop reactor*, LR oder *recirculation reactor*, *recycle reactor*) handelt es sich um kontinuierliche Verfahren bestehend aus einem Strömungsrohrreaktor mit Rückführung, so dass man den Schlaufenreaktor auch als

Kreislauf- oder Recycle-Reaktor bezeichnen kann. Die Rückführung kann sowohl mit Hilfe einer externen als auch einer internen Schlaufe erfolgen, wobei zahlreiche Bauformen möglich sind. Im Schlaufenreaktor kann eine Reaktionsführung mit den Eigenschaften zwischen einem idealen Rohrreaktor und einem ideal durchmischten Rührkesselreaktor erhalten werden. Es kann somit von einem Durchfluss-Rührkesselreaktor gesprochen werden.

Bei diesem kontinuierlichen Reaktionsverfahren ist die Wärmeaustauschfläche wesentlich größer als im CSTR, da eine größere Kühlfläche vorhanden ist. Bei höheren Viskositäten ist dies ein großer Vorteil, weshalb Schlaufenreaktoren häufig für hochviskose flüssige Reaktionsmassen verwendet werden. Charakteristisch ist hierbei das Rücklaufverhältnis, wobei die Verweilzeiten in Schlaufenreaktoren denen im CSTR sehr ähnlich sind. Durch das stationäre Verhalten des Reaktors, verläuft die Polymerisation an einem bestimmten Punkt der Reaktion. Hierbei ist es sinnvoll die Reaktion nicht bis zu vollständigem Umsatz ablaufen zu lassen, da zu diesem Zeitpunkt die Konzentration des Monomers sehr gering und die Reaktionsgeschwindigkeit sehr langsam ist. Daher erfolgen häufig weitere nachgeschaltete Trennstufen zur Produktabtrennung oder Reaktionsschritte in sogenannten Mehrstufenprozessen. In Schlaufenreaktoren können sowohl homogene als auch heterogene Reaktionen durchgeführt werden. Die kontinuierliche Polymerisation von Acrylaten ist nur ein praktisches Anwendungsbeispiel für Schlaufenreaktoren. Ein weiteres Anwendungsbeispiel ist die Beckmann Umlagerung von Cyclohexanonoxim zu  $\epsilon$ -Caprolactam. Abbildung 4-10 zeigt die beispielhafte schematische Darstellung eines Fließschemas für Schlaufenreaktoren.



**Abbildung 4-10:** Beispielhaftes Fließschema eines Schlaufenreaktors als technischer Rückvermischungsreaktor für flüssige hochviskose Reaktionsgemische. Die Rückvermischung erfolgt durch schlaufenartige Teilrückvermischung unter Einsatz einer Pumpe, beispielsweise einer Zahnradpumpe. Die Edukte werden über den Zulauf kontinuierlich mittels einer Pumpe in den Schlaufenreaktor gefördert und über den Ablauf wird kontinuierlich Produkt aus der Schlaufe entfernt.

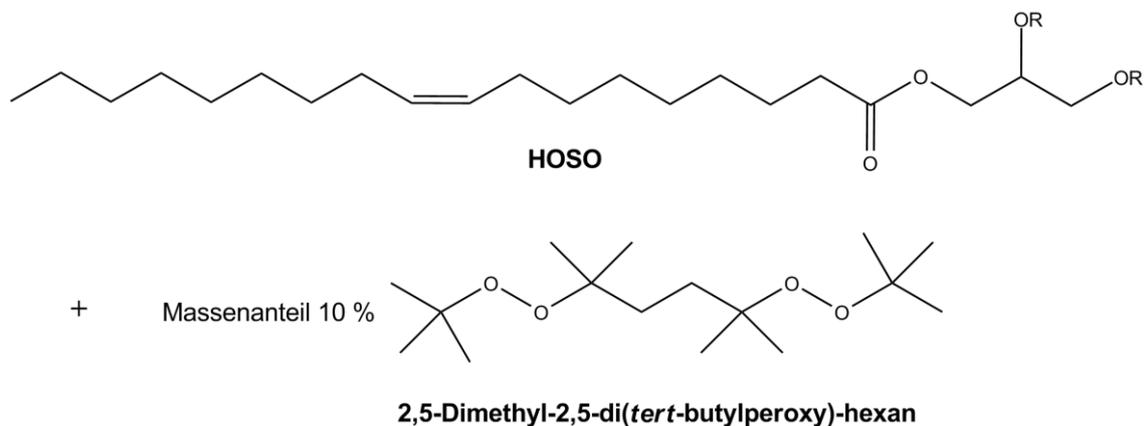
Bei kontinuierlichen Schlaufenreaktoren handelt es sich um Rohrreaktoren mit Rückführung, wobei die Rückführung durch eine externe oder interne Schlaufe erfolgen kann. Die relativ große Wärmeaustauschfläche ist hierbei besonders bei hoher Viskosität, wie bei der Synthese von Schmiermitteln, von Vorteil. Eine große Anzahl von Patenten zeigt die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Schlaufenreaktoren. Kombinationen von CSTR mit Strömungsreaktoren<sup>75</sup> sind ebenso in Patenten der BASF AG erwähnt wie Kombinationen von Schlaufenreaktoren mit Strömungsreaktoren<sup>76</sup>. BRADY et al.<sup>77</sup> sowie IKEMATSU et al.<sup>78</sup> beschreiben Massepolymerisationen in einer Kaskade aus Schlaufenreaktoren. In der Arbeit von JARVIS et al.<sup>79</sup> wird eine CSTR-Kaskade zur Massepolymerisation genannt.

Im Arbeitskreis MORITZ wurden bereits mehrere Doktorarbeiten über kontinuierliche Verfahren mit einem Reaktionsschritt im Schlaufenreaktor angefertigt. Zu nennen sind hierbei die Arbeiten von HORN<sup>80</sup> und HÖLCK<sup>81</sup>. Die beiden aufeinander aufbauenden Arbeiten beschäftigen sich mit der „Kontinuierlichen Copolymerisation von Acrylaten in Masse“<sup>80</sup>. Massepolymerisationen (*bulk polymerization*) zeichnen sich besonders durch den vollkommenen Verzicht auf Lösemittel und andere Füll- oder Zusatzstoffe aus. Dies ist nicht nur besonders umweltfreundlich, da es Ressourcen spart und Abfälle minimiert, sondern auch kosteneffizient.



## 5 Problemstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war der Vergleich unterschiedlicher Reaktortypen für die peroxidisch-induzierte Verknüpfungsreaktion des Pflanzenöls HOSO mit Peroxid-A (2,5-Dimethyl-2,5-di(*tert*-butylperoxy)-hexan). Die Massepolymerisation von Fettsäureestern mit peroxidischen Initiatoren als radikalische Additionsreaktion in Rührkesselreaktoren wurde bereits beschrieben.<sup>31,32</sup> Der Aufbau eines Batch-Rührkesselreaktors und eines kontinuierlichen Schlaufenreaktors wurde von BRANDT begonnen.<sup>32</sup> Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit sollten beide Prozesse optimiert sowie ein zweites kontinuierliches Verfahren aufgebaut werden und somit die Übertragung des diskontinuierlichen Prozesses in ein kontinuierliches Verfahren erfolgen. Außerdem sollten die Verknüpfungsprodukte genauer analysiert und miteinander verglichen werden.



**Abbildung 5-1:** Rezeptur für die peroxidisch-induzierte Verknüpfungsreaktion von HOSO mit dem Initiator 2,5-Dimethyl-2,5-di(*tert*-butylperoxy)-hexan (Peroxid-A).

Als analytisches Verfahren zur Strukturaufklärung bietet sich generell die NMR-Spektroskopie an. Neben den eindimensionalen Methoden wie der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie stehen auch zweidimensionale Methoden wie HSQC oder HMBC zur Verfügung. Diese können helfen die genaue Struktur aufzuklären und Korrelationen direkt benachbarter Atome bzw. Korrelationen über mehrere Bindungen sichtbar zu machen. Das Ziel war zu beobachten wie sich die Signale der NMR-Spektren während der Verknüpfungsreaktion vom Edukt HOSO zum Produkt C-HOSO verändern. Außerdem sollten die Produkte aus den unterschiedlichen Reaktortypen miteinander verglichen werden, um mögliche strukturelle Unterschiede aufzudecken. Dabei sollte das Verhalten der Doppelbindung des Ölsäureesters während der Verknüpfungsreaktion genauer untersucht und festgestellt

werden ob die Verknüpfungsreaktion wie erwartet als radikalische Additionsreaktion an der Doppelbindung stattfindet.

Der Reaktionsmechanismus zwischen HOSO und Peroxid-A wurde in den vorliegenden Patenten als radikalische Additionsreaktion beschrieben. Da er aber bisher nicht vollständig aufgeklärt werden konnte, sollte die chemische Struktur der Produkte untersucht werden. Die Bestimmung der Jodzahl, welche zu den dimensionslosen Kennzahlen für Fette gehört, sollte Informationen über den Anteil an ungesättigten Verbindungen in HOSO und C-HOSO liefern. Es sollte untersucht werden, ob sich der Anteil an ungesättigten Verbindungen beziehungsweise die Anzahl der Doppelbindungen während der Verknüpfungsreaktion verändert. Die Bestimmung sollte nach Wijs (DIN 53241-1)<sup>82</sup> mittels Jodometrie erfolgen, wobei die JZ umso höher liegt, je mehr ungesättigte Verbindungen in der Probe vorliegen.

Eine weitere wichtige analytische Zielgröße war die dynamische Viskosität, welche als wichtiges Charakteristikum für die Beschreibung der unterschiedlichen Verknüpfungsprodukte verwendet wurde. In dieser Arbeit war es das Ziel mittels peroxidischer Verknüpfung eine deutliche Erhöhung der Viskosität von 40 mPa s des Monomers HOSO auf einen Wert von über 1000 mPa s für das Verknüpfungsprodukt C-HOSO zu erhalten. Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  sollte mittels Rotationsrheometrie mit dem AR-G2 Rheometer der Firma TA INSTRUMENTS (CP, R = 30 mm,  $\beta = 2^\circ$ , a = 54  $\mu\text{m}$ , T = 40 °C) erfolgen. Die Produkte aus den drei unterschiedlichen Reaktortypen sollten im Hinblick auf ihre dynamische Viskosität ebenfalls miteinander verglichen werden und der Einfluss der einzelnen Reaktionsparameter sollte untersucht werden. Auch der Reaktionsverlauf sollte dabei untersucht werden.

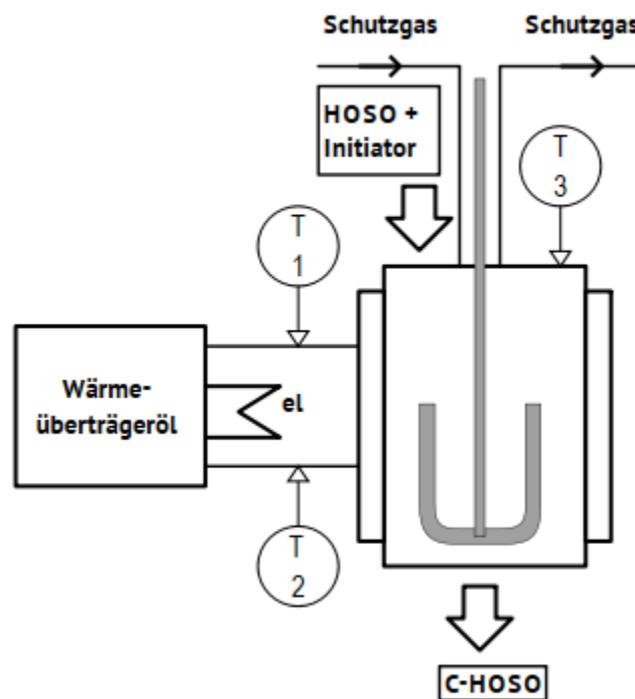
Zur Bestimmung des Massenanteils Peroxid-A bezogen auf das Monomer HOSO ( $C_{\text{Peroxid-A}}$ ) in den Proben sollte ein Verfahren entwickelt werden, um nach Ablauf der Reaktion den Restgehalt an Initiator in den Produkten bestimmen zu können. Da viele Peroxide in hoher Konzentration bei höheren Temperaturen zu explosivem Verhalten neigen, ist die Bestimmung ihres Massenanteils in den erhaltenen Produkten besonders für die industrielle Anwendung wichtig. Dieses Verhalten von Peroxiden ist ein Grund warum Reaktionen in diskontinuierlichen Rührkesselreaktoren im großen Maßstab selten verwendet werden. In der vorliegenden Arbeit sollte ein einfaches, schnelles und kostengünstiges analytisches Verfahren gewählt werden, welches auch im industriellen Maßstab ohne großen Aufwand und hohe Kosten genutzt werden kann. Spektroskopische Methoden wie die ATR-FTIR-Spektroskopie bieten sich in diesem Zusammenhang an.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Aufbau der drei unterschiedlichen Reaktoren

#### 6.1.1 Diskontinuierlicher Rührkesselreaktor

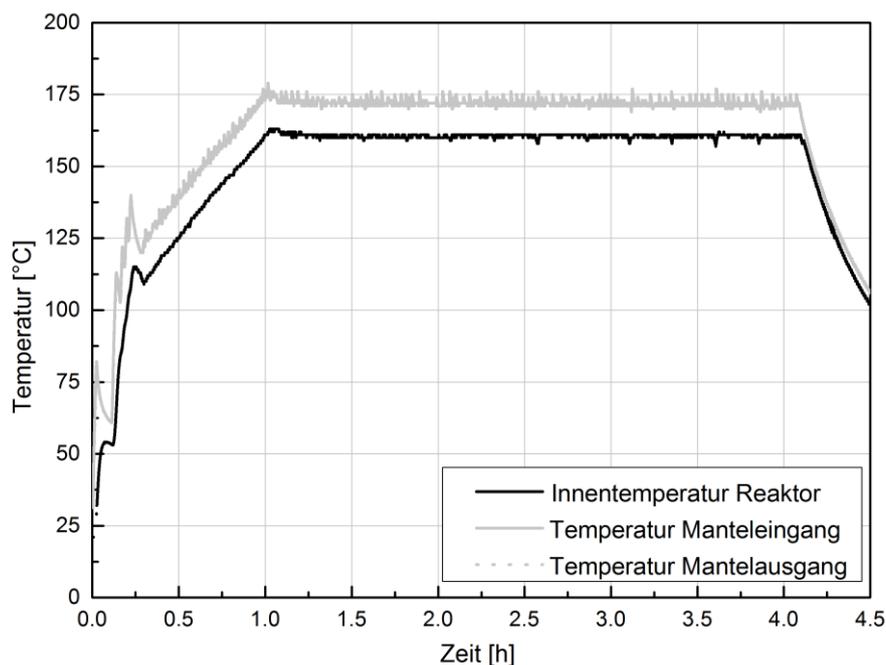
Das Fließschema in Abbildung 6-1 zeigt den Aufbau des diskontinuierlichen Rührkesselreaktors. Hierzu wurde ein 1l-Edelstahl-Doppelmantelreaktor mit unterem Ablassventil der Firma JUCHHEIM verwendet. Ein Sicherheitsventil, welches ab 2.5 MPa Druck entweichen lassen kann, befand sich ebenfalls am Reaktor. Die unter Normaldruck stattfindenden Reaktionen wurden mit einem Ankerrührer durchgeführt, da diese wandnah geführt werden und bei zähen Fluiden so den Wärmeaustausch begünstigen. Um den Sauerstoffeintrag möglichst gering zu halten, wurde der Reaktorraum mit Schutzgas überströmt.



**Abbildung 6-1:** Fließbilddiagramm des diskontinuierlichen Rührkesselreaktors mit Ankerrührer und unterem Ablassventil. Als Rührkessel diente ein 1l-Edelstahl-Doppelmantelreaktor der Firma JUCHHEIM, welcher mittels eines 3 kW-Thermostaten beheizt wurde. Die Steuerung des Thermostaten erfolgte mittels des JUCHHEIM JU85-XM-Thermoreglers.

Zum Erwärmen des Doppelmantelreaktors wurde ein 3 kW-Thermostat mit geschlossenem Heizkreislauf der Firma JUCHHEIM eingesetzt. Er wurde mit einem bis

220 °C stabilen Wärmeüberträgeröl betrieben, wobei eine Wasserkühlung Überhitzungen verhindern sollte. Die Steuerung des Thermostaten erfolgte mit Hilfe eines JUCHHEIM JU85-XM-Thermoreglers. Das in der hier vorliegenden Arbeit verwendete Temperaturprofil ist in Abbildung 6-2 beispielhaft gezeigt. Die Steuerung des Thermostaten wurde durch den Regelfaktor  $F$  ( $F = 1.1$ )<sup>32</sup> beeinflusst, wobei nicht abschließend geklärt werden konnte welchen Einfluss dieser auf das Temperaturprofil hat. Die Temperaturregelung basierte auf der Reaktorinnentemperatur, welche durch einen externen Pt100-Sensor an den PID-Regler übertragen wurde. Die Erfassung der Temperaturverläufe erfolgte sekundlich mittels der LABVIEW. Neben der Reaktorinnentemperatur wurde die Temperatur am Eingang und Ausgang des Heizmantels mittels Pt100-Sensoren aufgezeichnet. Die Pt100-Sensoren wurden durch das NUDAM-Modul ND-6013 ausgelesen und über das NUDAM-Modul ND-6520 seriell an einen Messrechner übermittelt.



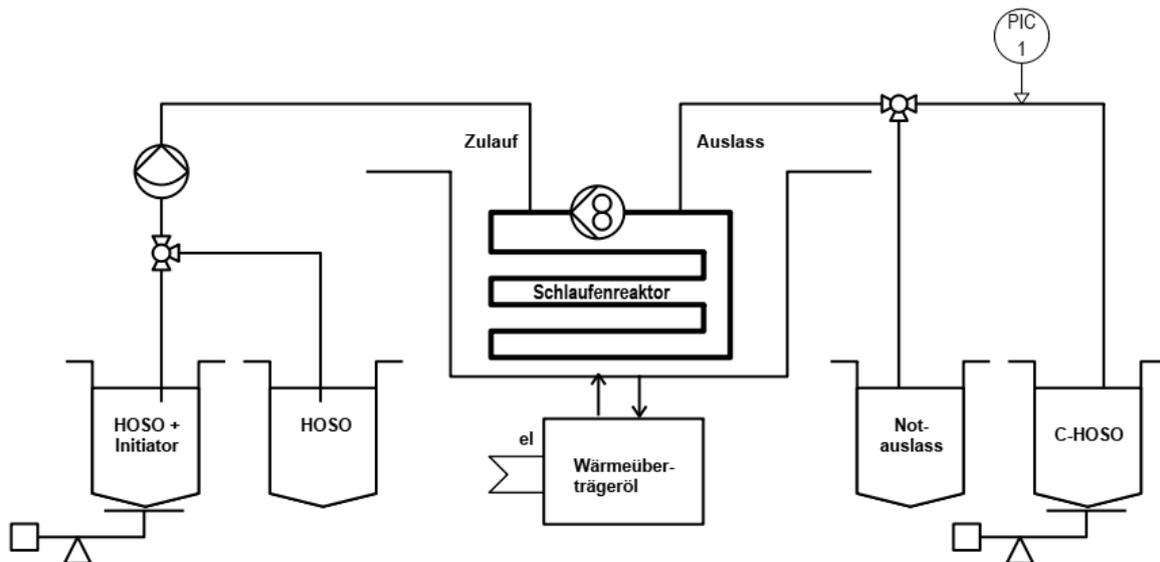
**Abbildung 6-2:** Temperaturprofil des JUCHHEIM JU85-XM-Thermoreglers mit drei Pt100-Sensoren am Manteleingang und Mantelausgang des Rührkesselreaktors sowie im Reaktorinneren. Der Regelfaktor  $F$  lag bei  $1.1$ <sup>32</sup> und die sekundliche Erfassung der Werte erfolgte mit Hilfe von LABVIEW.

### 6.1.2 Kontinuierlicher Schlaufenreaktor

Das Fließbilddiagramm in Abbildung 6-3 zeigt den kontinuierlichen Edelstahl-Schlaufenreaktor für den sowohl gerade Rohre als auch 180 °-Rohrbögen eingesetzt wurden. In Tabelle 6-1 ist die Auslegung des Reaktors zusammengefasst. Die Umwälzung erfolgte mit der magnetkupplungsbetriebenen Zahnradpumpe CX 22/22 der Firma MAAG PUMP SYSTEMS mit einer maximalen Pumpleistung von 14.3 l/min. Bei 75 % Pumpleistung (10.7 l/min) wurde im 600 mL Schlaufenreaktor das gesamte Volumen fast 18 Mal pro Minute umgewälzt, bei 200 mL Reaktorvolumen sogar fast 54 Mal. Alle Anlagenteile wurden mit SWAGELOK-Klemmringverschraubungen verbunden. Das SWAGELOK-Druckhalteventil am Auslass sorgte für konstanten Druck im Reaktor (1.0 – 7.6 bar). Bei verstopftem Druckhaltventil, konnte es durch den Notauslass umgangen werden. Die Einstellung der mittleren Verweilzeit erfolgte mit Hilfe einer pulsierend fördernden Dosierpumpe der Firma PROMINENT.

**Tabelle 6-1:** Auslegung des Schlaufenreaktors

OD/ID Schlaufe	18 mm/15 mm
OD/ID Rohrleitungen	6 mm/4 mm
Schlaufenlänge d	3.5 m oder 1 m
Reaktorvolumen V	600 mL oder 200 mL
Dichte	930 kg/m <sup>3</sup>
Pumpleistung (100%)	14.3 l/min <sup>32</sup>
Pumpleistung (75 %)	10.7 l/min <sup>32</sup>
Strömungsgeschwindigkeit	1 m/s <sup>32</sup>
Volumenstrom bei 75 % Pumpleistung	860 l/h <sup>32</sup>



**Abbildung 6-3:** Fließbilddiagramm des kontinuierlichen Schlaufenreaktors als technischer Rückvermischungsreaktor. Die Rückvermischung erfolgt durch schlaufenartige Teilrückvermischung unter Einsatz einer Zahnradpumpe von MAAG PUMP SYSTEMS. HOSO wurde mit Initiator vermischt über den Zulauf kontinuierlich mittels PROMINENT-Dosierpumpe in den Schlaufenreaktor gefördert. Auch die Förderung von reinem HOSO war möglich. Am Auslass wurde das Produkt gesammelt, wobei ein Notauslass vor dem Druckhalteventil möglich war. Als Wärmeträgeröl fungierte Marlotherm SH, welches über einen 3 kW-Thermostaten

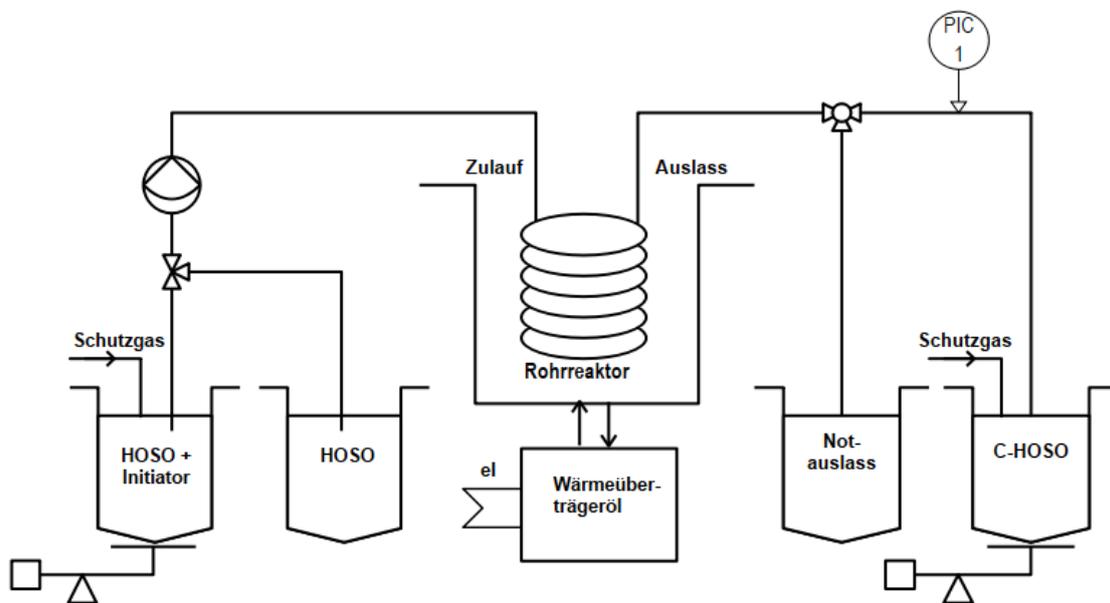
Zum Beheizen wurde der kontinuierliche Schlaufenreaktor in eine Edelstahlwanne mit 40 L Marlotherm SH als Wärmeträgeröl getaucht. Das Erhitzen erfolgte mit einem 3 kW-Thermostaten. Die Temperaturdifferenz zwischen Thermostat und Heizbad betrug 2 °C. Um die Wärmezufuhr kurzfristig stoppen zu können, konnte das Heizbad durch eine Hebebühne herunter gelassen werden. Die Aufheizzeit für das gesamte Heizbad lag für 155 °C bei 3.5 Stunden.

### 6.1.3 Kontinuierlicher Rohrreaktor

Das Fließbilddiagramm in Abbildung 6-4 zeigt den PTFE-Rohrreaktor der Firma BOLA,<sup>83</sup> welcher helikal um ein Drahtgerüst mit einem Durchmesser von 13 cm gewickelt wurde. Weiter Daten zur Auslegung sind in Tabelle 6-2 zusammen gefasst. Die Zu- und Ableitungen, das Druckhalteventil, die Einstellung der Verweilzeit und das Heizbad sind analog zu den Einrichtungen aus 6.1.2. Alle Edukte und Produkte wurden in ihren Vorratsgefäßen (ab Versuch T09) mit Argon überschichtet, um mögliche Anreicherungen von Sauerstoff zu vermeiden.

**Tabelle 6-2:** Auslegung des PTFE-Rohrreaktors

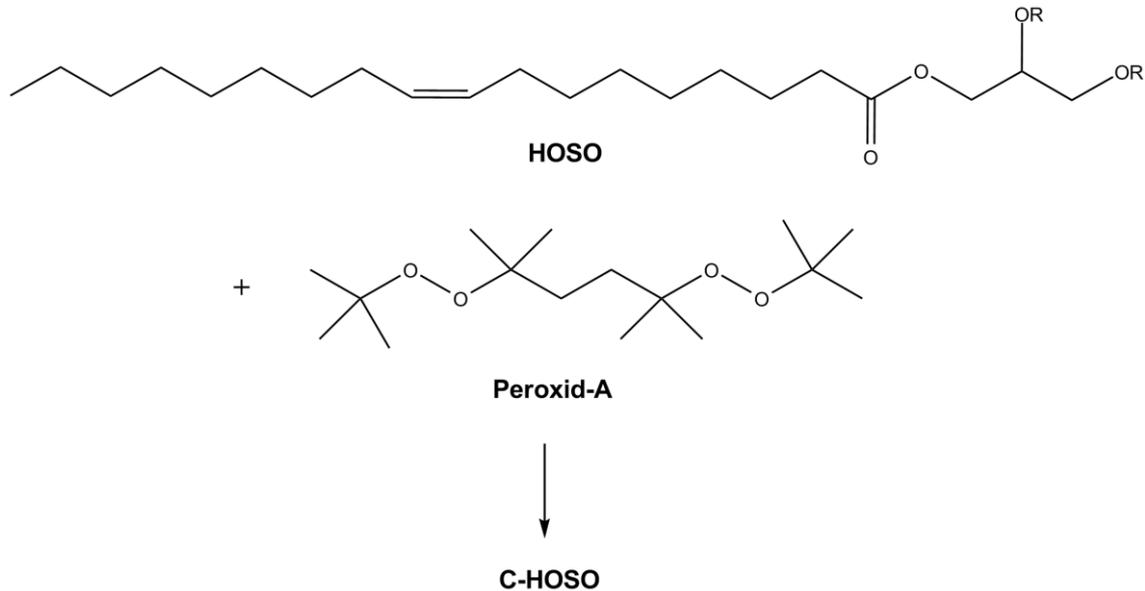
OD/ID PTFE-Rohr	6 mm/3 mm
OD/ID Rohrleitungen	6 mm/4 mm
Schlaufenlänge d	10 m
Reaktorvolumen V	71 mL
Durchmesser Wicklung	13 cm (helikal)
Dichte	930 kg/m <sup>3</sup>



**Abbildung 6-4:** Fließbilddiagramm des Versuchsaufbaus im helikalen ( $D = 13$  cm) PTFE-Rohrreaktor ( $OD = 6$  mm,  $ID = 3$  mm). HOSO wurde mit dem Initiator vermischt, mit Schutzgas überschichtet und über den Zulauf kontinuierlich mittels einer PROMINENT-Dosierpumpe in den Rohrreaktor gefördert. Bei drohender Verstopfung des Reaktors konnte auf reines HOSO umgeschaltet werden. Am Auslass wurde kontinuierlich das Produkt aus dem Reaktor entfernt, wobei ein Notauslass vor dem Druckhalteventil möglich war. Als Wärmeträgeröl fungierte Marlotherm SH, welches über einen 3 kW-Thermostaten erhitzt wurde.

## 6.2 Synthese von C-HOSO in den drei Reaktortypen

### 6.2.1 Synthese von C-HOSO im Rührkesselreaktor



**Abbildung 6-5:** Peroxidisch-induzierte Verknüpfungsreaktion von HOSO mit dem Peroxid-A zu C-HOSO.

Im diskontinuierlichen Rührkesselreaktor wurde frisch vermischtes HOSO mit Initiator Peroxid-A gegeben. Die Standard-Füllmenge lag bei 500 mL, was einer Menge von 414 g HOSO und 44 g Peroxid-A entsprach. Beide Komponenten wurden vor dem Befüllen des Reaktors vermischt bis ein klares Gemisch entstand. Nach verschließen des befüllten Reaktors wurde das zuvor im JUCHHEIM JU85-XM-Thermoregler programmierte Temperaturprofil gestartet, wobei alle Wasserkühlungen und der Ankerrührer gestartet wurden. Das Reaktionsgemisch wurde mit Stickstoff überströmt. Bei Bedarf konnten Kühlfallen mit Kühlmitteln befüllt werden, um gasförmige Nebenprodukten aufzufangen. Nach Reaktionsende wurde das Produkt bei 60 – 80 °C aus dem Reaktor abgelassen, da das Produkt bei dieser Temperatur noch bessere Fließeigenschaften aufwies. Die Tabellen 10-5, 10-6 und 10-7 im Anhang zeigen die Reaktionsbedingungen aller Versuche. Die Reaktionsdauer  $t$  beinhaltet die einstündige Aufheizphase des Reaktors.

### 6.2.2 Synthesen im kontinuierlichen Schlaufenreaktor

Für die Reaktionen im kontinuierlichen Schlaufenreaktor wurde eine Mischung aus HOSO und Peroxid-A hergestellt, welche zu einem klaren Gemisch vermenget wurde. Je nach gewünschter Verweilzeit wurde die Mischung mittels der PROMINENT-Pumpe in den Schlaufenreaktor gefördert. Mit dem SWAGELOK-Druckhalteventil wurde der gewünschte Druck eingestellt und konstant gehalten. Die Waagen wurden manuell ausgelesen. Die Tabelle 10-10 im Anhang zeigt eine Übersicht der durchgeführten Versuche und deren Versuchsbedingungen.

### 6.2.3 Synthesen im kontinuierlichen Rohrreaktor

Für die Reaktionen im kontinuierlichen Rohrreaktor wurde HOSO mit Peroxid-A vermischt und in einem Vorratsgefäß mit Argon überschichtet wurde. Mit gewünschter Verweilzeit wurde die Mischung mittels der PROMINENT-Pumpe in den Rohrreaktor gefördert. Der Druck wurde mit SWAGELOK-Druckhalteventil eingestellt und konstant gehalten. Die Waagen für das Gemisch aus HOSO und Peroxid-A sowie C-HOSO wurden mittels der Software LABVIEW ausgelesen. So konnte kontrolliert werden, ob der Reaktoreintrag dem Reaktorausgang entsprach. Tabelle 10-8 und 10-9 im Anhang zeigen eine Übersicht der durchgeführten Versuche und deren Versuchsbedingungen.

### 6.2.4 Synthesen im Glaskolben

Im Glaskolben wurden das Monomer HOSO oder ein HOSO-Analoga wie Methyloleat, technische Ölsäure, FA-X oder FA-Y jeweils mit einem Initiator umgesetzt. Als Initiatoren wurden Peroxid-A, Peroxid-E, Peroxid-F, Peroxid-G und Peroxid-H mit variablem Massenanteil verwendet. Zur Vermischung wurde ein Magnetrührer verwendet. Außerdem wurden alle Reaktionen unter Schutzgas ( $N_2$ ) durchgeführt. Zum Erhitzen wurde ein Heizbad verwendet, in dem HOSO selbst als Wärmeträgeröl fungierte, eingesetzt.

## 6.3 Durchführung anderer Reaktionstypen

### 6.3.1 Umsetzung von HOSO/HOSO-Analoga mit Azo-Initiatoren

Es wurde jeweils eine definierte Menge HOSO oder HOSO-Analoga (FA-Y, FA-X, Methyloleat und technische Ölsäure) in einem 100 mL Schlenkkolben mit einem der drei wasserlöslichen oder der drei öllöslichen Initiatoren vermenget. Der Massenanteil der Initiatoren Azo-1, Azo-2, Azo-3, Azo-4, Azo-5 und Azo-6 variierte bezogen auf das Monomer HOSO im Bereich von 0.1 bis 10 %. Der Kolben wurde in einem Wasserbad unter Rühren und Stickstoffatmosphäre auf  $66\text{ °C} - 80\text{ °C}$

erwärmt. Die wasserlöslichen, festen Initiatoren vermischten sich dabei nur in geringem Umfang mit HOSO. Die öllöslichen, festen Initiatoren vermischten sich gut mit HOSO bzw. den HOSO-Analoga. Es wurden stündlich Proben entnommen. Die Reaktionszeit und alle weiteren Parameter sind in den Tabellen 10-20, 10-21 und 10-22 im Anhang zu finden.

### **6.3.2 Umsetzung von HOSO mit chemischen Vernetzern**

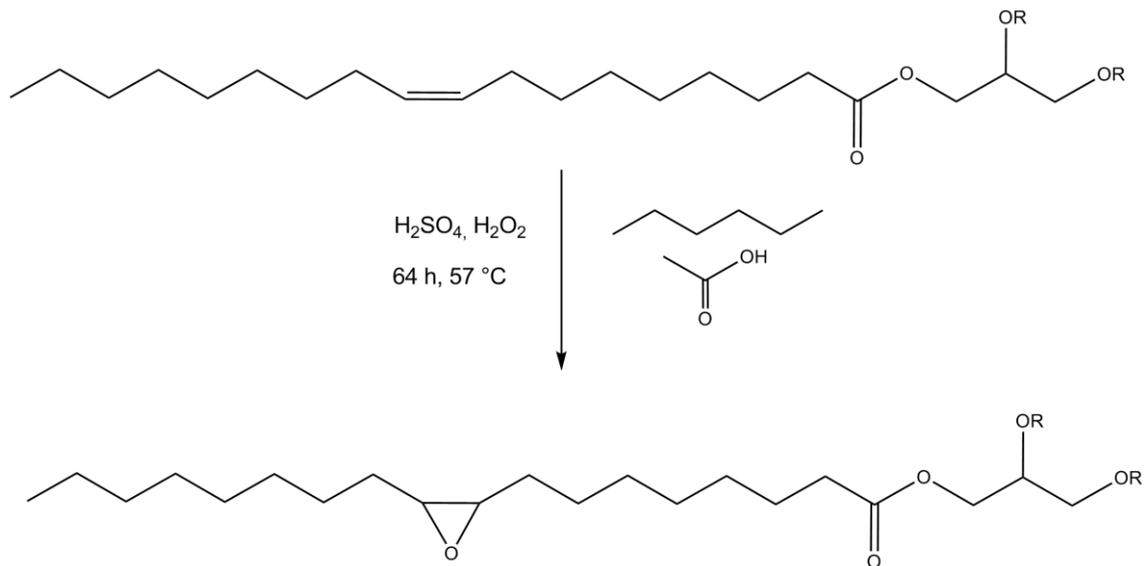
#### **6.3.2.1 Divinylbenzol**

Das Monomer HOSO wurde mit entsprechenden Mengen Divinylbenzol (DVB) versetzt, so dass unterschiedliche Massenanteile erreicht werden konnten. Im Folgenden wurde unter Rühren auf 180 °C erhitzt. Die Reaktion wurde abgebrochen, wenn ein Feststoff entstanden war oder eine Viskositätserhöhung eingetreten war. Andernfalls wurde die Reaktion nach 1.5 h gestoppt. Die Tabelle 10-16 im Anhang zeigt die genauen Reaktionsparameter.

#### **6.3.2.2 Ethylenglykoldimethylacrylat**

In einem Dreihalsglaskolben wurden HOSO und Ethylenglykoldimethylacrylat (EDMA) unter Rühren miteinander vermischt. Die Reaktion fand unter Stickstoffatmosphäre und Wasserkühlung bei 50 °C bzw. 85 °C statt. Die Reaktionsdauer lag zwischen 4 h und 8 h. Bei Versuch FH19 wurden zudem stündlich Proben entnommen (siehe Tabelle 10-17 im Anhang).

### 6.3.3 Epoxidierung von HOSO



**Abbildung 6-6:** Reaktionsschema der Epoxidierung der Doppelbindung von veresterter Ölsäure mit Wasserstoffperoxid, Schwefelsäure, Essigsäure und n-Hexan bei 57 °C über eine Reaktionsdauer von 64 h.<sup>33</sup>

In einem 100 mL Einhalskolben wurden 40.91 g (46.2 mmol, 1 Äq.) HOSO mit einem Gemische aus 3.50 g (46 mmol, 0.86 Äq.) n-Hexan und 1.19 g (19.8 mmol, 0.42 Äq.) Essigsäure mit Rückflusskühler und Magnetrührer vorgelegt und auf 57 °C vortemperiert. Anschließend wurde langsam ein Gemisch aus 0.08 g (0.817 mmol, 0.017 Äq.) Schwefelsäure und 7.99 g (235 mmol, 5 Äq.) Wasserstoffperoxid hinzutropft und dann bei einer Rührergeschwindigkeit von 300 min<sup>-1</sup> für 64 h auf 57 °C erhitzt. Die Reaktion fand unter Stickstoffatmosphäre statt. Nach dem Reaktionsende wurde die wässrige Phase verworfen und die Ölphase im Schütteltrichter dreimal mit 100 mL destilliertem Wasser neutral gewaschen. Überschüssiges Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer bei 60 °C und 15 mbar entfernt. Wässrige Spuren wurden durch Zugabe von 15 g Magnesiumsulfat entfernt, welches abfiltriert werden konnte. Es wurden 27.97 g Produkt erhalten.<sup>33</sup>

### 6.4 Bestimmung der Jodzahl nach Wijs (DIN 53241-1: 1995-5)

Die Bestimmung der Jodzahl (JZ) nach Wijs erfolgte anhand von DIN 53241-1 vom Mai 1995.<sup>82</sup> Als dimensionslose Kennzahl beschreibt die JZ den Anteil ungesättigter Verbindungen in Fetten und Ölen. Zur Bestimmung der JZ nach Wijs wurde eine definierte Menge der zu untersuchenden Probe in einen trockenen Erlenmeyerkolben eingewogen und mit 15 mL Dichlormethan als Lösungsmittel

vermischt. Anschließend wurde mit 25 mL der Wijs-Lösung versetzt und für zwei Stunden verschlossen an einem dunklen Ort gelagert. Danach wurden zuerst 20 mL Kaliumiodid-Lösung (10%) und anschließend 150 mL Wasser hinzugegeben. Unter kräftigem Rühren wurde mit Natriumthiosulfat-Lösung (0.1 mol/l) titriert bis die braune Farbe des Jods verschwunden war. Nach der Zugabe von 2 mL Stärke-Lösung (1%) wurde bis zur Entfärbung weiter titriert. Die Blindprobe wurde in gleicher Weise ohne Probe aber mit Lösungsmittel titriert. Die Berechnung der JZ erfolgte mit Gleichung 5.

$$JZ = (V_2 - V_1) \cdot T \cdot F / m$$

Gleichung 5

$V_1$ : Verbrauch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (0.1 mol/l) in mL bei Titration der Probe

$V_2$ : Verbrauch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (0.1 mol/l) in mL bei Titration der Blindprobe

T: Titer  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (0.1 mol/l); entspricht hier 1

F: Faktor der Jodzahl; hier 1.269

m: Einwaage Probe in g

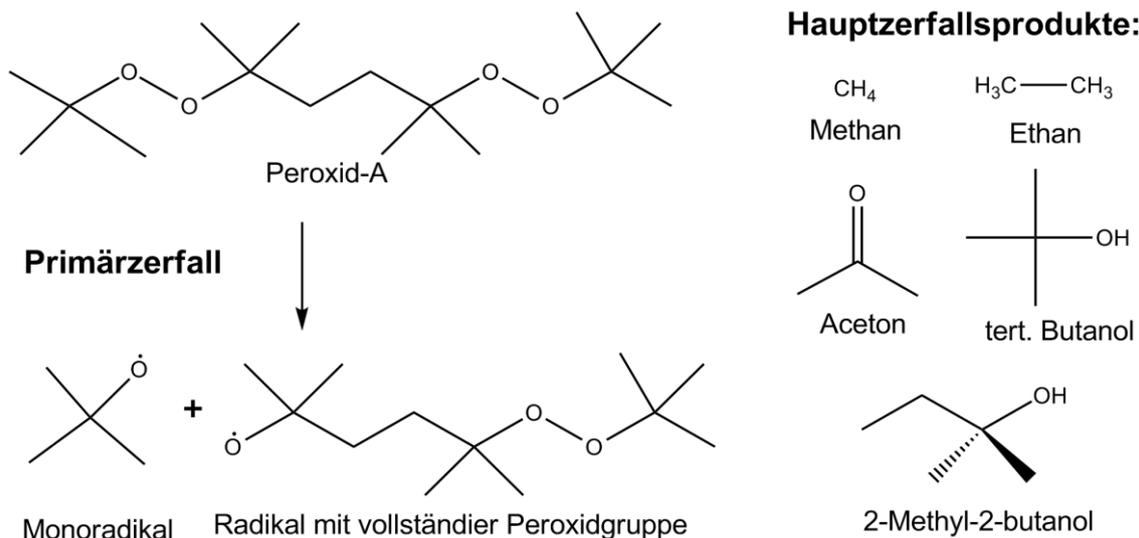
## 7 Ergebnisse und Diskussion

### 7.1 Verknüpfungsreaktion von HOSO mit dem Initiator Peroxid-A im diskontinuierlichen Rührkesselreaktor

Diskontinuierliche Verfahren eignen sich gut für Reaktionen mit wechselnden Parametern, da sie sehr flexibel sind. Sie stellen deshalb auch die bevorzugte Betriebsart in Laboren dar. Für die Untersuchungen der peroxidisch-induzierten Verknüpfungsreaktion von HOSO mit Peroxid-A (2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)-hexan) wurde daher zunächst diese Betriebsart gewählt. Der gewählte Rührkesselreaktor ermöglichte die schnelle Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Parameter auf die Produkte der Verknüpfungsreaktion. Dies konnte zur Auswahl geeigneter Reaktionsparameter für den Transfer in ein kontinuierliches Verfahren genutzt werden.

#### 7.1.1 Bestimmung der Halbwertszeit von Peroxid-A

Der organische, bifunktionelle, peroxidische Initiator Peroxid-A (2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)-hexan) wurde bereits in der Arbeit von BRANDT<sup>32</sup> etabliert und in der hier vorliegenden Arbeit für die meisten Reaktionen verwendet. Die Abbildung 7-1 zeigt Peroxid-A sowie dessen Hauptzerfallsprodukte.<sup>84</sup> Wie ABBADI<sup>67</sup> bereits in seiner Doktorarbeit feststellte kann mit monofunktionellen Initiatoren durch hohe Initiatorkonzentrationen und hohe Temperatur auch ein hoher Monomerumsatz erreicht werden. Allerdings sinkt die molekulare Masse der erhaltenen Verknüpfungsprodukte gleichzeitig ab. Mit bifunktionellen Initiatoren hingegen können neben hohen mittleren Molmassen auch hohe Monomerumsätze und enge Molmassenverteilungen erhalten werden. Beim Zerfall von bifunktionellen Initiatoren entsteht neben dem Monoradikal ein weiteres Radikal, welches eine vollständige Peroxidgruppe beinhaltet (Abbildung 7-1). In symmetrischen bifunktionellen Initiatoren mit einer Spiegelebene im Zentrum des Moleküls weisen beide Peroxidgruppen die gleiche Zerfallsgeschwindigkeit auf. Das durch den Primärzerfall entstehende freie Elektron hat über vier Kohlenstoffatome hinweg laut ABBADI<sup>67</sup> keinen Einfluss auf die Zerfallsgeschwindigkeit der im Molekül verbleibenden Peroxidgruppe. Ein bifunktioneller peroxidischer Initiator war in der vorliegenden Arbeit außerdem notwendig, da die Doppelbindungen der Fettsäureester im Vergleich zu  $\alpha$ -Olefinen und Vinylbindungen sterisch schwerer zugänglich sind.



**Abbildung 7-1:** Struktur des symmetrischen, bifunktionellen Initiators Peroxid-A mit den Hauptzerfallsprodukten Methan, Ethan, Aceton, tert. Butanol und 2-Methyl-2-butanol.<sup>84</sup> Der gezeigte Primärzerfall zeigt, dass ein Monoradikal sowie ein Radikal mit vollständiger Peroxidgruppe entstehen können.

Um die optimale Reaktionstemperatur für die Verknüpfungsreaktion von HOSO und Peroxid-A zu ermitteln, wurde die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  mit Hilfe der Herstellerangaben<sup>84</sup> bestimmt (Tabelle 7-1). Dies war notwendig, damit während der gewählten Reaktionsdauer möglichst viel des organischen Peroxids zerfallen und mit HOSO reagieren konnte. Da viele Peroxide in hoher Konzentration bei höheren Temperaturen zu explosivem Verhalten neigen, sollte nach Ablauf der Reaktion möglichst viel des Peroxids zerfallen sein. So kann das Sicherheitsrisiko, das bei der Lagerung von organischen Peroxiden entsteht, minimiert werden. In Abbildung 7-2 wurde der natürliche Logarithmus der Zeit gegen den Kehrwert der Temperatur aufgetragen, um mit Hilfe der aus linearer Regression erhaltenen Geradengleichung die Halbwertszeiten von Peroxid-A bei unterschiedlichen Temperaturen berechnen zu können.

**Tabelle 7-1:** Temperaturen der Halbwertszeiten für 10 h, 1 h und 1 min für Peroxid-A laut Herstellerangaben.<sup>84</sup>

$t_{1/2}$	10 h	1 h	1 min
T [°C]	115	134	174

Berechnung der Halbwertszeit  $t_{1/2}$  mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung:

$$k = A \cdot \exp [E_A / (R \cdot T)] \quad \text{Gleichung 6}$$

$$\ln k = - E_A / (R \cdot T) + \ln A \quad \text{Gleichung 7}$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \quad \text{Gleichung 1}$$

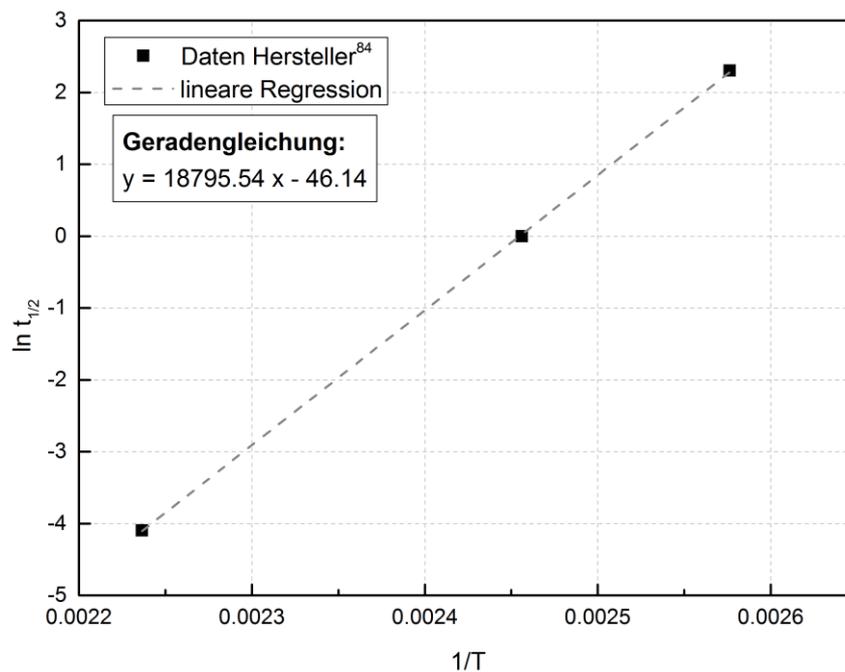
k: Geschwindigkeitskonstante

A: präexponentieller Faktor

$E_A$ : Aktivierungsenergie

R: universelle Gaskonstante

T: Temperatur



**Abbildung 7-2:** Bestimmung der Geradengleichung aus den Herstellerangaben<sup>84</sup> zur Halbwertszeit von Peroxid-A zur Berechnung von Halbwertszeiten beliebiger Temperaturen mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung. Die Auftragung des natürlichen Logarithmus  $\ln t_{1/2}$  gegen  $1/T$  führte mittels linearer Regression zur Geradengleichung.

Da die Halbwertszeiten von Peroxid-A maximal im Bereich von 30 Minuten liegen sollten, wurden Temperaturen über 140 °C gewählt. Bei 140 °C Reaktionstemperatur die berechnete Halbwertszeit bei knapp 32 Minuten. Bereits bei einer Reak-

tionstemperatur von 120 °C lag die Halbwertszeit bei knapp 320 Minuten. Um eine Verknüpfungsreaktion zu starten, ist so eine lange Halbwertszeit jedoch nicht mehr sinnvoll. Erhöht man die Reaktionstemperatur um nur 10 °C von 140 °C auf 150 °C so liegt die Halbwertszeit bei knapp 11 Minuten und bei 160 °C Reaktionstemperatur schließlich nur noch bei knapp 4 Minuten. Um einen möglichst großen Anteil des Initiators während der Reaktion abreagieren zu lassen, sollte die Reaktionsdauer mehrere Halbwertszeiten betragen. Da der Flammpunkt von HOSO beziehungsweise SO über 220 °C<sup>28</sup> liegt, waren auch hohe Temperaturen im Bereich von mehr als 160 °C realisierbar. Die Ergebnisse der Berechnung der Halbwertszeit für unterschiedliche Temperaturen sind in Tabelle 7-2 gezeigt.

**Tabelle 7-2:** Berechnete Halbwertszeiten von Peroxid-A für unterschiedliche Temperaturen im Bereich von 60 °C bis 180 °C.

T [°C]	60	80	100	120	140	150	160	170	180
$t_{1/2}$ [min]			4136.10	318.96	31.52	10.76	3.86	1.45	0.57
$t_{1/2}$ [d]		49.79	2.87	0.22					
$t_{1/2}$ [w]	173.65	7.11							
$t_{1/2}$ [y]	3.34								

Für andere Initiatoren konnte in gleicher Weise verfahren werden und aus den Herstellerangaben die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  für unterschiedliche Temperaturen berechnet werden. So konnten auch für andere Initiatoren passende Reaktionstemperaturen gewählt werden, die den jeweiligen Anforderungen entsprachen.

## 7.1.2 Rheologische Untersuchungen der Verknüpfungsprodukte aus dem Rührkesselreaktor

### 7.1.2.1 Bestimmung der dynamischen Viskosität mittels Kegel-Platte-Geometrie

Zur Bestimmung des Fließ- bzw. Deformationsverhalten der Produkte der peroxidisch-induzierten Verknüpfungsreaktion (C-HOSO; *crosslinked* HOSO), die aus den Reaktionen in den unterschiedlichen Reaktortypen hervor gegangen sind,

und deren Edukten wurde die Rotationsrheometrie verwendet. Die rheologische Untersuchung der Produkte bei einer Temperatur von 40 °C<sup>1</sup> spielte in dieser Arbeit eine zentrale Rolle, da für den Einsatz im Schmierstoffsektor bestimmte Zielgrößen der dynamischen Viskosität  $\eta$  erreicht werden sollten. Die Erhöhung der Viskosität erfolgte von unter 40 mPa s von reinem HOSO bis hin zu mehr als 1000 mPa s der unterschiedlichen Verknüpfungsprodukte. Die dynamische Viskosität  $\eta$  der Produkte aus den verschiedenen Reaktortypen mit unterschiedlichen Reaktionsparametern wurde somit als Vergleichsgröße genutzt. Neben der Bestimmung der dynamischen Viskosität von HOSO und C-HOSO war auch der Verlauf der dynamischen Viskosität während der Verknüpfungsreaktion interessant zu beobachten. Um den Anstieg der dynamischen Viskosität während der laufenden Verknüpfungsreaktion besser untersuchen zu können, wurden während einiger Reaktionen regelmäßig Proben aus dem Rührkesselreaktor entnommen.

Zur Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  wurden ausgewählte Proben mit dem AR-G2-Rotationsrheometer der Firma TA INSTRUMENTS rheologisch untersucht. Dabei wurde eine Kegel-Platte-Geometrie (CP, *cone & plate*) mit einem Kegelradius  $R$  von 30 mm und einem Kegelwinkel  $\beta$  von 2° verwendet. Der Messspalt  $a$  betrug 54  $\mu\text{m}$  (Abbildung 7-3). Rotationsrheometer zeichnen sich generell durch zwei rotationssymmetrische Körper (hier Kegel und Platte) aus, welche durch die zu messende Flüssigkeit getrennt sind.<sup>85</sup> Bei einem normalen Kegel würde seine Spitze normalerweise in der Mitte die Platte berühren, allerdings wird in der Regel ein abgeflachter Kegel verwendet, um verfälschte Messwerte durch Kontaktreibung zu verhindern.<sup>86</sup> Die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  wird durch die Umdrehungsgeschwindigkeit  $\omega$  des einen Körpers (Kegel), vorgegeben. Das wirksame Drehmoment  $M_d$  kann nun gemessen werden und ist ein Maß für die Schubspannung  $\sigma$ . Die Berechnung der dynamischen Viskosität erfolgt dann mit Gleichung 8, welche sich aus den Gleichung 9 und 10 zusammensetzt.<sup>86</sup>

---

<sup>1</sup> die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte bei allen durchgeführten Messungen im AR-G2-Rheometer mit Kegel-Platte-Geometrie bei 40 °C

$$\eta = \sigma/\gamma = (3M_d\beta)/(2\pi R^3\omega) \quad \text{Gleichung 8}$$

$$\gamma = \omega/\beta \quad \text{Gleichung 9}$$

$$\sigma = (3M_d)/(2\pi R^3) \quad \text{Gleichung 10}$$

$\eta$ : dynamische Viskosität

$\beta$ : Kegelwinkel

$\sigma$ : Schubspannung

R: Kegeldurchmesser

$\gamma$ : Schergeschwindigkeit

$\omega$ : Winkelgeschwindigkeit

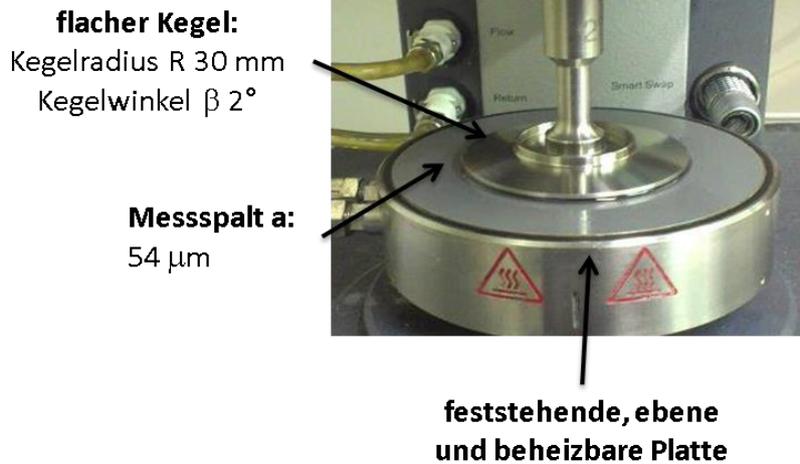
$M_d$ : Drehmoment

Bei HOSO handelt es sich um eine newtonische Flüssigkeit. Mit Hilfe der rheologischen Untersuchungen konnte zudem festgestellt werden, dass es sich auch bei den Produkten der peroxidisch-induzierten Verknüpfungsreaktion C-HOSO um Stoffe mit linear viskosem Verhalten, also so genannte newtonische Fluide, handelt. Beispiele für Stoffe mit belastungsunabhängiger Viskosität sind Wasser, viele Öle und Gase. Bei solchen Stoffen verhält sich die Schergeschwindigkeit  $\gamma$  proportional zur Scherspannung  $\tau$ . Dieser lineare Zusammenhang wird auch durch das *Newtonsche Gesetz* (Gleichung 11) beschrieben, wobei die dynamische Viskosität als Proportionalitätsfaktor bezeichnet wird.

$$\tau = \eta * \gamma \quad \text{Gleichung 11}$$

$\tau$ : Scherspannung

### Kegel-Platte-Geometrie



**Abbildung 7-3:** Kegel-Platte-Geometrie (CP) des AR-G2-Rheometers der Firma TA INSTRUMENTS mit einem Kegelradius R von 30 mm und einem Kegelwinkel  $\beta$  von 2°, sowie einem Messspalt a von 54  $\mu\text{m}$ .

Da die Viskosität temperaturabhängig ist, wurde sie stets bei einer Temperatur von 40 °C bestimmt. Zu diesem Zweck wurde die feststehende, ebene Platte mit Hilfe eines Thermostaten erhitzt (Abbildung 7-3). Der Vorteil der Kegel-Platte-Methode besteht in der geringen Probenmenge von 2 mL, die benötigt wird um die dynamischen Viskosität zu bestimmen. Außerdem sind Befüllen und Reinigung dieser Geometrie ohne Probleme zu erledigen. Voraussetzung ist jedoch eine einwandfreie Geometrie, da bereits geringe Fehlstellungen zu verfälschten Messergebnissen führen können.<sup>86</sup>

#### 7.1.2.2 Variation verschiedener Reaktionsparameter im diskontinuierlichen Rührkesselreaktor

Zur Beobachtung des Einflusses der Reaktionstemperatur auf die dynamische Viskosität der Verknüpfungsprodukte, wurden zunächst drei unterschiedliche Reaktionstemperaturen (140 °C, 150 °C, 155 °C und 160 °C) ausgewählt. Die Reaktionstemperaturen wurden so gewählt, dass die Halbwertszeit des peroxidischen Initiators zwischen 4 und 32 Minuten lag. Der Massenanteil des Initiators  $c_{\text{Peroxid-A}}$  von 10 % bezogen auf HOSO wurde in allen vier Versuchen verwendet. Das Monomer HOSO ( $\eta = 40 \text{ mPa s}$ ) und der Initiator Peroxid-A wurden unmittelbar vor der Reaktion miteinander vermischt und zusammen in den Rührkesselreaktor gegeben. Bei den Reaktionstemperaturen von 140 °C, 150 °C und 160 °C wurden regelmäßig alle 30 Minuten über einen Zeitraum von vier Stun-

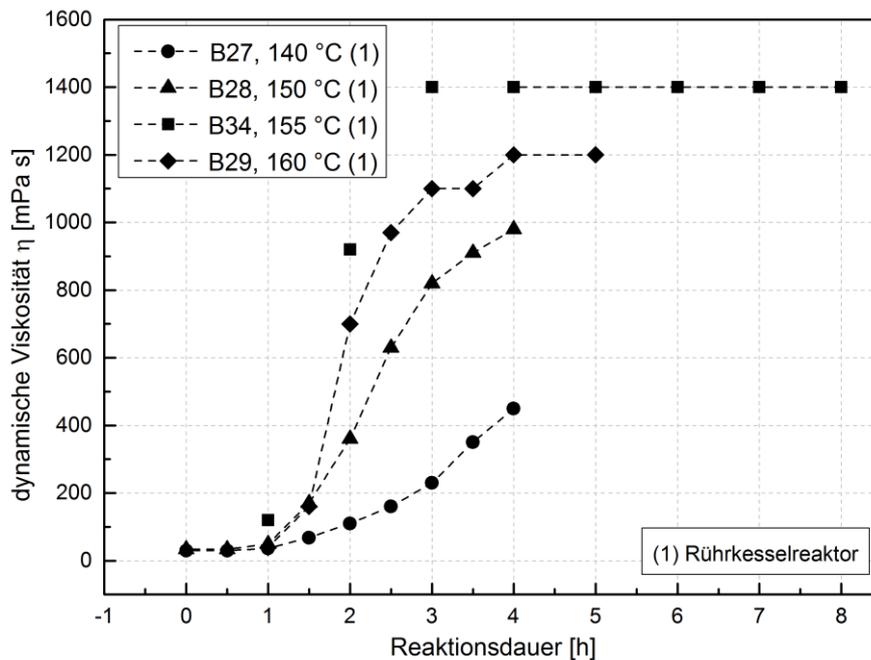
den, sowie bei einer Reaktionstemperatur von 155 °C stündlich über einen Zeitraum von acht Stunden, Proben aus dem Rührkesselreaktor entnommen.

In Abbildung 7-4 ist zu erkennen, dass die dynamische Viskosität bei höheren Reaktionstemperaturen deutlich schneller ansteigt. Die dynamische Viskosität lag bei einer Reaktionstemperatur von 155 °C bereits nach zwei Stunden bei 920 mPa s<sup>II</sup> und bei 160 °C Reaktionstemperatur nach zwei Stunden bei einem Wert von 970 mPa s. Bei einer Reaktionstemperatur von 150 °C konnte hingegen erst nach vier Stunden Reaktionsdauer der Wert von 980 mPa s erreicht werden. Für die Reaktionstemperatur von 140 °C konnte nach vier Stunden Reaktionszeit lediglich eine dynamische Viskosität von 450 mPa s erreicht werden. Durch den schnelleren Zerfall des peroxidischen Initiators Peroxid-A bei höherer Reaktionstemperatur, konnte somit auch die Erhöhung der dynamischen Viskosität gesteigert und beschleunigt werden.

Die höchste dynamische Viskosität von 1400 mPa s nach vier Stunden Reaktionsdauer konnte bei einer Reaktionstemperatur von 155 °C erreicht werden. Die dynamische Viskosität von C-HOSO lag bei einer Reaktionstemperatur von 150 °C lag bei 980 mPa s und bei 160 °C bei 1200 mPa s. Bei allen drei Reaktionstemperaturen (150 °C, 155 °C & 160 °C) konnte die gewünschte dynamische Viskosität im Bereich von 1000 mPa s und größer erreicht. Temperaturen oberhalb von 150 °C reichen somit aus, um die dynamische Viskosität auf mindestens 1000 mPa s zu erhöhen. In den Tabellen 10-5, 10- und 10-7 im Anhang sind alle Daten zusammengefasst.

---

<sup>II</sup> Angabe von zwei signifikanten Stellen für die dynamische Viskosität  $\eta$  aufgrund der Fehlergrenze des Messgeräts; gemessene Zahlenwerte in Tabellen im Anhang



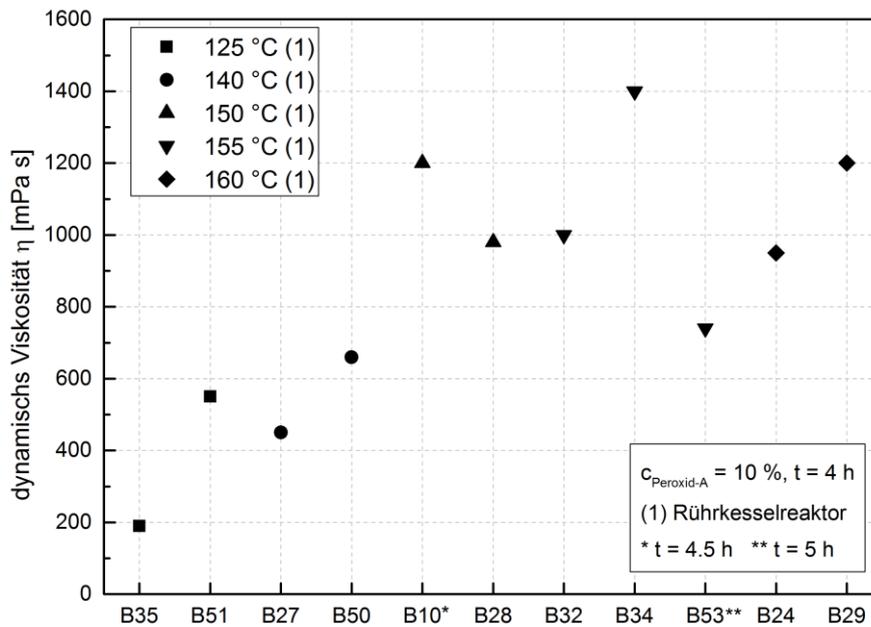
**Abbildung 7-4:** Verlauf der dynamischen Viskosität  $\eta$  von C-HOSO aus dem diskontinuierlichen Rührkesselreaktor über eine Reaktionszeit von 4 h bei den Reaktionstemperaturen 140 °C (B27), 150 °C (B28), 155 °C (B34), 160 °C (B29) und einem Massenanteil Peroxid-A bezogen auf HOSO  $C_{\text{Peroxid-A}}$  von 10 %. Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte mit dem AR-G2 Rheometer der Firma TA INSTRUMENTS (CP, R = 30 mm,  $\beta = 2^\circ$ ,  $a = 54 \mu\text{m}$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$ ).

In allen vier in Abbildung 7-4 gezeigten Versuchsreihen ist zu erkennen, dass erst nach 60 bis 90 Minuten ein deutlicher Anstieg der Viskosität zu beobachten ist. Folgend ist der Anstieg der Viskosität dann schneller und verlangsamt sich gegen Ende der Reaktionszeit wieder. Außerdem wurde wie bereits erwähnt bei höheren Reaktionstemperaturen eine höhere dynamische Viskosität der Verknüpfungsprodukte am Ende der Reaktionszeit erreicht. Somit kann bei einer Reaktionstemperatur ab 150 °C eine Reaktionsdauer von vier Stunden ausreichen um die gewünschte Viskosität von über 1000 mPa s zu erzielen.

Der Einfluss der Reaktionsdauer auf die dynamische Viskosität des von C-HOSO ist besonders gut im Versuch mit der Reaktionstemperatur von 155 °C und einer Reaktionsdauer von acht Stunden zu beobachten. In Abbildung 7-4 ist zu erkennen, dass bereits nach einer Stunde der Wert für die dynamische Viskosität bei 120 mPa s liegt. Nach zwei Stunden Reaktionsdauer erhöht sich in diesem Versuch der Wert auf 920 mPa s und nach 3 Stunden auf 1400 mPa s. In den folgenden fünf Stunden Reaktionsdauer bleibt der Wert konstant bei 1400 mPa s. Die

Verlängerung der Reaktionsdauer führt demnach nicht zwangsläufig zu einer erhöhten dynamischen Viskosität. Auch die Versuche bei 140 °C, 150 °C und 160 °C zeigen, dass der Anstieg der dynamischen Viskosität mit fortschreitender Reaktionsdauer immer geringer wird.

Der maximal zu erreichende Wert für die dynamische Viskosität bei konstanten Parametern ist in Abbildung 7-5 zusammengefasst. Versuche bei einer Reaktionstemperatur von 125 °C wiesen nach vier Stunden Reaktionszeit die dynamische Viskosität von 190 mPa s (B35) und 550 mPa s (B51). Ähnlich große Schwankungen waren bei den anderen Reaktionstemperaturen zu finden. Beispielsweise konnten für Versuche bei einer Reaktionstemperatur von 155 °C die Werte 1000 mPa s (B32), 1400 mPa s (B34) und 740 mPa s (B53) trotz identischer Reaktionsbedingungen erhalten werden. Die dynamische Viskosität lag in einigen Fällen unterhalb des Zielbereichs von 1000 mPa s. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen war daher nur bedingt möglich, was vielfältige Gründe haben kann. Da es sich bei HOSO um ein Naturprodukt handelt, kann es zu Schwankungen in der Zusammensetzung kommen. Außerdem können Ungenauigkeiten während der rheologischen Untersuchung entstanden sein. Die Bestimmung der dynamischen Viskosität mit der Kegel-Platte-Geometrie kann sehr schwierig sein. Idealerweise müsste die Probe mit dem Kegel senkrecht zur Platte abschließen, was bei sehr niedrig-viskosen Flüssigkeiten bei 40 °C nicht immer zu gewährleisten ist.

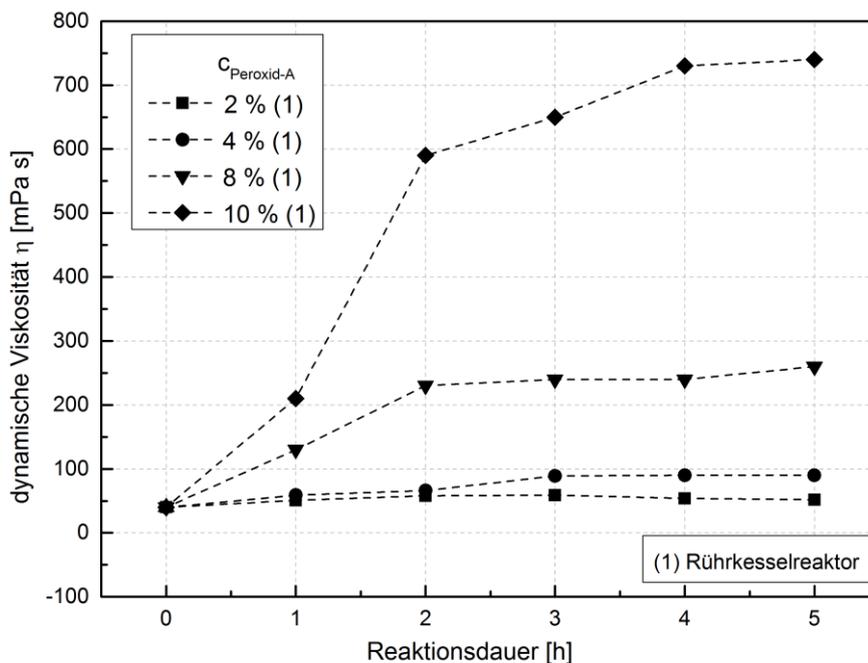


**Abbildung 7-5:** Maximal erreichte dynamische Viskosität  $\eta$  für C-HOSO bei Versuchen im Rührkesselreaktor bei konstantem Massenanteil  $c_{\text{Peroxid-A}}$  von 10 %. Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte mit dem AR-G2 Rheometer der Firma TA INSTRUMENTS (CP, R = 30 mm,  $\beta = 2^\circ$ ,  $a = 54 \mu\text{m}$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$ ).

Der Massenanteil des Initiators Peroxid-A bezogen auf das Monomer HOSO wurde ebenfalls variiert. Die Reaktionsdauer  $t$  betrug je 5 Stunden und Reaktionstemperatur lag bei allen Versuchen bei  $155^\circ\text{C}$ . Der Initiator Peroxid-A und das Monomer HOSO wurden unmittelbar vor der Versuchsdurchführung zusammen gegeben und gemeinsam in den Rührkesselreaktor eingebracht. Der Versuch mit 0 % Massenanteil Peroxid-A wurde als Blindprobe durchgeführt, um das Verhalten des reinen Monomers HOSO bei hohen Temperaturen zu untersuchen, wobei die Versuchsdurchführung analog zu den Versuchen mit Initiator erfolgte. Es konnte wie erwartet keine Viskositätserhöhung gefunden werden, so dass der Ausgangswert von  $40 \text{ mPa s}$  für HOSO beibehalten wurde. Bei Massenanteilen des Initiators Peroxid-A von 2 % und 4 % wurde die dynamische Viskosität des Verknüpfungsproduktes nach fünf Stunden auf  $52 \text{ mPa s}$  bzw.  $90 \text{ mPa s}$  erhöht. Das bedeutet, dass bei einem Massenanteil von 4 % konnte die dynamische Viskosität im Vergleich zum Startwert von  $40 \text{ mPa s}$  mehr als verdoppelt werden konnte.

Betrachtet man, wie in Abbildung 7-6 gezeigt, zusätzlich den zeitlichen Verlauf der Verknüpfungsreaktionen von HOSO mit unterschiedlichen Massenanteilen

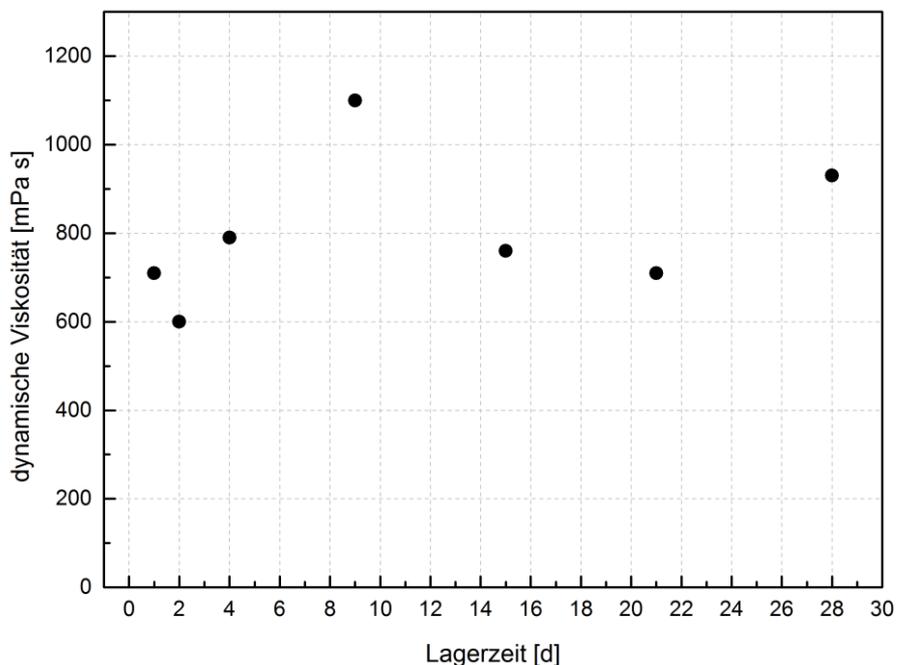
des Initiators Peroxid-A bei gleichen Reaktionsbedingungen, fällt besonders bei den Massenanteilen von 8 % und 10 % auf, dass der größte Anstieg der dynamischen Viskosität zu Beginn der Reaktion erfolgt. Bei einem Massenanteil von 8 % erhöhte sich dynamische Viskosität insgesamt auf 260 mPa s, wobei bereits nach zwei Stunden Reaktionsdauer eine dynamische Viskosität von 230 mPa s gemessen wurde. Bei einem Massenanteil von 10 % Peroxid-A bezogen auf der Monomer HOSO wurden bei analogen Versuchsbedingungen nach fünf Stunden Reaktionsdauer eine dynamische Viskosität von 740 mPa s erhalten, wobei bereits nach zwei Stunden der Wert bei 590 mPa s lag. Die entsprechenden Daten sind im Anhang in Tabelle 10-10 zusammengefasst.



**Abbildung 7-6:** Zeitlicher Verlauf der dynamischen Viskosität  $\eta$  bei unterschiedlichen Massenanteilen Peroxid-A bezogen auf HOSO bei konstanter Reaktionsdauer (5 h) und Reaktionstemperatur (155 °C) im Rührkesselreaktor. Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte mit dem AR-G2 Rheometer der Firma TA INSTRUMENTS (CP, R = 30 mm,  $\beta = 2^\circ$ ,  $a = 54 \mu\text{m}$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$ ).

Um die Lagerstabilität der Reaktionsmischung aus dem Monomer HOSO und dem Initiator Peroxid-A zu untersuchen, wurde eine solche Reaktionsmischung einen

oder mehrere Tage vor Reaktionsbeginn miteinander vermengt. Bei einer Reaktionsdauer von 6 Stunden, einer Reaktionstemperatur von 155 °C und einem Massenanteil von 10 % des Initiators Peroxid-A bezogen auf das Monomer HOSO wurde die dynamische Viskosität der unterschiedlichen Verknüpfungsprodukte C-HOSO nach unterschiedlicher Lagerdauer bestimmt (Abbildung 7-7). Die erhaltenen Werte lagen zwischen 600 mPa s (2 Tage) und 1100 mPa s (9 Tage). Dies kann beispielsweise durch die Entmischung von Monomer und Initiator während der Lagerung geschehen. In der Arbeit von AMMON<sup>87</sup> konnte gezeigt werden, dass der Massenanteil von Peroxid-A ebenfalls schwankt. Innerhalb von 9 Tagen konnten bei einem Massenanteil von 10 % Peroxid-A bezogen auf HOSO Schwankungen zwischen 7 % und 12 % festgestellt werden.



**Abbildung 7-7:** Dynamische Viskosität  $\eta$  für Reaktionen mit unterschiedlich lange gelagerter Mischung aus HOSO und Peroxid-A ( $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ) bei gleichen Reaktionsparametern ( $T = 155\text{ °C}$ ,  $t = 6\text{ h}$ ). Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte mit dem AR-G2 Rheometer der Firma TA INSTRUMENTS (CP, R = 30 mm,  $\beta = 2^\circ$ ,  $a = 54\text{ }\mu\text{m}$ ,  $T = 40\text{ °C}$ ).

Da es sich bei HOSO um ein Naturprodukt handelt, enthält es neben den Hauptkomponenten der unterschiedlichen Triglyceride und freien Fettsäuren (SFA, MUFA und PUFA) auch viele weitere Stoffe. Dies sind beispielsweise Wasser, En-

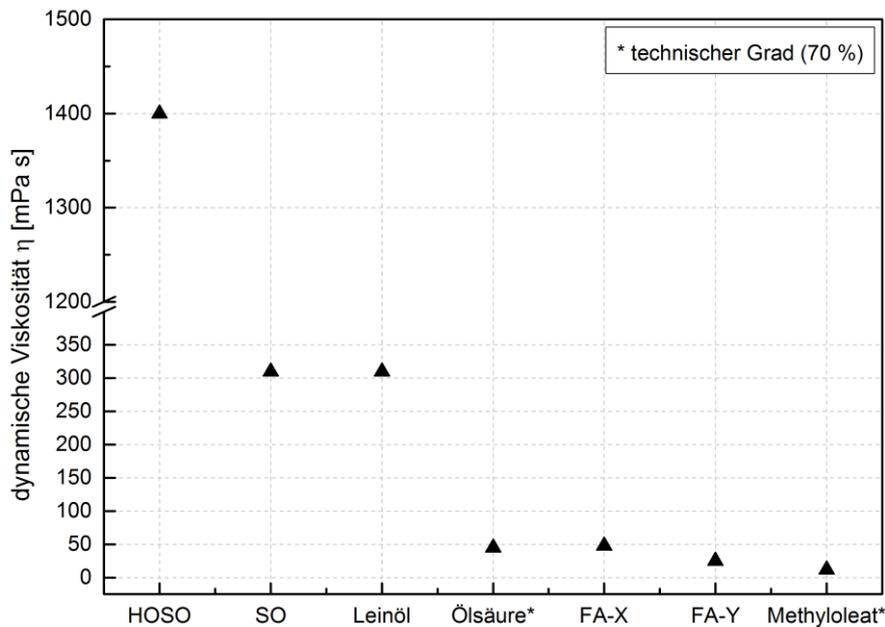
zyme und Mineralstoffe, aber auch Inhaltsstoffe wie Carotinoide<sup>65</sup> oder Tocopherole.<sup>64</sup> Diese können, wie bereits in Kapitel 4.3.2 beschrieben, als Radikalfänger wirken und die Verknüpfungsreaktion verlangsamen oder stoppen. Sie können auch der Grund dafür sein, dass größere Massenanteile des Peroxid-Initiators erforderlich sind, denn für die Verknüpfungsreaktion werden aktive Radikale benötigt. Die Trennung der einzelnen FA oder deren Ester ist sehr kostenintensiv, wodurch die reinen Komponenten wie Ölsäure oder Linolsäure teurer sind. Daher werden häufig kostengünstigeren Alternativen, wie beispielsweise HOSO oder technische Ölsäuren, verwendet.<sup>88,89</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurden neben dem Monomer HOSO auch andere Monomere mit dem Initiator Peroxid-A untersucht, welche in Tabelle 7-3 mit deren Anteilen an Ölsäure und Linolsäure gezeigt sind. Als erste Alternative wurde SO ohne erhöhten Ölsäureanteil bezogen auf die Gesamtfettsäuren verwendet. Der Anteil an Ölsäure in SO liegt zwischen 14 % und 39 % und für HOSO zwischen 75 % und 91 %. Dafür ist der Anteil an Linolsäure in SO mit bis zu 74 % im Vergleich zu HOSO mit bis zu 17 % deutlich höher. Als zweites alternatives Monomer wurde Leinöl eingesetzt, welches bis zu 22 % Ölsäure und bis zu 71 % Linolsäure enthält. Die beiden Alternativ-Monomere Ölsäure und Ölsäuremethylester (Methyloleat) wurden im technischen Grad verwendet. Die Reinheit beider Monomere lag bei 70 %, wobei SIGMA ALDRICH Verunreinigungen im Monomer nicht näher benennt. Methyloleat gehört zu den FAME und wird in Deutschland als Biodiesel verwendet, da konventionelle Dieselkraftstoffe durch FAME ersetzt werden können. FAME werden mittels Veresterung aus den Triglyceriden der FA mit Methanol erhalten. Dabei werden der relativ hohe Siedepunkt und die dynamische Viskosität herabgesenkt, wodurch FAME mit konventionellen Dieselkraftstoffen kompatibel wird.<sup>90</sup> Bei FA-X handelt es sich um ein talgbasiertes Fettsäuregemisch mit einem Ölsäureanteil von 69 % und einem Linolsäureanteil von 11 %. Bei FA-Y hingegen handelt es sich um ein Fettsäuregemisch pflanzlicher Herkunft mit einem Anteil von 61 % an Ölsäure und 19 % an Linolsäure. Die Fettsäuremuster von FA-X und FA-Y sind in Tabelle 10-13 im Anhang zusammengefasst.

**Tabelle 7-3:** Vergleich der prozentualen Massenanteile Ölsäure (C 18:1) und Linolsäure (C18:2) bezogen auf die Gesamtfettsäuren von HOSO, SO und Leinöl sowie FA-X, FA-Y, Ölsäure und Methyloleat.

	HOSO	SO	Leinöl	Ölsäure	FA-X	FA-Y	Methyloleat
<b>C 18:1</b>	75-91	14-39	10-22	70	69	61	70
<b>C 18:2</b>	2-17	48-74	56-71	-	11	19	-

Vergleicht man die Verknüpfungsprodukte aller sechs Monomere bei gleichen Reaktionsbedingungen ( $C_{\text{Peroxid-A}} = 10 \%$ ,  $T = 155 \text{ °C}$ ,  $t = 5 \text{ h}$ ) wie in Abbildung 7-8, lag die dynamische Viskosität mit  $1400 \text{ mPa s}$  von C-HOSO deutlich höher als die der anderen Monomere. Die dynamische Viskosität von C-SO lag bereits deutlich niedriger bei  $300 \text{ mPa s}$ . Für das Produkt der Verknüpfungsreaktion mit Leinöl wurde eine dynamische Viskosität von  $310 \text{ mPa s}$  erhalten. Für Technische Ölsäure ( $\eta = 45 \text{ mPa s}$ ) und FA-X ( $\eta = 48 \text{ mPa s}$ ) blieben die Werte im Bereich der Startwerte (ca.  $40 \text{ mPa s}$ ). Bei FA-Y ( $\eta = 25 \text{ mPa s}$ ) und Methyloleat ( $\eta = 12 \text{ mPa s}$ ) lagen die Werte noch niedriger und es konnte keinerlei Steigerung der dynamischen Viskosität beobachtet werden.



**Abbildung 7-8:** Vergleich der dynamischen Viskosität  $\eta$  für Reaktionen von HOSO und seinen Analoga SO, Ölsäure\*, FA-X, FA-Y und Methyloleat\* mit Peroxid-A im Rührkesselreaktor ( $c_{\text{Peroxid-A}} = 10 \%$ ,  $T = 155 \text{ °C}$ ,  $t = 5 \text{ h}$ ). Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte mit dem AR-G2 Rheometer der Firma TA INSTRUMENTS (CP,  $R = 30 \text{ mm}$ ,  $\beta = 2^\circ$ ,  $a = 54 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $T = 40 \text{ °C}$ ).

## 7.2 Verknüpfungsreaktion von HOSO mit dem Initiator Peroxid-A im kontinuierlichen Schlaufenreaktor

### 7.2.1 Belagsbildung im kontinuierlichen Schlaufenreaktor im Verlauf der Verknüpfungsreaktion

Als kontinuierliches Reaktorsystem wurde ein zur Schlaufe geschlossenen Rohrreaktor verwendet. Eine Zwangsförderung im Kreis konnte durch den Einsatz einer Zahnrad-Umwälzpumpe erreicht werden, so dass ein Batch-ähnlicher Zustand erreicht wurde. Die spezifische Wärmeaustauschfläche, welche der Wärmeaustauschfläche bei gleichem Volumen entspricht, von Schlaufenreaktoren ist wesentlich größer als in diskontinuierlichen Rührkesselreaktoren. Die größere Kühlfläche vereinfacht die Wärmeabfuhr. Bei höher viskosen Reaktionsmassen ist dies ein großer Vorteil. Hohe Reaktionstemperaturen sind ebenfalls von Vorteil, da so die Viskosität der Reaktionsmasse gesenkt werden kann. Außerdem treten

im Rohrquerschnitt eines idealen Strömungsrohrs keine Konzentrations- oder Temperaturgefälle auf. Zudem ist die Fließgeschwindigkeit ortsunabhängig. Der Nachteil von Schlaufenreaktoren liegt in ihrer geringen Flexibilität wodurch die Entwicklungskosten dieser Verfahren höher als von Rührkesselreaktoren sind. Außerdem wird eine gleichbleibende Rohstoffqualität benötigt.

Der hier verwendete kontinuierliche Schlaufenreaktor wurde aus einer Edelstahl-Rohrschleife (OD = 18 mm, ID = 15 mm) mit variabler Länge ( $L = 1.1$  m oder 3.5 m) aus geraden Rohren und 180 °-Rohrbögen aufgebaut. Um eine optimale Wärmezufuhr zu gewährleisten wurde der kontinuierliche Schlaufenreaktor in ein temperierbares Heizbad mit dem Heizmedium Marlotherm SH mit bis zu 170 °C eingetaucht. Das Reaktorvolumen  $V$  betrug 200 mL beziehungsweise 600 mL. Mittels einer Zahnradpumpe wurde die Reaktionsmasse im Kreis zwangsgefördert, nachdem sie aus dem Vorhaltekanister mit Hilfe einer pulsierend fördernden Dosierpumpe der Firma PROMINENT in den Reaktor gepumpt wurde. Durch die Membran-Dosierpumpe sowie die zwei verschiedenen Reaktorvolumina konnten unterschiedliche Verweilzeiten realisiert werden. Im Anhang in Tabelle 10-13 sind die Versuchsbedingungen der Reaktionen von BRANDT<sup>32</sup> sowie der in dieser Arbeit realisierten Versuche aufgeführt.

Die Reynolds-Zahl (Gleichung 2, Kapitel 4.4.2), welche zu den dimensionslosen Kennzahlen gehört, wird in der Strömungslehre verwendet und gibt Auskunft über das Verhältnis von Trägheits- und Zähigkeitskräften. Für den Schlaufenreaktor mit einer Länge von 1 m lag die Reynolds-Zahl für das Edukt HOSO mit einer dynamischen Viskosität von 40 mPa s bei 23250 und für das Produkt C-HOSO mit einer dynamischen Viskosität von 1000 mPa s bei 930. Bei einer Schlaufenlänge von 3.5 m lag die Reynolds-Zahl für HOSO bei 81375 und für C-HOSO bei 3255 (Tabelle 7-4). Bei Reynolds-Zahlen von über 10000 spricht man von turbulenten Strömungsverhältnissen, wie hier bei beiden Schlaufenlängen für HOSO. Der Bereich zwischen 2300 und 10000 markiert den Übergang zwischen laminaren und turbulenten Strömungsverhältnissen. In diesem Bereich liegt die Reynolds-Zahl für C-HOSO bei einer Schlaufenlänge von 3.5 m. Unter 2300 liegt laminares Strömungsverhalten vor, wie hier für das Verknüpfungsprodukt C-HOSO bei einer Schlaufenlänge von 1 m.

**Tabelle 7-4:** Reynolds-Zahlen mit unterschiedlicher Schlaufenlänge  $d$  und der dynamischen Viskosität  $\eta$  von Edukt HOSO und Produkt C-HOSO.

Schlaufenlänge $d$	Dynamische Viskosität $\eta$	Reynolds-Zahl
1 m	40 mPa s	23250
1 m	1000 mPa s	930
3.5 m	40 mPa s	81375
3.5 m	1000 mPa s	3255

Bei BRANDT<sup>32</sup> zeigte sich die Anfälligkeit der Anlage für Belagsbildung bis hin zur kompletten Verstopfung des Rohrsystems sowie der Zahnradpumpe. Die Belagsbildung entstand durch einen sprunghaften Anstieg der dynamischen Viskosität innerhalb weniger Minuten. Dabei erfolgte eine sehr schnelle und irreversible Kettenverlängerung, wobei wenige sehr lange Ketten entstehen. Als Gegenmaßnahme konnte reines HOSO in den Reaktor geleitet werden, um die dynamische Viskosität herabzusetzen. Eine Belagsbildung konnte jedoch nicht verhindert werden. Die Abbildung 7-9 zeigt, dass die Belagsbildung besonders in der Nähe der Zahnradpumpe und des Einlasses stark war.



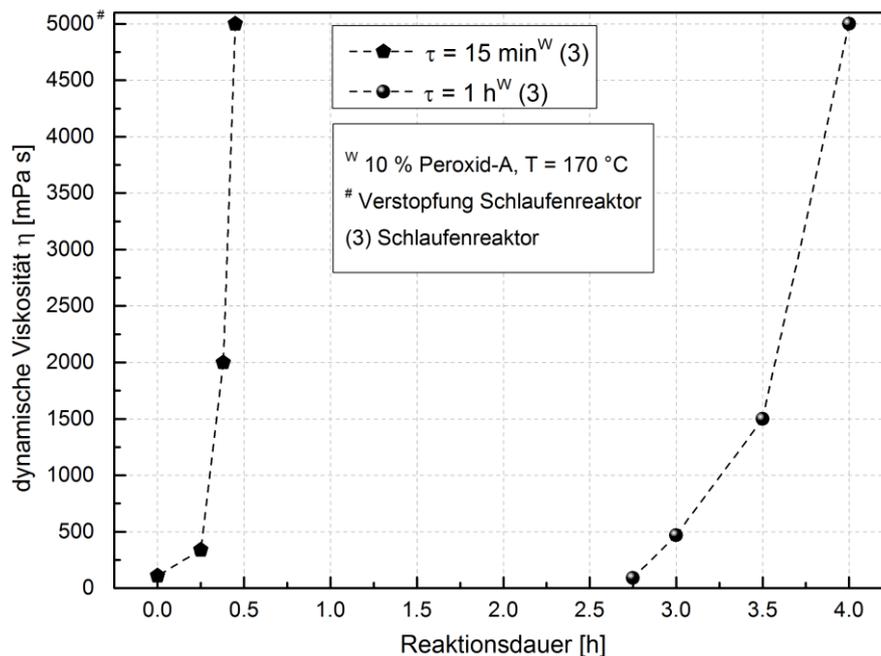
**links:**  
Edelstahlrohr neben  
Zahnradpumpe

**rechts:**  
Edelstahlrohr neben  
Einlass

**Abbildung 7-9:** Belagsbildung im kontinuierlichen Schlaufenreaktor (Edelstahlrohr, OD = 18 mm, ID = 15 mm) direkt neben der Zahnradpumpe vom MAAG PUMP SYSTEMS (links) und direkt neben dem Einlass in die Schlaufe (rechts).<sup>32</sup>

Die Abbildung 7-10 zeigt die sprunghafte Steigerung der dynamischen Viskosität bei einem Massenanteil von 10 % Peroxid-A und einer Reaktionstemperatur von

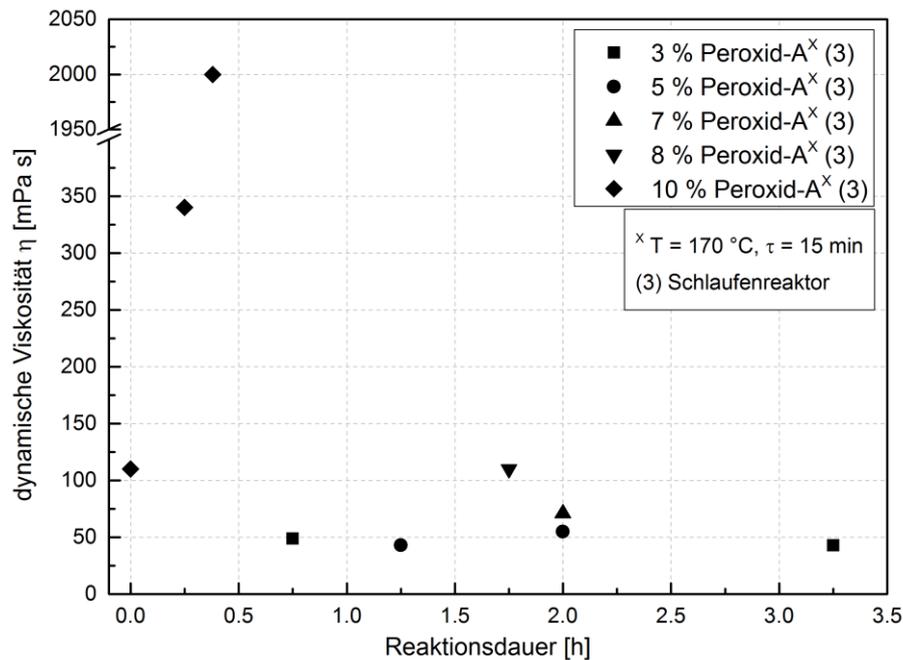
170 °C bei unterschiedlichen mittleren Verweilzeiten in den Versuchen von BRANDT im Schlaufenreaktor.<sup>32</sup> Bei einer mittleren Verweilzeit von 15 Minuten stieg die dynamische Viskosität nach 23 Minuten auf 2000 mPa s an. Nach Ablauf von zwei Verweilzeiten war die Belagsbildung so groß, dass der Schlaufenreaktor und die Zahradpumpe komplett verstopften. Diese komplette Verstopfung des Reaktors wird in Abbildung 7-10 mit dem imaginären Wert von 5000 mPa s beschrieben. Bei einer mittleren Verweilzeit von 60 Minuten erfolgte der sprunghafte Anstieg der dynamischen Viskosität nach 165 Minuten (knapp drei Verweilzeiten) und nach vier Stunden (vier Verweilzeiten) erfolgte die komplette Verstopfung des kontinuierlichen Schlaufenreaktors. Der Anstieg der dynamischen Viskosität erfolgte weniger steil, so dass der Wert nach drei Stunden bei 470 mPa s und nach 3.5 Stunden bei 1500 mPa s lag. Bei Erhöhung der dynamischen Viskosität im kontinuierlichen Schlaufenreaktor bei einer Initiatorkonzentration von 10 % beginnt im Verlauf der Reaktionsdauer die Belagsbildung. Diese kann sich bis hin kompletten Verstopfung des kontinuierlichen Schlaufenreaktors steigern.



**Abbildung 7-10:** Vergleich der dynamischen Viskosität  $\eta$  der Versuche K04a ( $\tau = 15$  min) und K03 ( $\tau = 1$  h) im kontinuierlichen Schlaufenreaktor ( $c_{\text{Peroxid-A}} = 10$  %,  $T = 170$  °C). Die dynamische Viskosität von 5000 mPa s symbolisiert die Verstopfung des Schlaufenreaktors. Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte mit dem ARG2 Rheometer der Firma TA INSTRUMENTS (CP, R = 30 mm,  $\beta = 2^\circ$ ,  $a = 54$   $\mu\text{m}$ ,  $T = 40$  °C). Auswertung nach Daten von BRANDT.<sup>32</sup>

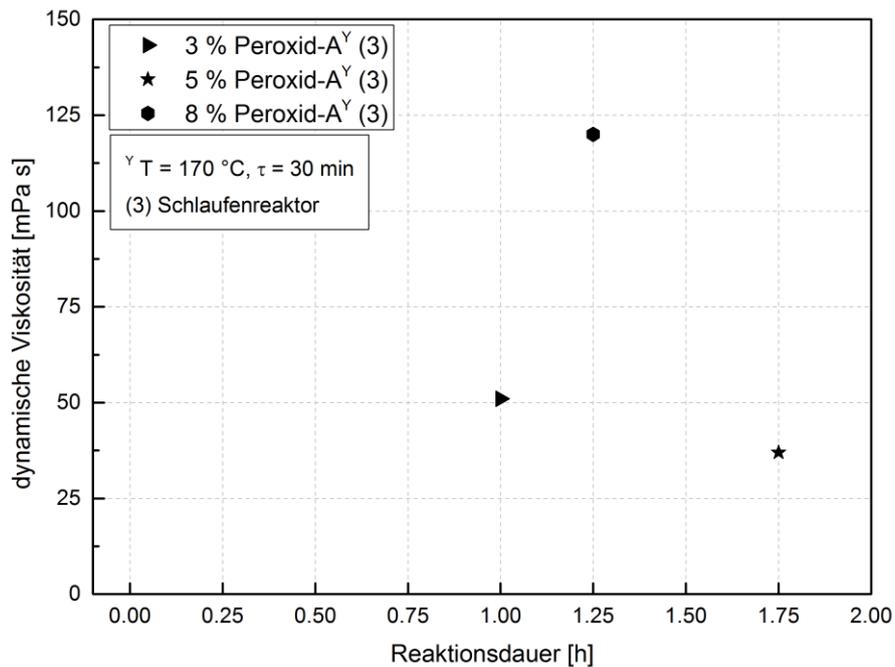
### 7.2.2 Rheologie der Verknüpfungsprodukte aus dem kontinuierlichen Schlaufenreaktor

Aufgrund der starken Belagsbildung bei der Reaktion des Monomers HOSO mit dem Initiator Peroxid-A wurden unterschiedlichen Mengen des Initiators eingesetzt. Die in Abbildung 7-11 gezeigten Versuche von BRANDT<sup>32</sup> wurden bei einer Reaktionstemperatur von 170 °C und einer mittleren Verweilzeit von 15 Minuten durchgeführt. Mit den Massenanteilen 3 %, 5 %, 7 % und 8 % Peroxid-A bezogen auf das Monomer HOSO konnten für die Produkte C-HOSO nur geringe Steigerungen der dynamischen Viskosität beobachtet werden. Bei 3 % Massenanteil Peroxid-A wurde nach einer Stunde lediglich eine dynamische Viskosität von 49 mPa s und nach 3.5 Stunden von 43 mPa s erhalten. Bei einem Massenanteil von 5 % Peroxid-A lag die dynamische Viskosität nach eineinhalb Stunden ebenfalls bei 43 mPa s. Nach 2.25 Stunden Reaktionsdauer lag die dynamische Viskosität bei einem Massenanteil von 7 % Peroxid-A bei 71 mPa s. Die Erhöhung der Initiatormenge auf einen Massenanteil von 8 % hatte nach zwei Stunden Reaktionszeit eine dynamische Viskosität von 110 mPa s zur Folge. Wurde jedoch ein Massenanteil von 10 % Peroxid-A, wie in den Reaktionen im Rührkessel eingesetzt, erfolgte ein sprunghafter Anstieg der dynamischen Viskosität bis hin zur kompletten Verstopfung des kontinuierlichen Schlaufenreaktors inklusive der Zahnradpumpe. Bereits zum Zeitpunkt Null, an dem der Schlaufenreaktor komplett mit einer Mischung aus dem Monomer HOSO und 10 % des Initiators Peroxid-A befüllt war, lag die dynamische Viskosität bei 110 mPa s. Nach nur 15 Minuten (eine Verweilzeit) lag der Wert bei 340 mPa s und nach 23 Minuten, also eine halbe Verweilzeit später, lag der Wert bei 2000 mPa s. Die Folge derartig hoher und vor allem schneller Anstiege der dynamischen Viskosität, war die starke Belagsbildung bis hin zur kompletten Verstopfung der gesamten Schlaufe, wie bereits in Abbildung 7-9 und 7-10 gezeigt. Die Tabelle 10-12 im Anhang fasst alle Daten zusammen.



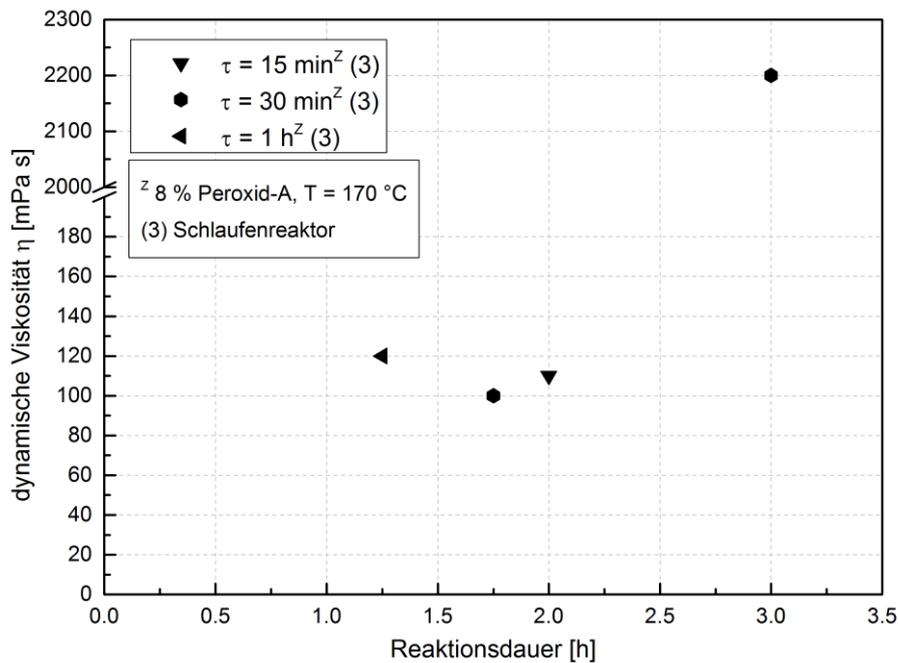
**Abbildung 7-11:** Vergleich der dynamischen Viskosität  $\eta$  für Versuche im Schlaufenreaktor bei 170°C und variierendem Massenanteil Peroxid-A bezogen auf HOSO (K04b = 3 %, K05a = 5 %, K07a = 7 %, K07b = 8 %, K04a = 10%). Die mittlere Verweilzeit  $\tau$  lag bei von 15 Minuten. Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte mit dem AR-G2 Rheometer der Firma TA INSTRUMENTS (CP, R = 30 mm,  $\beta = 2^\circ$ , a = 54  $\mu\text{m}$ , T = 40 °C). Daten von BRANDT.<sup>32</sup>

Bei Erhöhung der mittleren Verweilzeit von 15 Minuten auf 30 Minuten wurden drei unterschiedliche Massenanteile Peroxid-A untersucht, wie in Abbildung 7-12 gezeigt. Die Reaktionsdauer lag hierbei zwischen 60 Minuten und 105 Minuten. Bei einem Massenanteil Peroxid-A von 3 % bezogen auf das Monomer HOSO erreichte die dynamische Viskosität nach einer Stunde einen Wert von 51 mPa s. Bei 5 % Massenanteil Peroxid-A lag der Wert nach 105 Minuten bei 37 mPa s immer noch im Bereich der dynamischen Viskosität von HOSO.<sup>32</sup> Lag der Anteil von Peroxid-A bei 8 %, erhöhte sich die dynamische Viskosität nach 75 Minuten auf 100 mPa s.



**Abbildung 7-12:** Vergleich der dynamischen Viskosität  $\eta$  für Versuche im Schlaufenreaktor bei 170°C und variierendem Massenanteil Peroxid-A bezogen auf HOSO ( $K_{04c} = 3\%$ ,  $K_{05b^*} = 5\%$ ,  $K_{08a} = 8\%$ ). Die mittlere Verweilzeit  $\tau$  lag bei von 15 Minuten. Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte mit dem AR-G2 Rheometer der Firma TA INSTRUMENTS (CP, R = 30 mm,  $\beta = 2^\circ$ ,  $a = 54 \mu\text{m}$ , T = 40 °C). Daten von BRANDT.<sup>32</sup>

Bei einem Massenanteil Peroxid-A von 8 % bezogen auf das Monomer HOSO bei Reaktion im kontinuierlichen Schlaufenreaktor (Abbildung 7-13) liegen nach ein bis zwei Stunden Reaktionsdauer bei den drei Verweilzeiten von 15 Minuten, 30 Minuten und 60 Minuten die Werte für die dynamische Viskosität alle im gleichen Bereich. Bei 15 Minuten mittlerer Verweilzeit im kontinuierlichen Schlaufenreaktor lag der Wert nach zwei Stunden bei 110 mPa s.<sup>32</sup> Die mittlere Verweilzeit von 60 Minuten führte zu einem Wert von 120 mPa s nach 75 Minuten. Nach ebenfalls 75 Minuten Reaktionsdauer lag der Wert für eine mittlere Verweilzeit von 30 Minuten bei 100 mPa s, allerdings lag der Wert nach drei Stunden Reaktionszeit bei 2200 mPa s.



**Abbildung 7-13:** Vergleich der dynamischen Viskosität  $\eta$  für Versuche im Schlaufenreaktor bei 170°C und konstantem Massenanteil  $c_{\text{Peroxid-A}}$  von 8 %. Die mittlere Verweilzeit  $\tau$  lag bei 15 min (K07b\*), 30 min (K08a) und 1 h (K08b). Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte mit dem AR-G2 Rheometer der Firma TA INSTRUMENTS (CP, R = 30 mm,  $\beta = 2^\circ$ ,  $a = 54 \mu\text{m}$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$ ). Daten von BRANDT.<sup>32</sup>

Die peroxidisch-induzierte Verknüpfungsreaktion von HOSO mit Peroxid-A im kontinuierlichen Schlaufenreaktor reagierte sehr empfindlich auf unterschiedliche Einflüsse und bot keine idealen Reaktionsbedingungen zur kontinuierlichen Synthese von C-HOSO mit einer dynamischen Viskosität von über 1000 mPa s. Die Versuche im kontinuierlichen Schlaufenreaktor zeigten, dass bei kürzeren Verweilzeiten die dynamische Viskosität im Vergleich zu längeren schneller ansteigt. Insbesondere bei einem Massenanteil von Peroxid-A von 10 % bezogen auf HOSO konnte dies innerhalb von weniger als zwei Verweilzeiten zur kompletten Verstopfung des Schlaufenreaktors führen. Massenanteile von weniger als 8 % führten hingegen zu keiner bedeutenden Erhöhung der dynamischen Viskosität. Diese konnte maximal auf einen Wert von 71 mPa s erhöht werden, welcher jedoch nur um 30 mPa s höher als der des Monomers HOSO lag. Versuche bei einem Massenanteil von 8 % zeigten, dass die dynamische Viskosität bei Reaktionszeiten von ein bis zwei Stunden auf bis zu 120 mPa s gesteigert werden konnte. Allerdings konnte auch hier nicht der gewünschte Bereich von mehr als 1000 mPa s erhalten werden. Bereits in Kapitel 7.1.2 konnte gezeigt werden, dass Massenanteile des

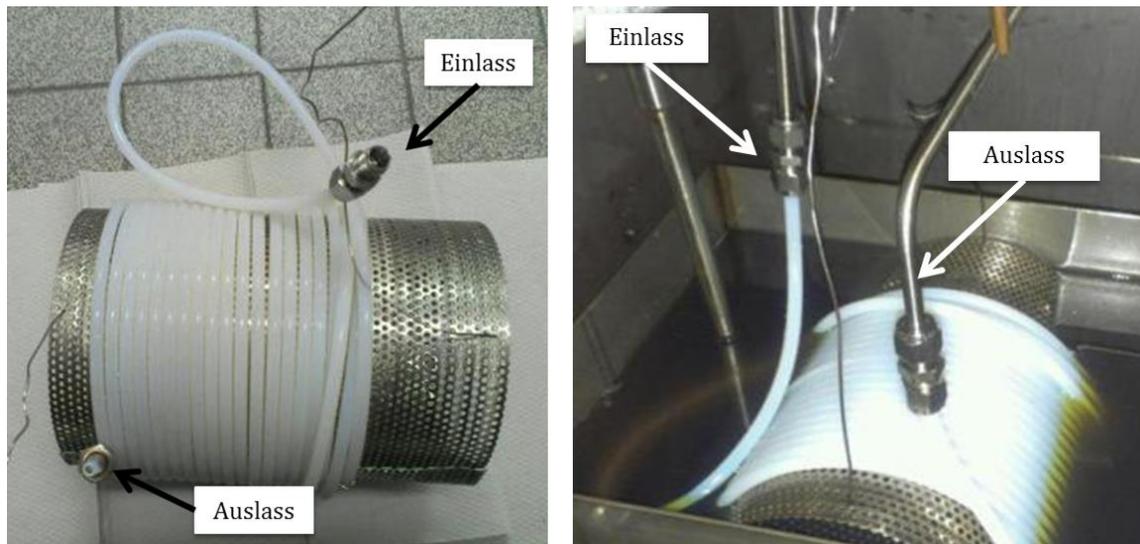
Initiators von unter 10 % nicht zu dynamischer Viskosität von über 1000 mPa s führen.

### **7.3 Verknüpfungsreaktionen im kontinuierlichen Rohrreaktor**

#### **7.3.1 Auswahl des geeigneten Rohrreaktors für die peroxidisch-induzierte Verknüpfungsreaktion**

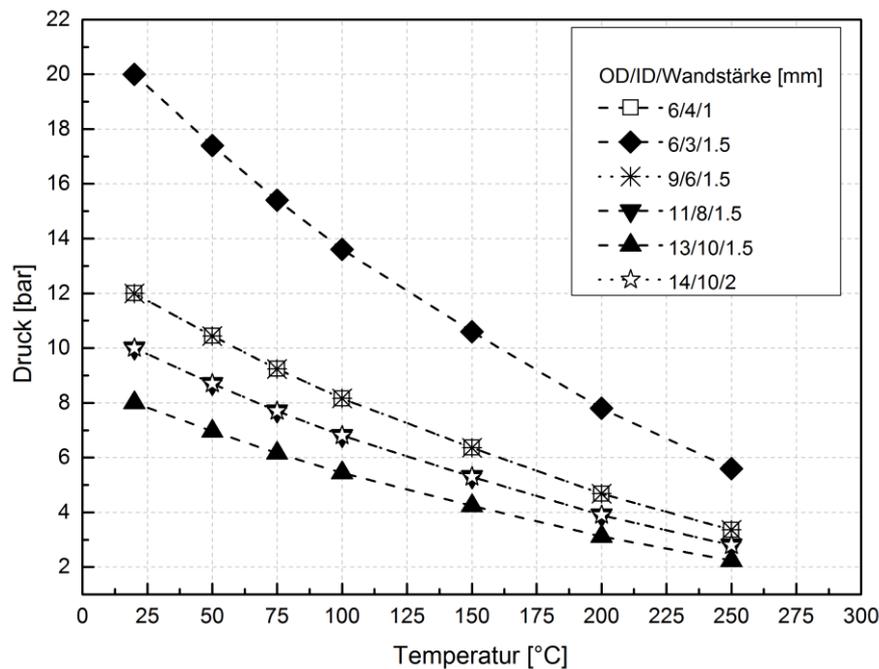
Bei dem in dieser Arbeit entwickelten kontinuierlichen Verfahren wurde ein Rohrreaktor verwendet, wobei auf den Einsatz der Zahnradpumpe verzichtet wurde. Der Reaktionsverlauf in einem Rohrreaktor weist Ähnlichkeiten zum Reaktionsverlauf in einem diskontinuierlichen, idealen Rührkessel auf. Der Edelstahlrohrreaktor wurde durch einen Polytetrafluorethylen-Rohrreaktor (PTFE) der Firma BOLA ersetzt, was die erneute starke Belagsbildung im Reaktor verhindern sollte. Reaktoren aus dem Material PTFE<sup>91</sup> zeichnen sich laut BOLA durch ihre antiadhäsive Oberfläche und ihre universelle chemische Beständigkeit aus.<sup>83</sup> Außerdem sind sie frei von extrahierbaren Stoffen und verfügen über sehr gute dielektrische Eigenschaften und gutes Gleitvermögen. Die Temperaturbeständigkeit liegt im Bereich von -200 °C und +260 °C. PTFE-Rohrreaktoren sind zudem flammhemmend nach UL94VO sowie strahlungs- und witterungsbeständig und physiologisch unbedenklich.<sup>83</sup>

In dieser Arbeit wurde ein PTFE-Rohrreaktor mit einer Länge  $L$  von 10 m bei einem Außendurchmesser OD von 6 mm und einem Innendurchmesser ID von 3 mm, was einem Reaktorvolumen von ca. 70 mL entsprach. Der Rohrreaktor wurde helikal um ein Drahtgerüst mit einem Durchmesser von 13 cm gewickelt (siehe Abbildung 7-14). Neben dem Einsparen von Platz konnte durch die Geometrie der Wicklung des Schlauches auch eine bessere Vermischung des Reaktionsgemisches aus HOSO und Peroxid-A durch die Entstehung von Dean-Wirbeln erreicht werden. Die Temperierung erfolgte über eine Edelstahlwanne mit dem Wärmeträgeröl Marlotherm SH, welches mit einem 3 kW-Thermostaten erhitzt wurde. Die Edelstahlwanne konnte kurzfristig mit Hilfe einer Hebebühne abgesenkt werden. Bei diesem kontinuierlichen Reaktionsverfahren ist die Wärmeaustauschfläche im Vergleich zu Reaktionen im Rührkesselreaktor größer. Je höher die dynamische Viskosität der Verknüpfungsprodukte, desto mehr wirkt sich dieser Vorteil aus. Außerdem sind hohe Reaktionstemperaturen von Vorteil, da die dynamische Viskosität der Reaktionsmasse bei steigender Temperatur sinkt.



**Abbildung 7-14:** Helikaler ( $D = 13$  cm) PTFE-Rohrreaktor ( $OD = 6$  mm,  $ID = 3$  mm). Links im Bild vor dem Einbau in den kontinuierlichen Reaktor und rechts im Bild nach dem Einbau in der Edelstahlwanne mit Wärmeträgeröl.

Der Druck im PTFE-Rohrreaktor konnte mittels eines Druckhalteventils geregelt werden. Hierbei ist der jeweilige Platzdruck des PTFE-Rohres bei unterschiedlichen Temperaturen zu beachten. Laut BOLA sollte der maximale Arbeitsdruck auf 25 % des kurzfristigen Berstdrucks begrenzt werden. Für Temperaturen über  $20$  °C sind sogenannte Abminderungsfaktoren zu beachten.<sup>83</sup> Da die Edelstahlrohre der Zu- und Ableitung einen OD von 6 mm ( $ID = 4$  mm) aufwiesen, wurde ein PTFE-Rohrreaktor mit gleichem OD gewählt. Allerdings wurde ein ID von 3 mm gewählt, da der maximale Arbeitsdruck dieses PTFE-Rohrreaktors deutlich über dem mit einem ID von 4 mm liegt. Bei einer Temperatur von  $150$  °C liegt der maximale Arbeitsdruck für den PTFE-Rohrreaktor A ( $OD = 6$  mm,  $ID = 4$  mm) bei 6.36 bar und für den PTFE-Rohrreaktor B ( $OD = 6$  mm,  $ID = 3$  mm) bei 10.6 bar (siehe Abbildung 7-15). Aus sicherheitstechnischen Überlegungen wurde der PTFE-Rohrreaktor B mit deutlich höherem Platzdruck verwendet. In der praktischen Umsetzung wurde ein Arbeitsdruck von 3 bar und 5 bar eingestellt.



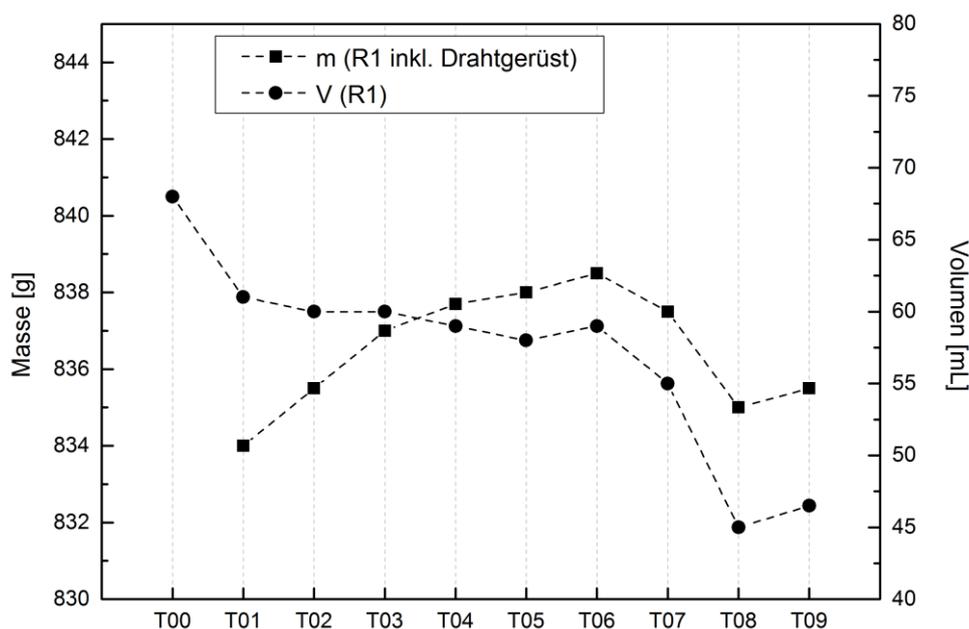
**Abbildung 7-15:** Maximaler Arbeitsdruck von verschiedenen PTFE-Rohrreaktoren mit unterschiedlichen Abmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur.<sup>83</sup> Der PTFE-Rohrreaktor mit den Maßen OD = 6, ID = 3 und einer Wandstärke von 1.5 wurde für die folgenden Versuche verwendet.

Der minimale Biegeradius bei Raumtemperatur der PTFE-Rohrreaktoren A und B wurde ebenfalls bestimmt. Generell liegt der Biegeradius umso niedriger, je größer die Wandstärke des PTFE-Rohrreaktors. Als Faustformel (Gleichung 12) zur Berechnung des minimalen Biegeradius, wird das Quadrat des Außendurchmessers OD durch die Wandstärke geteilt.<sup>83</sup> Der minimale Biegeradius für den Reaktor A (OD = 6 mm, ID = 4 mm) bei 9 cm und für den Reaktor B (OD = 6 mm, ID = 3 mm) bei 12 cm. Für die helikale Wicklung wurde der PTFE-Rohrreaktor B um ein Drahtgerüst mit einem Durchmesser von 13 cm gewickelt. Der minimale Biegeradius wurde somit nicht unterschritten.

$$\text{Min. Biegeradius} = \text{OD}^2 / \text{Wandstärke}$$

Gleichung 12

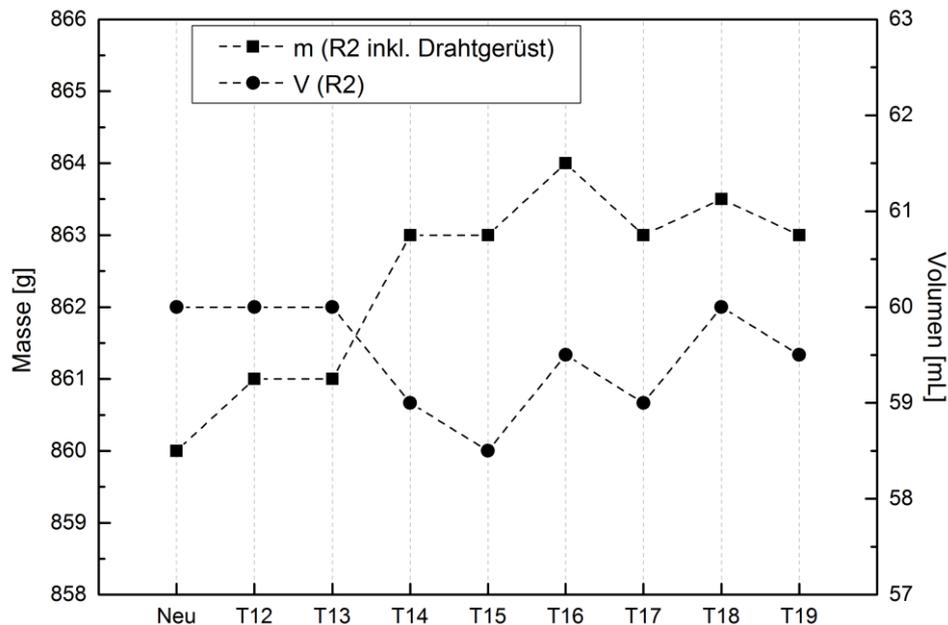
Zur Überwachung der Verknüpfungsreaktionen und um die Belagsbildung im PTFE-Rohrreaktor verfolgen zu können, wurden nach jedem Versuch das Volumen  $V$  und das Gewicht  $m$  des Rohrreaktors bestimmt. Für den PTFE-Rohrreaktor 1 (R1) lag das Gewicht inklusive des Drahtgerüsts zwischen 834 g und 838.5 g. Die Differenz von 4.5 g entsprach einer Schwankung von nur 0.5 %. Das Volumen von R1 sank von 68 mL auf 45 mL um insgesamt 23 mL, was einer prozentualen Verringerung des Volumens um 34 % entsprach (Abbildung 7-16). Die Versuchsbedingungen für R1 sind in Tabelle 10-14 zusammengefasst.



**Abbildung 7-16:** Verlauf von Gewicht (inklusive Metallgerüst) und Volumen des PTFE-Rohrreaktors 1 (R1) in der Übersicht zu den mit ihm durchgeführten Versuchen (T01, T02, T03, T04, T05, T06, T07, T08 und T09).

Für R2 lagen die gemessenen Gewichtsschwankungen im ähnlichen Bereich wie die Werte von R1 (Abbildung 7-17). Das Gewicht inklusive Drahtgerüst von R2 stieg zunächst von 860 g auf 864 g und sank schließlich wieder auf 863 g. Die Gewichtsschwankung lag wie schon für R1 bei 0.5 %. Das Volumen von R2 sank zwar ebenfalls, allerdings nur um 1.5 mL von 60 mL auf 58.5 mL. Das Schlauchvolumen sank um 2.5 %. Die Veränderung des Schlauchvolumens war für R2 daher wesentlich geringer als für R1. Dort sank das Volumen wesentlich deutlicher um 34 %. Die Versuchsbedingungen für R2 sind in Tabelle 10-15 zusammengefasst.

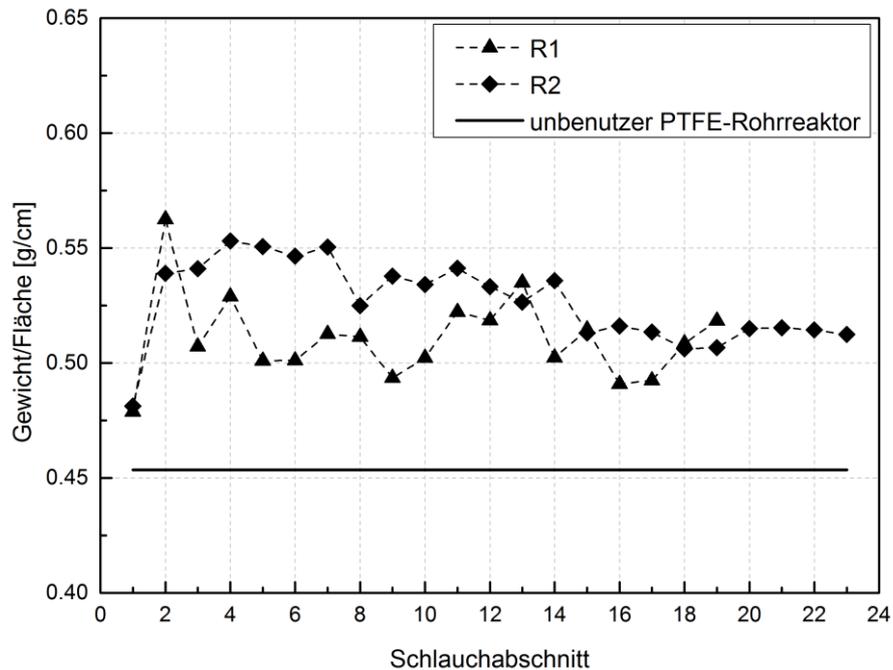
Des Weiteren wurde bei einigen Versuchen parallel ein Vergleichsversuch im Rührkesselreaktor durchgeführt, um die Qualität des Monomers HOSO und des Initiators Peroxid-A überwachen zu können. Es konnte überprüft werden, welche dynamische Viskosität parallel mit den gleichen Edukten im Rührkesselreaktor erzeugt werden konnte. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 10-16 im Anhang zu finden.



**Abbildung 7-17:** Verlauf von Gewicht und Volumen von R2 in der Übersicht zu den mit ihm durchgeführten Versuchen (T12, T13, T14, T15, T16, T17, T18 und T19).

Nach mehreren Versuchen im Rohrreaktor kam es zur Verstopfung des Rohres. Bei Versuchen mit R1 platzte der PTFE-Rohrreaktor nach neun Versuchen und bei Versuchen in R2 nach acht Versuchen. Im Anschluss wurden beide PTFE-Rohrreaktoren näher untersucht. Hierzu wurden die Rohrreaktoren jeweils in ungefähr gleichlange Teile zerlegt. Diese Teile wurden dann ausgewogen und aus den erhaltenen Daten das Gewicht pro Zentimeter bestimmt. Im Vergleich dazu wurde mit einem unbenutzten PTFE-Rohrreaktor gleicher Maße (OD = 6 cm, ID = 3 cm) analog verfahren. Wie in Abbildung 7-18 zu erkennen, lag das Gewicht pro Zentimeter von einem unbenutzten Rohrreaktor um ca. 0.1 g pro Zentimeter geringer als der maximale Wert für die beiden verwendeten Reaktoren R1 und R2. Direkt hinter der geplatzten Stelle wies der Rohrreaktor sein Gewichtsmaximum

auf. Anschließend sanken die Werte wieder etwas, da dort die Belagsbildung wieder etwas geringer wurde.



**Abbildung 7-18:** Nach dem Platzen zerlegte PTFE-Rohrreaktoren 1 und 2 und deren ermitteltes Gewicht pro Zentimeter in den genannten Abschnitten im Vergleich zu einem gleichen unbenutzten PTFE-Rohrreaktor.

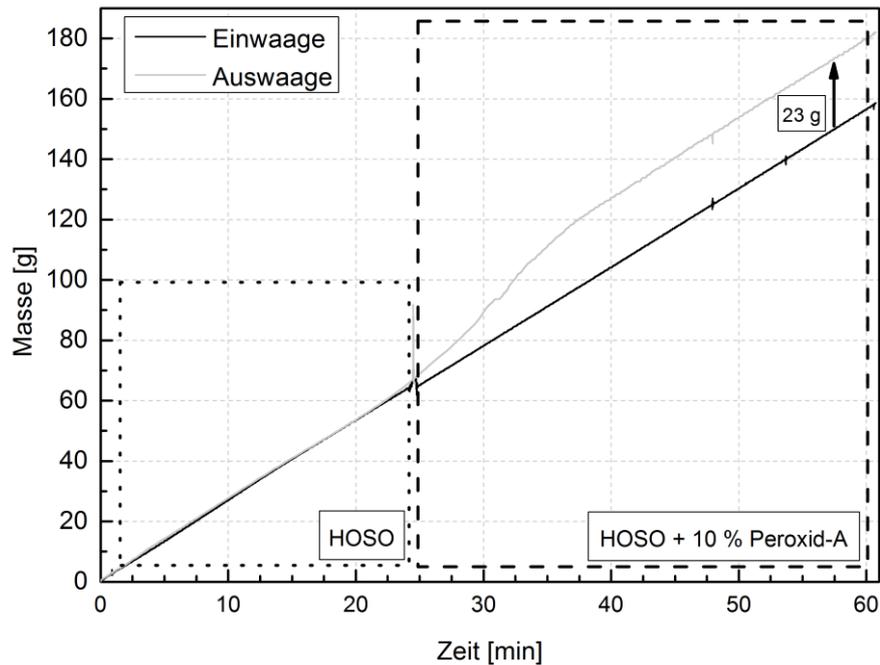
Das höhere Gewicht der verwendeten Reaktoren R1 und R2 entstand wahrscheinlich durch Wandfouling, welches augenscheinlich sichtbar war. Direkt hinter der geplatzen Stelle waren beide PTFE-Rohrreaktoren verstopft, so dass die nachgepumpte Reaktionsmischung wahrscheinlich zu einem erhöhten Druck geführt hat und den Rohrreaktor schlussendlich zum Platzen gebracht hat. Im hinteren Teil von R1 und R2 waren lediglich Wandbeläge zu finden. Diese kann man auch aus dem Gewichtsverlauf pro Zentimeter herauslesen.

### 7.3.2 Überwachung der Massenbilanz während der Verknüpfungsreaktion im kontinuierlichen Rohrreaktor

Die Einhaltung der Massenbilanz wurde mit Hilfe von Waagen untersucht. Es sollte beobachtet werden, ob die gleiche Masse Edukt, bestehend aus HOSO und Per-

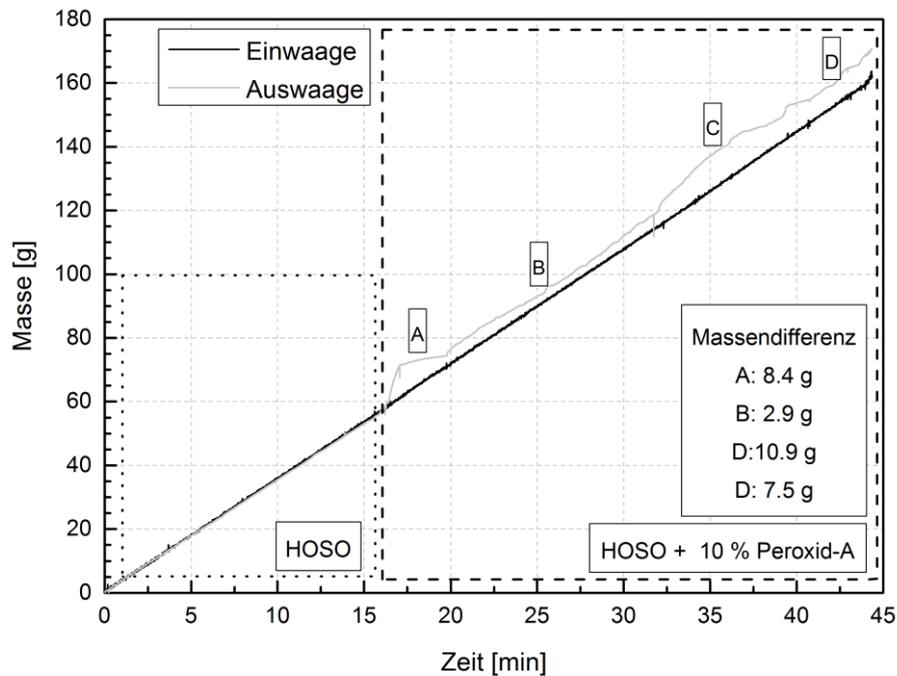
oxid-A, in den Rohrreaktor eingebracht wurde wie Verknüpfungsprodukt C-HOSO ausgetragen wurde. Auf diesem Weg sollten mögliche Undichtigkeiten des Rohrreaktors sofort bemerkt werden, da in diesem Fall deutlich weniger C-HOSO aus dem Rohrreaktor ausgetragen als HOSO in den Reaktor eingebracht würde.

Die Abbildung 7-19 zeigt beispielhaft den Verlauf der Ein- und Auswaage von Versuch T12 (R2, HOSO, 10 % Peroxid-A,  $T = 160\text{ °C}$ ,  $p = 3\text{ bar}$ ,  $\tau = 20\text{ min}$ ). R2 wurde zunächst mit reinem HOSO gefüllt und die frisch miteinander vermengte Mischung aus HOSO und 10 % Peroxid-A erst nach Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur bei 0 Minuten in den PTFE-Rohrreaktor gepumpt. Die Ein- und Auswaage verliefen zunächst eine Verweilzeit (20 Minuten) parallel. Allerdings wurde im Verlauf der zweiten Verweilzeit zwischen 25 und 35 Minuten mehr C-HOSO aus dem Rohrreaktor ausgetragen als Edukt eingetragen. Die maximale Massendifferenz betrug 23 g. Dies lässt sich durch die flüchtigen Neben- und Zerfallsprodukte des Initiators Peroxid-A, wie Methan, Ethan, Aceton oder tert. Butanol, erklären, welche beim Initiatorzerfall entstehen. Durch die Gasentwicklung im Rohrreaktor wurde mehr C-HOSO aus dem Reaktor ausgetragen als Edukt eingetragen. Da nur ein relativ geringer Druck  $p$  von 3 bar angelegt wurde, konnte mehr Verknüpfungsprodukt aus dem Rohrreaktor ausgetragen werden als Edukt nachgeliefert werden.



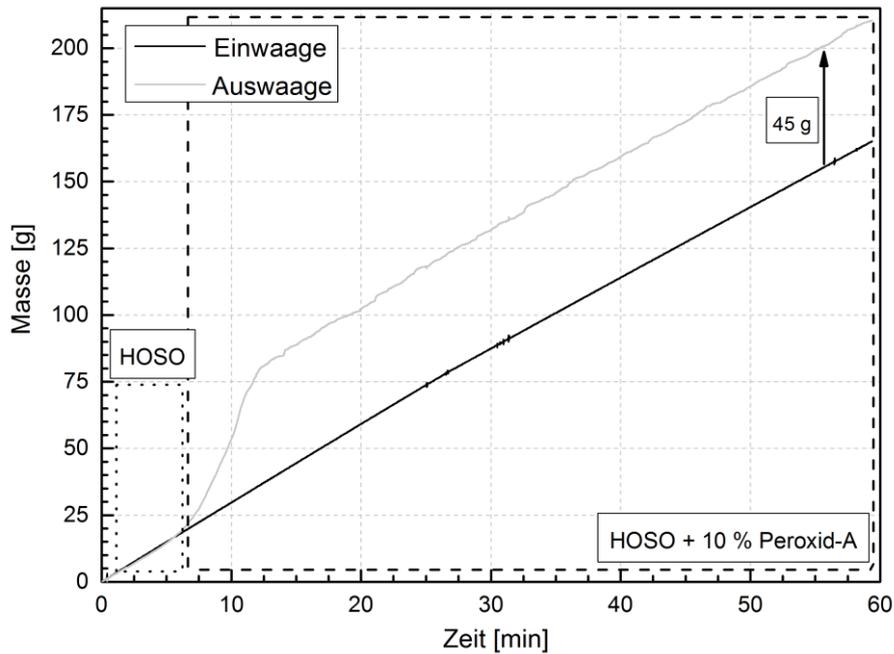
**Abbildung 7-19:** Verlauf der Ein- und Auswaage von Versuch T12 (R2, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ,  $T = 160\text{ °C}$ ,  $p = 3\text{ bar}$ ,  $t = 0.6\text{ h}$ ,  $\tau = 20\text{ min}$ ). Zum Zeitpunkt  $t = 0$  Minuten wurde HOSO mit einem Massenanteil Peroxid-A von 10 % in R2 gepumpt. Ab 25 Minuten begann die Massendifferenz zu steigen bis sie bei 23 g lag.

Durch höhere Drücke konnte die Differenz in der Massenbilanz verringert werden, was Abbildung 7-20 zeigt. Die maximale Massendifferenz lag in Versuch T18 (R2, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ,  $T = 160\text{ °C}$ ,  $p = 5\text{ bar}$ ,  $t = 0.6\text{ h}$ ,  $\tau = 20\text{ min}$ ) bei einem Druck von 5 bar bei 10.9 g (Abschnitt C). In Abschnitt A lag die Differenz bei 8.4 g, in Abschnitt B bei 2.9 g und in Abschnitt D bei 7.5 g. Diese Schwankungen können zum einen durch die pulsierend fördernde PROMINENT-Pumpe entstanden sein. Aber auch die entstehenden flüchtigen Nebenprodukte im Reaktor können dafür verantwortlich sein. Allerdings konnte die maximale Massendifferenz durch Erhöhung des Drucks verringert werden.



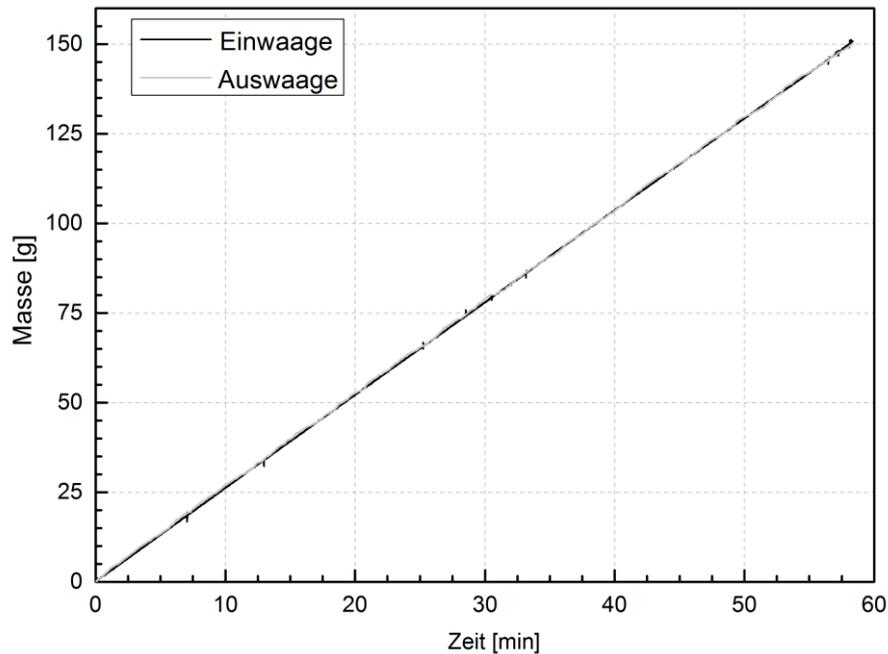
**Abbildung 7-20:** Verlauf der Ein- und Auswaage von Versuch T18 (R2, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ,  $T = 160\text{ °C}$ ,  $p = 5\text{ bar}$ ,  $t = 0.6\text{ h}$ ,  $\tau = 20\text{ min}$ ). Zum Zeitpunkt  $t = 0$  Minuten wurde HOSO mit einem Massenanteil Peroxid-A von  $10\%$  in R2 gepumpt. Die Massendifferenz lag bei maximal  $12\text{ g}$ .

Die Abbildungen 7-21 zeigt den Verlauf der Ein- und Auswaage von Versuch T15 (R2, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ,  $T = 160\text{ °C}$ ,  $p = 3\text{ bar}$ ,  $\tau = 20\text{ min}$ ). Die Verknüpfungsprodukte wurden jeweils in Chargen unterteilt wobei drei Verweilzeiten  $\tau$  einer Charge entsprachen. Zu Beginn der Reaktion (1. Charge) erfolgte der Kurvenverlauf analog zu T12. Die Massendifferenz beträgt in diesem Fall  $45\text{ g}$  und erfolgte innerhalb von ungefähr  $8\text{ Minuten}$ . Allerdings war R2 zum Zeitpunkt  $0\text{ Minuten}$  in diesem Fall bereits vollständig mit der Mischung aus HOSO und  $10\%$  Peroxid-A befüllt. Die Massendifferenz war in diesem Fall zwar konstant, aber deutlich höher als in Versuch T18. Dies lag wahrscheinlich am niedrigeren Druck, der hier bei nur  $3\text{ bar}$  lag.



**Abbildung 7-21:** Verlauf der Ein- und Auswaage der 1. Charge von Versuch T15 (R2, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ,  $T = 160\text{ °C}$ ,  $p = 3\text{ bar}$ ,  $t = 1\text{ h}$ ,  $\tau = 20\text{ min}$ ). Zum Zeitpunkt  $t = 0\text{ min}$  war R2 mit HOSO mit einem Massenanteil Peroxid-A von 10 % gefüllt. Die maximale Massendifferenz lag bei 45 g.

Im Anschluss an eine abgeschlossene Charge, also nach drei mittleren Verweilzeiten, wurden die Waagen von HOSO und C-HOSO erneut auf ein neues Auffanggefäß tariert. Im weiteren Verlauf der Reaktionen verliefen die Kurven von Ein- und Auswaage für die folgenden Chargen parallel, wie beispielhaft in Abbildung 7-22 für den Versuch T15 (R2, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ,  $T = 160\text{ °C}$ ,  $p = 3\text{ bar}$ ,  $\tau = 20\text{ min}$ ) 2. Charge gezeigt ist.



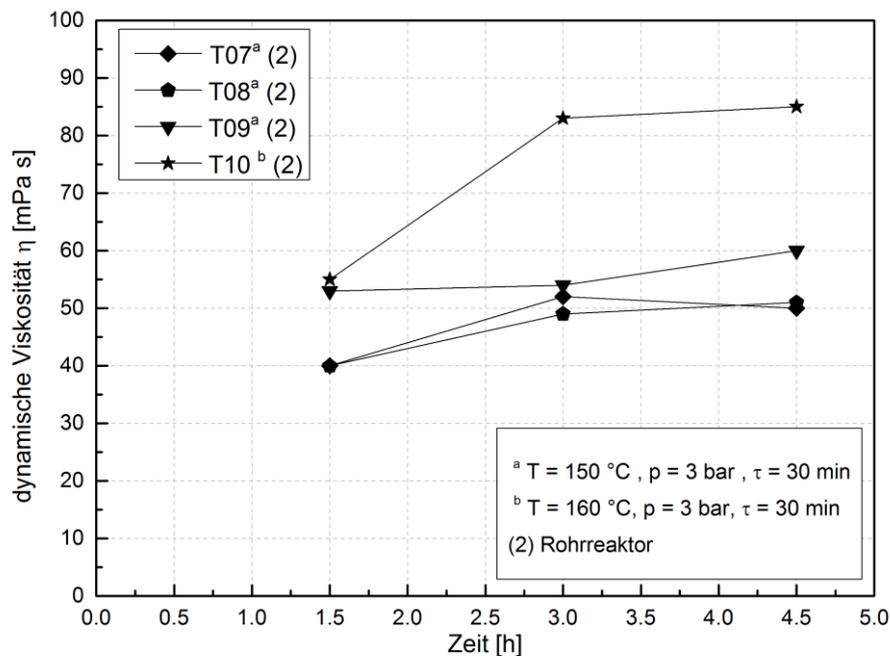
**Abbildung 7-22:** Beispielhafter Verlauf der Ein- und Auswaage der 2. Charge von Versuch T15 (R2, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ,  $T = 160\text{ °C}$ ,  $p = 3\text{ bar}$ ,  $t = 1\text{ h}$ ,  $\tau = 20\text{ min}$ ). Der Kurvenverlauf der Einwaage und Auswaage erfolgte parallel. Analoge Verläufe waren für weitere Chargen und Versuche zu beobachten.

### 7.3.3 Rheologie der Verknüpfungsprodukte aus dem kontinuierlichen Rohrreaktor

Die Verknüpfungsprodukte C-HOSO aus dem kontinuierlichen PTFE-Rohrreaktor wurden ebenfalls rheologisch mit der Kegel-Platte-Geometrie (CP) im AR-G2 Rheometer ( $R = 30\text{ mm}$ ,  $\beta = 2^\circ$ ,  $a = 54\text{ }\mu\text{m}$ ,  $T = 40\text{ °C}$ ) untersucht. Sie wiesen eine deutlich geringere dynamische Viskosität als  $1000\text{ mPa s}$  auf, welche im diskontinuierlichen Verfahren erreicht werden konnten. Durch einen zweiten, nachgeschalteten Reaktionsschritt im Rührkesselreaktor konnten die Reaktionszeit und die dynamische Viskosität erhöht werden und somit die recht kurze mittlere Verweilzeit aus dem Rohrreaktor erhöht werden. Allerdings kann man durch den nachgeschalteten Reaktionsschritt nicht mehr von einer kontinuierlichen Reaktionsführung sprechen.

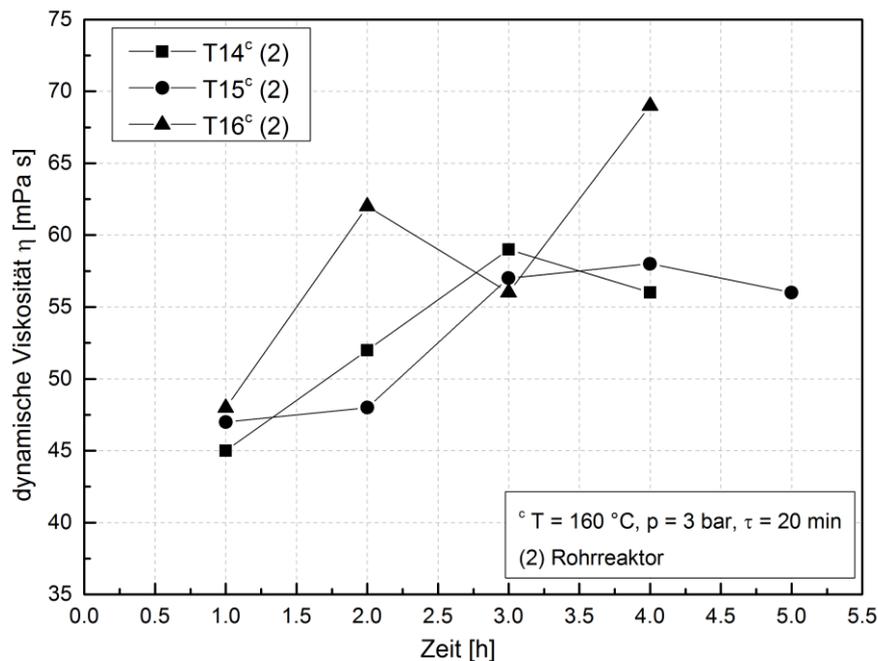
Zunächst wurden C-HOSO direkt aus dem PTFE-Rohrreaktor untersucht. In Abbildung 7-23 sind Reaktionen T07, T08, T09 (R1, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ,  $T = 150$

°C,  $p = 3 \text{ bar}$ ,  $t = 1.5 \text{ h}$ ,  $\tau = 30 \text{ min}$ ) und T10 (R1, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10 \%$ ,  $T = 160 \text{ °C}$ ,  $p = 3 \text{ bar}$ ,  $t = 1.5 \text{ h}$ ,  $\tau = 30 \text{ min}$ ) aus R1 gezeigt. Bei den Versuchen T07, T08 und T09 entsprachen jeweils drei mittlere Verweilzeiten  $\tau$  zu je 30 Minuten einer Charge. Nach einer Versuchsdauer von 1.5 Stunden, also drei mittleren Verweilzeiten, wiesen alle vier Versuche jeweils die niedrigste dynamische Viskosität auf, was in Abbildung 7-22 zu erkennen ist. Alle Werte lagen sehr eng beieinander mit  $40 \text{ mPa s}$  (T07),  $40 \text{ mPa s}$  (T08),  $53 \text{ mPa s}$  (T09) und  $55 \text{ mPa s}$  (T10). Im Vergleich zu HOSO erhöhte sich die dynamische Viskosität für T07 und T08 gar nicht. Auch für die Versuche T09 und T10 erhöhte sich die dynamische Viskosität nur um  $13 \text{ mPa s}$  bzw.  $15 \text{ mPa s}$ . Mit fortlaufender Reaktionszeit erhöhten sich die Werte, wobei die höhere Reaktionstemperatur von T10 auch zu einer höheren dynamischen Viskosität der Produkte führte. Diese lag nach 4.5 Stunden bei  $50 \text{ mPa s}$  (T07),  $51 \text{ mPa s}$  (T08),  $60 \text{ mPa s}$  (T09) und  $85 \text{ mPa s}$  (T10). Die dynamische Viskosität von T10 lag mit  $85 \text{ mPa s}$  deutlich von  $1000 \text{ mPa s}$  entfernt. Die genauen Versuchsbedingungen sind in Tabelle 10-13 im Anhang zusammengefasst.



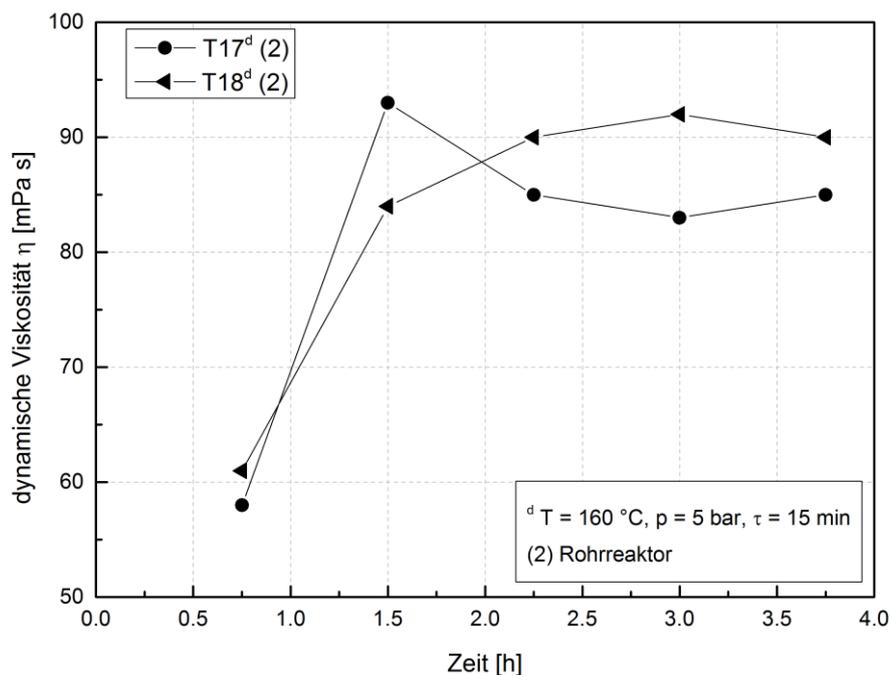
**Abbildung 7-23:** Dynamische Viskosität  $\eta$  der Versuche T07, T08 und T09 (R1, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10 \%$ ,  $T = 150 \text{ °C}$ ,  $p = 3 \text{ bar}$ ,  $t = 1.5 \text{ h}$ ,  $\tau = 30 \text{ min}$ ) sowie T10 (R1, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10 \%$ ,  $T = 160 \text{ °C}$ ,  $p = 3 \text{ bar}$ ,  $t = 1.5 \text{ h}$ ,  $\tau = 30 \text{ min}$ ) im PTFE-Rohrreaktor. Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte mit dem AR-G2 Rheometer der Firma TA INSTRUMENTS (CP,  $R = 30 \text{ mm}$ ,  $\beta = 2^\circ$ ,  $a = 54 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $T = 40 \text{ °C}$ ).

Die Versuche T14, T15 und T16 (R2, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10 \%$ ,  $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 3 \text{ bar}$ ,  $t = 1 \text{ h}$ ,  $\tau = 20 \text{ min}$ ) wurden in R2 durchgeführt und die dynamische Viskosität der Verknüpfungsprodukte in Abbildung 7-24 sowie Tabelle 10-14 (siehe Anhang) zusammengefasst. Für diese Versuche entsprach eine Charge jeweils drei mittlere Verweilzeiten  $\tau$  von je 20 min. Nach einer Stunde Reaktionsdauer, was einer Charge mit drei Verweilzeiten entsprach, wiesen die Produkte die niedrigste dynamische Viskosität auf. Die Werte aller drei Versuchsreihen lagen sehr eng beieinander mit  $45 \text{ mPa s}$  (T14),  $47 \text{ mPa s}$  (T15) und  $48 \text{ mPa s}$  (T16). Auch für diese drei Versuche erhöhte sich die dynamische Viskosität im Vergleich zu HOSO nur um  $5 \text{ mPa s}$  bis  $8 \text{ mPa s}$ . Nach insgesamt 12 Verweilzeiten zu jeweils 20 Minuten ( $t = 4 \text{ h}$ ) lagen die Werte bei  $56 \text{ mPa s}$  (T14),  $58 \text{ mPa s}$  (T15) und  $69 \text{ mPa s}$  (T16). Auch in diesen Versuchen konnten keine Werte von über  $1000 \text{ mPa s}$  erreicht werden. Es ist jedoch zu beobachten, dass die dynamische Viskosität für alle Verknüpfungsprodukte aus dem Rohrreaktor in gleicher Größenordnung lag.



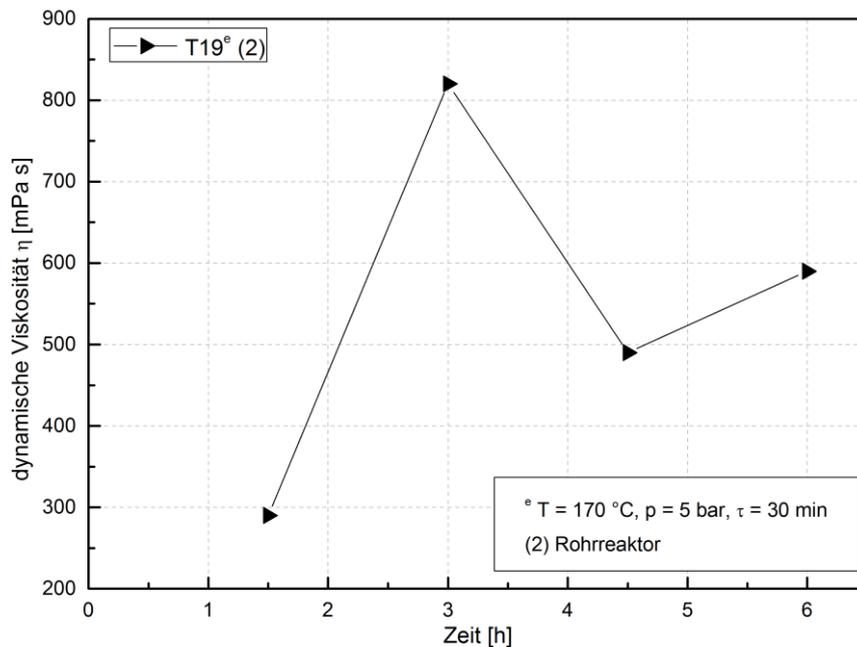
**Abbildung 7-24:** Dynamische Viskosität  $\eta$  der drei Versuche T14, T15 und T16 (R2, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10 \%$ ,  $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 3 \text{ bar}$ ,  $t = 1 \text{ h}$ ,  $\tau = 20 \text{ min}$ ) im PTFE-Rohrreaktor. Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte mit dem AR-G2 Rheometer der Firma TA INSTRUMENTS (CP,  $R = 30 \text{ mm}$ ,  $\beta = 2^\circ$ ,  $a = 54 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Für die Versuche T17 und T18 (R2, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ,  $T = 160\text{ °C}$ ,  $p = 5\text{ bar}$ ,  $t = 0.75\text{ h}$ ,  $\tau = 15\text{ min}$ ) wurde der Druck von 3 bar auf 5 bar erhöht. Die mittlere Verweilzeit  $\tau$  lag bei 15 Minuten, wobei jeweils drei Verweilzeiten zu einer Charge zusammengefasst wurden. Die Werte der dynamischen Viskosität dieser Verknüpfungsprodukte lagen etwas höher als für die Versuche mit höherer mittlerer Verweilzeit und geringerem Druck. Nach drei Verweilzeiten ( $t = 0.75\text{ h}$ ) lag die dynamische Viskosität bei 58 mPa s (T17) und 61 mPa s (T18), was im Vergleich zu den anderen Versuchen bei gleicher Reaktionstemperatur (T10, T14, T15, T16) bis zu 16 mPa s höher lag. Nach insgesamt 15 Verweilzeiten ( $t = 3.75\text{ h}$ ) erhöhten sich die Werte auf 85 mPa s (T17) und 90 mPa s (T18). In der zweiten Charge wurde bei Versuch T17 mit 93 mPa s der höchste Wert erzielt. Trotz der im Vergleich zu den anderen Versuchen höheren erzielten Werte für die dynamische Viskosität, konnten keine 1000 mPa s erreicht werden. In Abbildung 7-25 und im Anhang 10-15 sind die entsprechenden Werte zusammen gefasst.



**Abbildung 7-25:** Dynamische Viskosität  $\eta$  der Versuche T17 und T18 (R2, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ,  $T = 160\text{ °C}$ ,  $p = 5\text{ bar}$ ,  $t = 0.75\text{ h}$ ,  $\tau = 15\text{ min}$ ) im PTFE-Rohrreaktor. Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte mit dem AR-G2 Rheometer der Firma TA INSTRUMENTS (CP,  $R = 30\text{ mm}$ ,  $\beta = 2^\circ$ ,  $a = 54\text{ }\mu\text{m}$ ,  $T = 40\text{ °C}$ ).

Die Abbildung 7-26 und Tabelle 10-14 zeigen die Ergebnisse von Versuch T19 (R2, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10 \%$ ,  $T = 170 \text{ °C}$ ,  $p = 5 \text{ bar}$ ,  $t = 1.5 \text{ h}$ ,  $\tau = 30 \text{ min}$ ). Bei diesem Versuch wurde im Vergleich zu T17 und T18 die mittlere Verweilzeit von 15 Minuten auf 30 Minuten sowie die Reaktionstemperatur von  $160 \text{ °C}$  auf  $170 \text{ °C}$  erhöht. Bei diesem Versuch konnten deutlich höhere Werte für die dynamische Viskosität von C-HOSO erreicht werden. Diese lag nach drei Verweilzeiten ( $t = 1.5 \text{ h}$ ) bei  $288 \text{ mPa s}$ , nach sechs Verweilzeiten ( $t = 3 \text{ h}$ ) bei  $822 \text{ mPa s}$ , nach neun Verweilzeiten ( $t = 4,5 \text{ h}$ ) bei  $487 \text{ mPa s}$  und nach zwölf Verweilzeiten ( $t = 6 \text{ h}$ ) bei  $586 \text{ mPa s}$ . Der höchste Wert konnte wie in T17 in der 2. Charge erhalten werden. R2 platzte zu Beginn der 13. Verweilzeit. Die dynamische Viskosität im PTFE-Rohrreaktor waren entweder zu hoch oder die Reaktionsbedingungen zu extrem. Der Platzdruck des verwendeten PTFE-Rohrreaktors (Abbildung 7-14) lag bei  $170 \text{ °C}$  bei über  $8 \text{ bar}$ . Allerdings waren in R2 zuvor sieben Versuchen durchgeführt worden, wobei Wandbeläge entstanden sein könnten. Die Gewichtserhöhung lag jedoch nur bei  $0.5 \%$  und die Volumenverringering bei  $2.5 \%$  (siehe Kapitel 7.3.1).



**Abbildung 7-26:** Dynamische Viskosität  $\eta$  von Versuch T19 (R2, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ,  $T = 170\text{ °C}$ ,  $p = 5\text{ bar}$ ,  $t = 1.5\text{ h}$ ,  $\tau = 30\text{ min}$ ) im PTFE-Rohrreaktor. Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte mit dem AR-G2 Rheometer der Firma TA INSTRUMENTS (CP, R = 30 mm,  $\beta = 2^\circ$ ,  $a = 54\text{ }\mu\text{m}$ ,  $T = 40\text{ °C}$ ).

Auch für den kontinuierlichen PTFE-Rohrreaktor konnte die Reynolds-Zahl (Gleichung 2, Kapitel 4.4.2) bestimmt werden. Die Rohrlänge lag bei 10 m und die Dichte von HOSO bei  $920\text{ kg/m}^3$ . Für die vier unterschiedlichen mittleren Verweilzeiten von 15 Minuten, 20 Minuten, 30 Minuten und einer Stunde wurde die Strömungsgeschwindigkeit bei einem Pumpenhub der PROMINENT Membran-Dosierpumpe von 75 % bestimmt. Die Reynolds-Zahl wurde jeweils bei 40 mPa s (reines HOSO), der jeweils höchsten erhaltenen dynamischen Viskosität und 1000 mPa s (erwünscht bei C-HOSO) berechnet. Die Reynolds-Zahlen bei einer mittleren Verweilzeit von 15 Minuten lagen zwischen 6187 (40 mPa s) und 2661 (93 mPa s). Für eine mittlere Verweilzeit von 20 Minuten lagen die Reynolds-Zahlen zwischen 5106 (40 mPa s) und 2960 (69 mPa s). Erhöhte sich die mittlere Verweilzeit auf 30 Minuten lagen die Reynolds-Zahlen zwischen 3082 (40 mPa s) und 1450 (85 mPa s). Verdoppelte sich die mittlere Verweilzeit auf eine Stunde lagen die Reynolds-Zahlen zwischen 1564 (40 mPa s) und 1043 (60 mPa s). Der Bereich zwischen 2300 und 10000 markiert den Übergang zwischen laminaren und turbulenten Strömungsverhältnissen. Unter 2300 liegt laminares Strömungsverhalten vor, wie im PTFE-Rohrreaktor für das Verknüpfungsprodukt C-

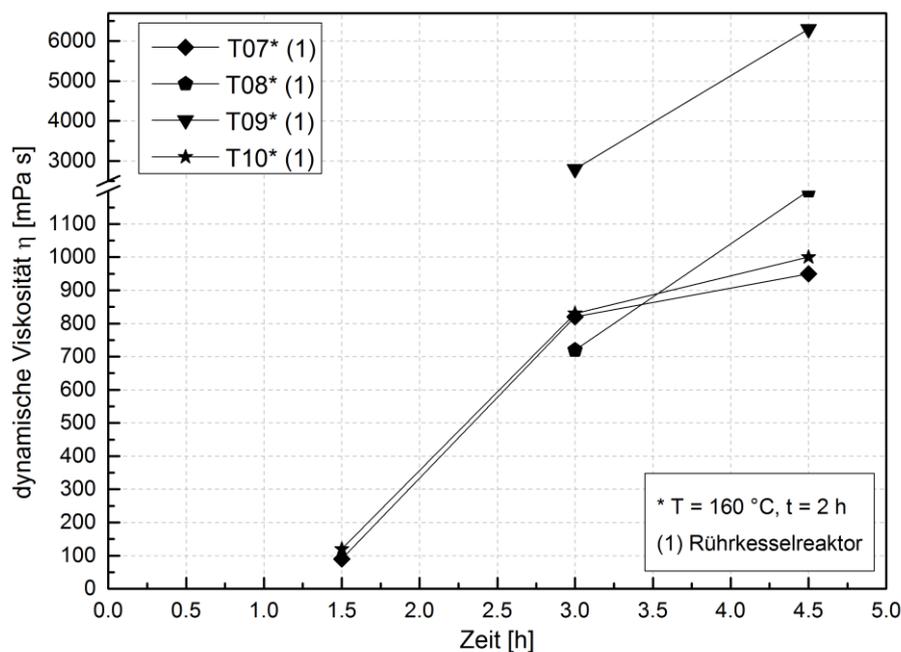
HOSO mit einer dynamischen Viskosität von 1000 mPa s. Alle Daten sind in Tabelle 7-5 zusammen gefasst.

**Tabelle 7-5:** Reynolds-Zahlen  $Re$  im PTFE-Rohrreaktor bei unterschiedlichen mittleren Verweilzeiten  $\tau$  im Reaktor und verschiedener dynamischer Viskosität  $\eta$ .

$\tau$ [min]	$\eta$ [mPa s]	Reynolds-Zahl
15	40	6187
15	93	2661
15	1000	248
20	40	5106
20	69	2960
20	1000	204
30	40	3082
30	85	1450
30	1000	123
60	40	1564
60	60	1043
60	1000	63

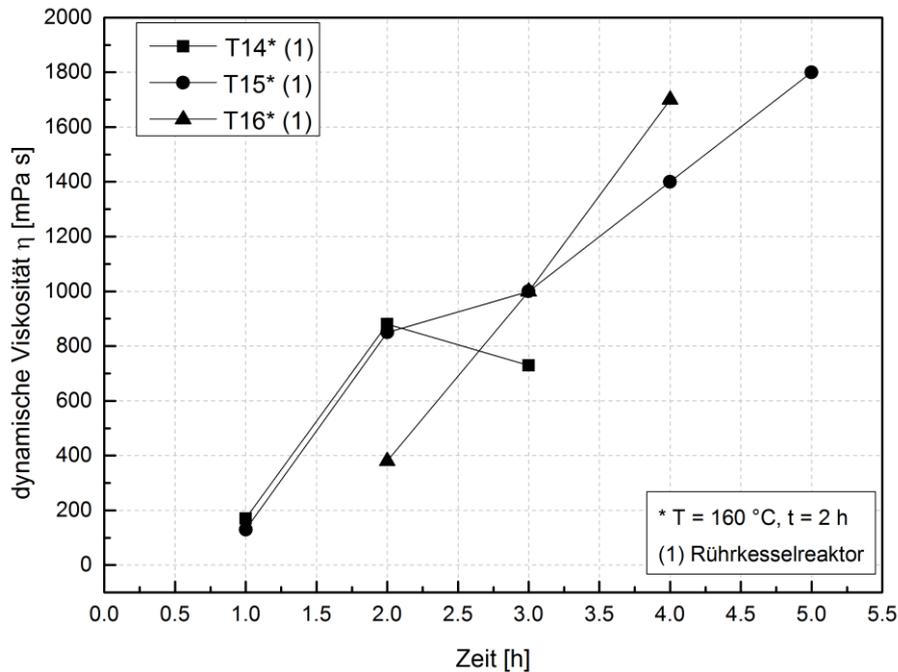
Wurden die gesammelten Chargen aus jeweils drei Verweilzeiten nach der Reaktion im Rohr zusätzlich im Rührkesselreaktor für 2 Stunden auf 160 °C erhitzt, konnte die dynamische Viskosität  $\eta$  deutlich gesteigert werden. Die Abbildungen 7-27 und 7-28 zeigen die erreichte dynamische Viskosität der Versuche nach dem Reaktionsschritt im Rührkesselreaktor (Kennzeichnung mit dem Index \*). Für die Chargen zum Ende der gesamten Reaktionsdauer konnten deutlich höhere Werte erzielt werden. Für die Versuchsreihe T07\* konnte die dynamische Viskosität beispielsweise in der ersten Charge ( $t = 0 - 1,5$  h) von 40 mPa s auf 90 mPa s erhöht werden. In der dritten Charge ( $t = 3 - 4,5$  h) wurde die dynamische Viskosität von 50 mPa s auf 950 mPa s gesteigert. Für Versuchsreihe T09\* wurden mit 2800 mPa s und 6300 mPa s sehr hohe Werte erhalten. Möglicherweise war das

Gemisch aus HOSO und Peroxid-A im Vorlagengefäß nicht homogen vermischt, so dass es zu höheren Massenanteilen in bestimmten Chargen kam.



**Abbildung 7-27:** Dynamische Viskosität  $\eta$  der Versuche T07, T08 und T09 (R1, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ,  $T = 150\text{ °C}$ ,  $p = 3\text{ bar}$ ,  $t = 1.5\text{ h}$ ,  $\tau = 30\text{ min}$ ) sowie T10 (R1, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ,  $T = 160\text{ °C}$ ,  $p = 3\text{ bar}$ ,  $t = 1.5\text{ h}$ ,  $\tau = 30\text{ min}$ ) aus R1 mit nachgeschaltetem Reaktionsschritt im Rührkesselreaktor ( $T = 160\text{ °C}$ ,  $t = 2\text{ h}$ ). Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte mit dem AR-G2 Rheometer der Firma TA INSTRUMENTS (CP,  $R = 30\text{ mm}$ ,  $\beta = 2^\circ$ ,  $a = 54\text{ }\mu\text{m}$ ,  $T = 40\text{ °C}$ ).

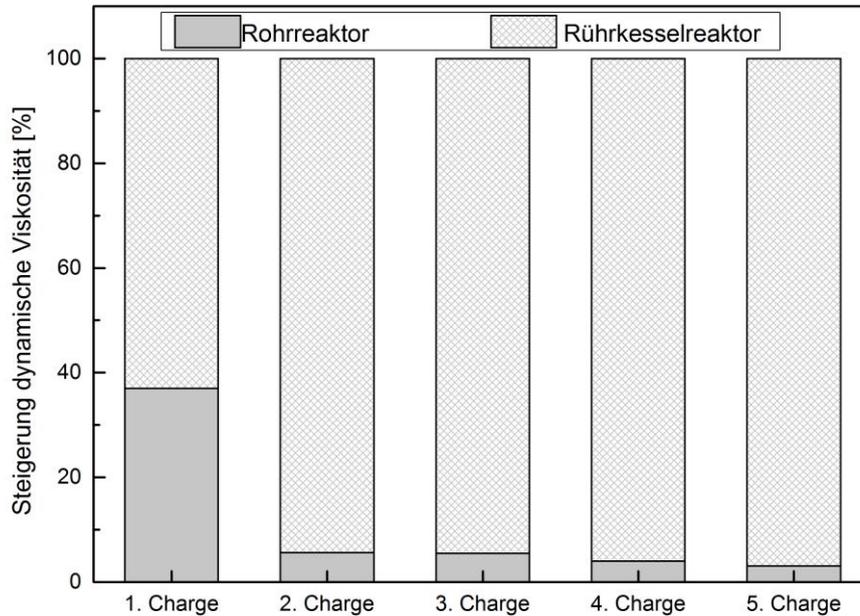
Die Chargen der Versuche T14, T15 und T16 aus R2 wurden nach der Reaktion im Rohr ebenfalls zusätzlich im Rührkesselreaktor für 2 Stunden auf  $160\text{ °C}$  erhitzt, womit die dynamische Viskosität  $\eta$  deutlich gesteigert werden konnte. In Abbildungen 7-28 ist die jeweils erreichte dynamische Viskosität nach der Reaktion im Rührkesselreaktor für die Versuchsreihen T14\*, T15\* und T16\* gezeigt. Auch für diese Versuche war zu beobachten, dass bei längerer Gesamtreaktionsdauer deutlich höhere Werte erzielt werden konnten. In Versuch T15\* erhöhte sich die dynamische Viskosität beispielsweise in Charge 1 (0-1 h) lediglich von  $47\text{ mPa s}$  auf  $127\text{ mPa s}$ . In der fünften (4-5 h) Charge hingegen wurde die dynamische Viskosität von  $56\text{ mPa s}$  auf  $1809\text{ mPa s}$  gesteigert.



**Abbildung 7-28:** Dynamische Viskosität  $\eta$  der Versuche T14, T15 und T16 (R2, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ,  $T = 160\text{ °C}$ ,  $p = 3\text{ bar}$ ,  $t = 1\text{ h}$ ,  $\tau = 20\text{ min}$ ) aus R2 mit nachgeschaltetem Reaktionsschritt im Rührkesselreaktor ( $T = 160\text{ °C}$ ,  $t = 2\text{ h}$ ). Im nachgeschalteten Reaktionsschritt im Rührkesselreaktor erfolgte die deutlich größere Viskositätssteigerung als im Rohrreaktor auf bis zu 1809 mPa s (T15, 5. Charge). Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte mit dem AR-G2 Rheometer der Firma TA INSTRUMENTS (CP,  $R = 30\text{ mm}$ ,  $\beta = 2^\circ$ ,  $a = 54\text{ }\mu\text{m}$ ,  $T = 40\text{ °C}$ ).

Betrachte man, wie hier in Abbildung 7-29, die prozentuale Steigerung der dynamischen Viskosität während der Verknüpfungsreaktion beispielhaft für den Versuch T15, wird deutlich, dass über 90 % der Vernetzung erst im Rührkesselreaktor stattgefunden haben. Für die zweite Chargen ( $t = 1 - 2\text{ h}$ ) und die dritte Charge ( $t = 2 - 3\text{ h}$ ) lag die Steigerung durch die nachgeschaltete Reaktion bei 94 %. Für die vierte Charge ( $t = 3 - 4\text{ h}$ ) bei 95 % und für die fünfte Charge ( $t = 4 - 5\text{ h}$ ) bei 96 %. Lediglich bei der ersten Charge ( $t = 0 - 1\text{ h}$ ) lag die Steigerung der dynamischen Viskosität niedriger. Hier konnte der ohnehin niedrigere Wert nur um 63 % erhöht werden, was wahrscheinlich an der Tatsache lag, dass das Rohr noch nicht vollständig mit der Reaktionsmischung aus HOSO und Peroxid-A gefüllt war, sondern noch Reste des reinen HOSO in R2 waren. Erst nach längerer Reaktionszeit scheint im PTFE-Rohrreaktor daher eine konstante Peroxid-Konzentration zu

finden zu sein, welche in der Lage ist die Verknüpfungsreaktion zu bewirken. Dieser Trend wurde in allen Versuchen beobachtet.



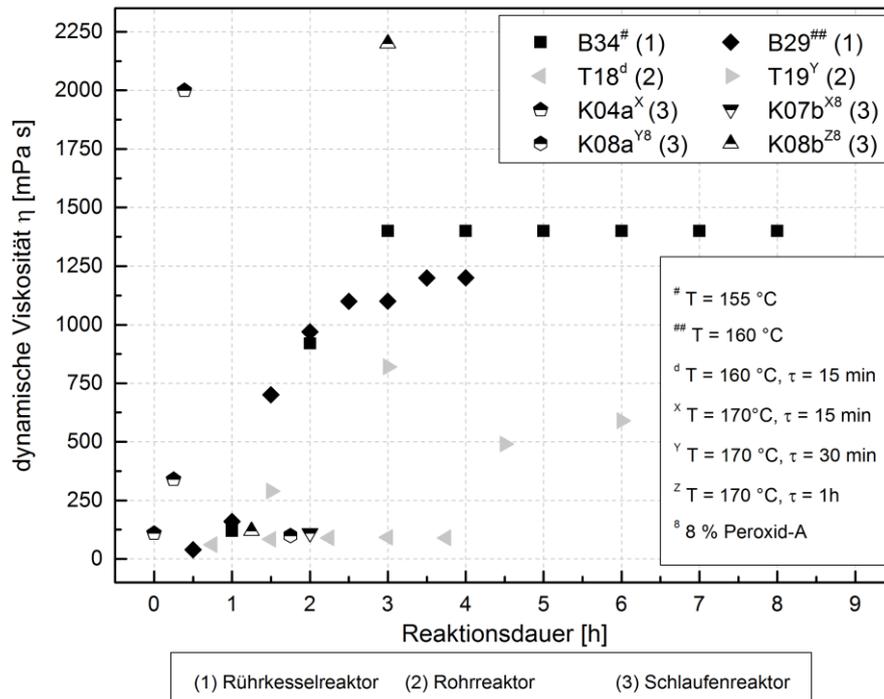
**Abbildung 7-29:** Prozentuale Steigerung der dynamischen Viskosität  $\eta$  von allen fünf Chargen aus Versuch T15 (R2, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ,  $T = 160\text{ °C}$ ,  $p = 3\text{ bar}$ ,  $t = 1\text{ h}$ ,  $\tau = 20\text{ min}$ ) vom Rohrreaktor zum Rührkesselreaktor. Für die 1. Charge erfolgte knapp 63 % der Viskositätserhöhung im Rührkesselreaktor. Dieser Wert stieg für die folgenden Chargen auf bis zu 96 % für die 5. Charge. Analog sind die prozentualen Steigerungen der dynamischen Viskosität anderer Versuche im PTFE-Rohrreaktor verlaufen.

### 7.3.4 Vergleich der dynamischen Viskosität der Verknüpfungsprodukte aus den unterschiedlichen Reaktortypen

Der Vergleich der dynamischen Viskosität der Verknüpfungsprodukte C-HOSO aus den unterschiedlichen Reaktortypen in Abbildung 7-30 zeigt, dass im diskontinuierlichen Verfahren im Rührkesselreaktor die höchsten Werte für die dynamische Viskosität erhalten werden konnten. Wie bereits in Kapitel 7.1.2 gezeigt, konnte im Rührkesselreaktor bei der Umsetzung von HOSO mit 10 % Peroxid-A bei einer Temperatur von 155 °C nach drei Stunden Reaktionsdauer eine dynamische Viskosität für C-HOSO von 1390 mPa s erreicht werden (B34). Bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C lag die dynamische Viskosität nach drei Stunden Reaktionsdauer bei 1127 mPa s (B29). Wurde im kontinuierlichen Schlaufenre-

aktor, welcher aus Edelstahl bestand, HOSO mit 10 % Peroxid-A bei einer mittleren Verweilzeit von 15 Minuten und einer Reaktionstemperatur von 170 °C umgesetzt, erreichte die dynamische Viskosität nach 23 Minuten bereits einen Wert von 2000 mPa s (K04a). Kurze Zeit später kam es zur vollständigen Verstopfung des Schlaufenreaktors wie in Kapitel 7.2.1 beschrieben. Bei Einsatz von lediglich 8 % Peroxid-A wurden allerdings deutlich geringere Werte für die dynamische Viskosität erhalten. Bei einer mittleren Verweilzeit von 15 Minuten lag die erhaltene dynamische Viskosität bei 108 mPa s. Eine Erhöhung der mittleren Verweilzeit auf 30 Minuten bei ansonsten gleichen Versuchsbedingungen, führte zu einem Wert von 103 mPa s., wobei nach drei Stunden Reaktionsdauer ein Wert von 2212 mPa s erhalten wurde. Eine weitere Verdopplung der mittleren Verweilzeit auf eine Stunde führte zu einer dynamischen Viskosität von 120 mPa s. Alle erhaltenen Werte mit einem Massenanteil von 8 % Peroxid-A bezogen auf das Monomer HOSO lagen weit von 1000 mPa s und der im Rührkesselreaktor erreichten dynamischen Viskosität entfernt. Im Vergleich zum Monomer HOSO konnte die dynamische Viskosität im kontinuierlichen Schlaufenreaktor verdreifacht werden.

Nach der Verstopfung des Schlaufenreaktors bei einer Reaktionstemperatur von 170 °C und einem Massenanteil von 10 % Peroxid-A bezogen auf HOSO, wurde für den kontinuierlichen Rohrreaktor aus PTFE (OD = 6 mm, ID = 3 mm) mit einer Länge von 10 m gewählt und helikal um ein Drahtgerüst (OD = 13 cm) gewickelt. Da durch eine Verringerung der Initiatormenge im Schlaufenreaktor und Rührkesselreaktor (Kapitel 7.1.2) die dynamische Viskosität von zumindest 1000 mPa s nicht mehr erreicht werden konnte, wurde die Initiatormenge im Rohrreaktor auf 10 % festgelegt. Bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C und einer mittleren Verweilzeit von 15 Minuten konnte eine maximale dynamische Viskosität von 92 mPa s ( $t = 3$  h) erreicht werden (T18). Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 170 °C und eine Verdopplung der mittleren Verweilzeit auf 30 Minuten führte zu höherer dynamischer Viskosität. Nach sechs Verweilzeiten wurde die höchste dynamische Viskosität von 822 mPa s erhalten, welche nur noch knapp 200 mPa s unter der erwünschten Viskosität lag. Allerdings schwankten die Werte, so dass nach weiteren sechs Verweilzeiten der Wert auf 586 mPa s sank. Außerdem hielt der PTFE-Rohrreaktor der dauerhaften Belastung nicht stand, so dass dieser im Verlauf der 13. Verweilzeit von Versuch T19 platzte. Die spätere Untersuchung des Rohrreaktors zeigte, eine Verstopfung direkt hinter der aufgeplatzten Stelle (Kapitel 7.3.1).



**Abbildung 7-30:** Vergleich der dynamischen Viskosität  $\eta$  von C-HOSO aus den drei Reaktortypen. Die Versuche B34 und B29 wurden im Rührkesselreaktor, die Versuche T18 und T19 im kontinuierlichen PTFE-Rohrreaktor und die Versuche K04a, K07b, K08a und K08b im kontinuierlichen Schlaufenreaktor durchgeführt. HOSO wurde mit einem Massenanteil von 10 % Peroxid-A bzw. 8 % Peroxid-A (K07b, K08a, K08b) bei variierender Reaktionstemperatur (155 °C, 160 °C, 170 °C) und Verweilzeit (15 min, 30 min, 1 h) umgesetzt. Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte mit dem AR-G2 Rheometer der Firma TA INSTRUMENTS (CP, R = 30 mm,  $\beta = 2^\circ$ , a = 54  $\mu\text{m}$ , T = 40 °C).

Im Vergleich der drei Reaktortypen konnten im diskontinuierlichen Rührkesselreaktor die höchsten Werte für die dynamische Viskosität bis über 1400 mPa s erreicht werden. Im kontinuierlichen Schlaufenreaktor führten Massenanteile von 10 % Peroxid-A zur Verstopfung des Rohrsystems. Niedrigere Massenanteile (8 % Peroxid-A) führten einer dynamischen Viskosität von maximal 120 mPa s. Im kontinuierlichen Rohrreaktor verstopfte das Rohrsystem bei einer Reaktionstemperatur von 170 °C mit einer mittleren Verweilzeit von 30 Minuten und 10 % Peroxid-A bezogen auf HOSO. Dort konnten schwankende Werte für die dynamische Viskosität von C-HOSO bis zu 822 mPa s erhalten werden, allerdings platzte der Schlauch im Verlauf der Reaktion. Bei geringerer Reaktionstemperatur (T = 160 °C) und kleinerer Verweilzeit ( $\tau = 15$  min) lag die dynamische Viskosität bei maximal 92 mPa s. Das gesamte System reagierte somit sehr sensibel auf Veränderung der Reaktionsparameter. Bei 160 °C Reaktionstemperatur und einem

Massenanteil von 10 % Peroxid-A, müsste die mittlere Verweilzeit daher wahrscheinlich deutlich erhöht werden und im Bereich von ein bis zwei Stunden liegen, da im Rührkesselreaktor so die gewünschten Werte für die dynamische Viskosität erreicht werden konnten.

## **7.4 Jodometrische Bestimmung der Anzahl ungesättigter Verbindungen in den Verknüpfungsprodukten der unterschiedlichen Reaktortypen**

### **7.4.1 Einführung in die Jodzahlbestimmung**

Es gibt eine Reihe von Kennzahlen für Fette, welche nach DIN-Normen bestimmt werden. Diese dimensionslosen Kennzahlen werden in der Industrie zur Qualitätskontrolle sowie zur Charakterisierung von Fetten und Ölen verwendet. Neben der Jodzahl (JZ)<sup>82</sup> können viele weitere Kennzahlen wie beispielsweise die Neutralisationszahl (NZ)<sup>92</sup>, die Verseifungszahl (VZ)<sup>93</sup>, die Peroxidzahl (POZ)<sup>94,95</sup>, der Epoxidindex (EI)<sup>96</sup> sowie der Pourpoint<sup>97</sup> bestimmt werden. Mit Hilfe der JZ kann bestimmt werden wie hoch der Anteil an ungesättigten Verbindungen in der untersuchten Probe ist. Bestimmt wird die Menge Iod in g, die mit Doppelbindungen, welche in 100 g Probe vorhanden sind, unter spezifischen Bedingungen reagieren kann.<sup>5</sup> Je mehr ungesättigte Verbindungen in einer Probe vorliegen, desto höher ist die JZ. Die Bestimmung der JZ erfolgte mittels Jodometrie nach Wijs (Gleichung 5, Kapitel 6.4). Eine Übersicht typischer JZ einiger Fette und Öle ist in Tabelle 7-6 aufgeführt. Dabei wird zwischen nicht trocknenden, halb trocknenden und trocknenden Fetten und Ölen unterschieden. Die sogenannte Trocknung bezeichnet hierbei den Vorgang der Oxidation der Doppelbindungen mit Sauerstoff und deren daran anschließende Polymerisation, wobei die Öle augenscheinlich eindicken.

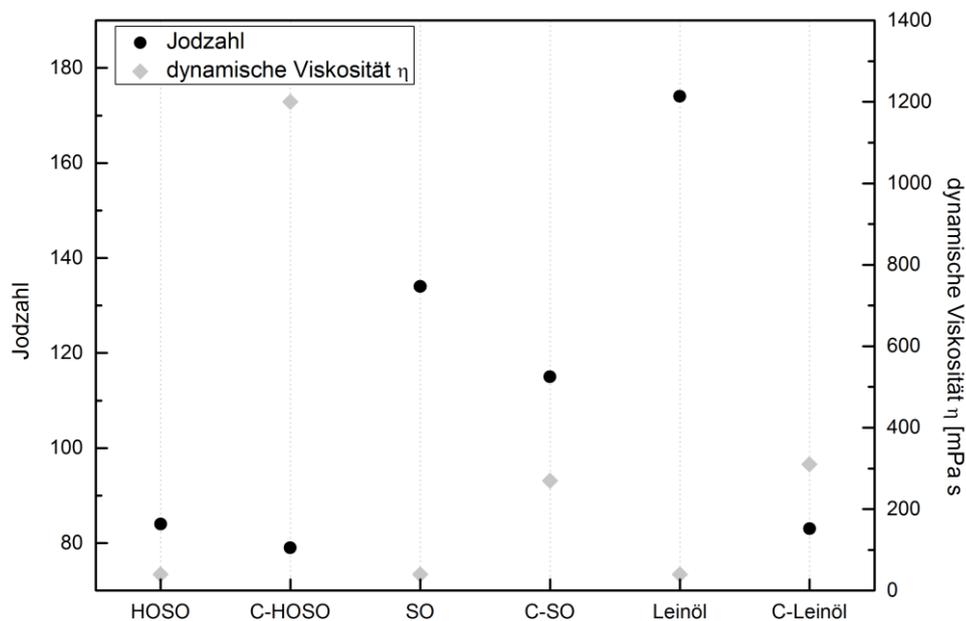
**Tabelle 7-6:** Einteilung der Jodzahlen sowie gängige Vertreter der unterschiedlichen JZ-Bereiche und deren Bezeichnungen.<sup>5</sup>

JZ	Bezeichnung	Beispiel
<10	nicht trocknend	Gesättigte Öle, Wachs, Kokosfett
10 – 20	nicht trocknend	Palmkernöl
20 – 50	nicht trocknend	Rindertalg, Rapsöl, Butter
50 – 100	nicht trocknend	Olivenöl, Jojobaöl, Mandelöl
100 – 130	halb trocknend	SO, Rapsöl, Sesamöl, Weizenkeimöl
130 – 170	halb trocknend	Sojaöl, Erdnussöl, Distelöl
>170	trocknend	Leinöl, Johannisbeerkernöl

Die Bestimmung der JZ erfolgte in der vorliegenden Arbeit, um festzustellen ob sich die JZ und somit der Anteil ungesättigter Verbindungen in einer Probe während der Verknüpfungsreaktion von Pflanzenölen mit Peroxid-A verändert. Zunächst wurden drei unterschiedliche Öle, HOSO, SO und Leinöl, sowie deren Verknüpfungsprodukte getestet. Das genaue Fettsäuremuster der drei Pflanzenöle ist im Anhang in Tabelle 10-3 zu finden. Den geringsten Anteil an Doppelbindungen weist dem Fettsäuremuster nach HOSO auf, da der Hauptbestandteil einfach ungesättigte Ölsäure ist. Sowohl Leinöl als auch SO weisen größere Anteile an ungesättigten Verbindungen auf, da der Anteil an mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie der Linolsäure höher als im Fall von HOSO ist.

Die ermittelte JZ von HOSO lag vor der Vernetzung bei 84 und gehört somit zu den nicht trocknenden Ölen im JZ-Bereich von 50 bis 100 wie auch Olivenöl. Nach der Verknüpfungsreaktion mit Peroxid-A lag die JZ von C-HOSO (Versuch B29) bei einem Wert von 79 und damit noch immer im Bereich der nicht trocknenden Öle. Im Fall von SO lag die JZ im Segment der halb trocknenden Öle zwischen 130 und 170 bei einem Wert von 134. Nach der Verknüpfungsreaktion erniedrigte sich die JZ von C-SO (Versuch FH63) auf den Wert von 115. Leinöl wies mit 174 die höchste JZ auf und gehört so zu den trocknenden Ölen mit einer JZ größer als 170. Das Verknüpfungsprodukt C-Leinöl (Versuch FH52) wies hingegen eine deutlich verringerte JZ bei einem Wert von 83 auf. Das Verknüpfungsprodukt fällt somit in die Kategorie der nicht trocknenden Öle. Demnach muss sich die Anzahl der ungesättigten Verbindungen stark verringert haben. Das Verknüpfungsprodukt von Leinöl liegt im gleichen JZ-Bereich wie HOSO und dessen Verknüpfungsprodukt C-HOSO.

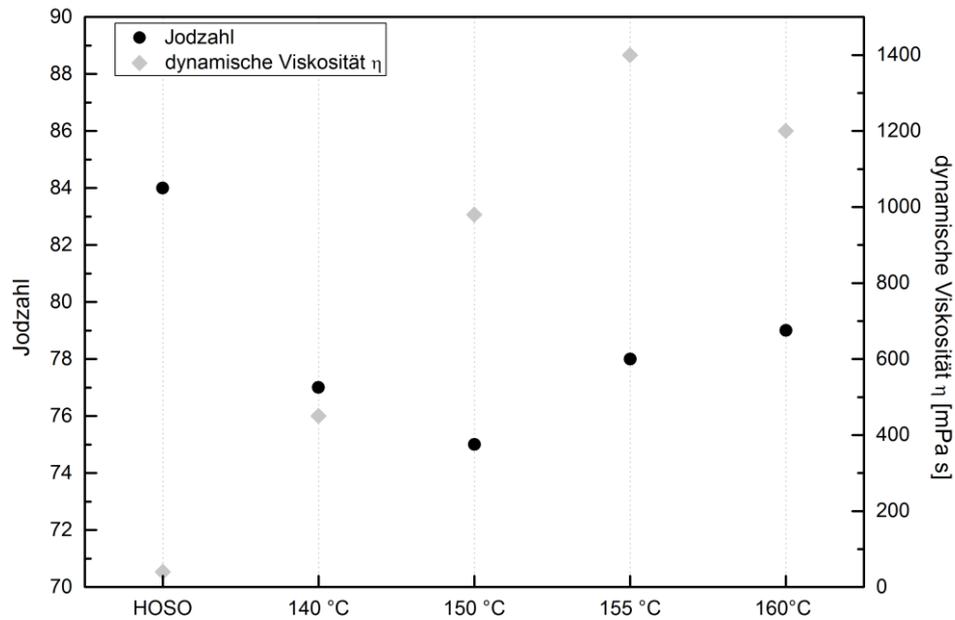
Die Abbildung 7-31 zeigt, dass kein Zusammenhang zwischen der JZ und der dynamischen Viskosität herzustellen ist. Alle drei untersuchten Pflanzenöle weisen vor der Verknüpfungsreaktion eine dynamische Viskosität von ungefähr 40 mPa s auf. Ihre JZ sind aufgrund ihrer Fettsäuremuster jedoch sehr verschieden. Nach der Verknüpfungsreaktion erhöht sich in allen drei Fällen die dynamische Viskosität. Für C-SO steigt sie auf 270 mPa s, für C-Leinöl auf 310 mPa s und für C-HOSO auf 1200 mPa s. Die JZ von C-SO sinkt während der Verknüpfungsreaktion auf 115 und die JZ von C-Leinöl sinkt auf 83. Die JZ von C-HOSO verändert sich hingegen nur gering von 84 auf 77, obwohl dort der größte Anstieg der dynamischen Viskosität zu beobachten ist.



**Abbildung 7-31:** JZ und dynamische Viskosität  $\eta$  von HOSO; C-HOSO, SO, C-SO, Leinöl und C-Leinöl. Die Bestimmung der JZ erfolgte nach Wijs (DIN 53241-1). Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte mit dem AR-G2 Rheometer der Firma TA INSTRUMENTS (CP, R = 30 mm,  $\beta = 2^\circ$ , a = 54  $\mu\text{m}$ , T = 40  $^\circ\text{C}$ ).

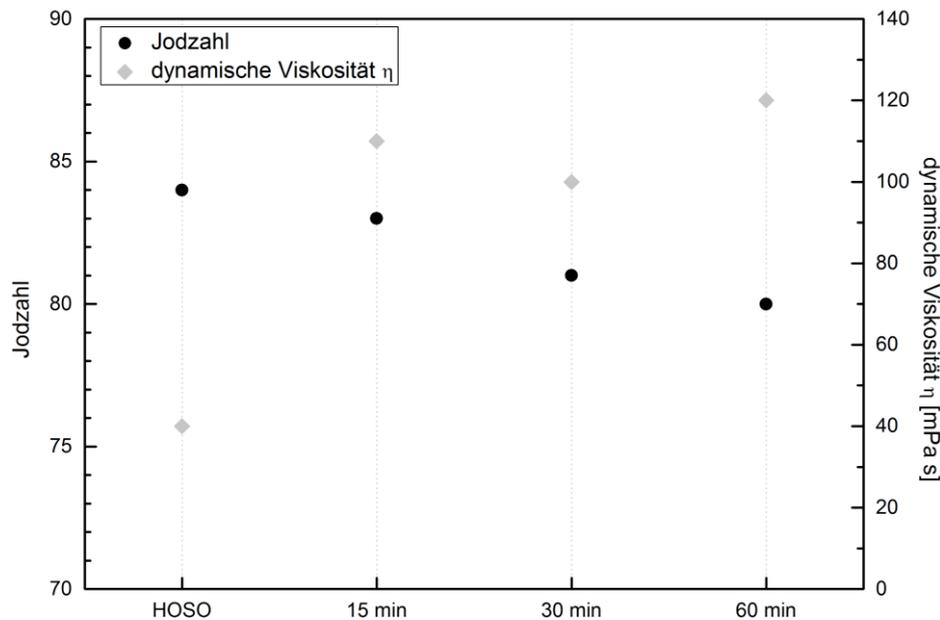
#### **7.4.2 Vergleich der Jodzahl der Verknüpfungsprodukte aus den unterschiedlichen Reaktortypen**

Verknüpfungsprodukte von HOSO und Peroxid-A aus den drei verwendeten Reaktortypen wurden untersucht. Zunächst wurden Reaktionen aus dem Rührkesselreaktor mit gleichem Anteil Peroxid-A (10 %) bei vier unterschiedlichen Reaktionstemperaturen und gleicher Reaktionsdauer (4 h) verglichen. Diese lagen bei 140 °C (Versuch B27), 150 °C (Versuch B28), 155 °C (Versuch B34) und 160 °C (Versuch B29). Für 140 °C lag die JZ bei einem Wert von 77, für 150 °C bei einem Wert von 75, für 155 °C bei einem Wert von 78 und für 160 °C bei einem Wert von 79. Die Betrachtung der dynamischen Viskosität der vier Proben, wie in Abbildung 7-32, zeigt, dass zwischen der dynamischen Viskosität der Verknüpfungsprodukte und deren JZ kein direkter Zusammenhang herzustellen ist. Trotz der ähnlichen JZ, lagen die Werte für die dynamische Viskosität der vier untersuchten Proben deutlich auseinander. Die dynamische Viskosität für die Reaktionstemperatur 140 °C lag bei 450 mPa s, für 150 °C bei 980 mPa s, für 160 °C bei 1200 mPa s und für 155 °C bei 1400 mPa s. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe lassen darauf schließen, dass die Anzahl der Doppelbindungen, die zur Verknüpfungsreaktion benötigt werden, relativ gering sein muss, da sich sonst die JZ in einem größeren Maß ändern würde.



**Abbildung 7-32:** JZ und dynamische Viskosität  $\eta$  von HOSO und der Versuche B27, B28, B29 (HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ,  $T = 140\text{ °C}$ ,  $150\text{ °C}$ ,  $160\text{ °C}$ ,  $t = 4\text{ h}$ ) und B34 (HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ,  $T = 155\text{ °C}$ ,  $t = 8\text{ h}$ ) im Rührkesselreaktor. Die Bestimmung der JZ erfolgte nach Wijs (DIN 53241-1). Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte mit dem AR-G2 Rheometer der Firma TA INSTRUMENTS (CP,  $R = 30\text{ mm}$ ,  $\beta = 2^\circ$ ,  $a = 54\text{ }\mu\text{m}$ ,  $T = 40\text{ °C}$ ).

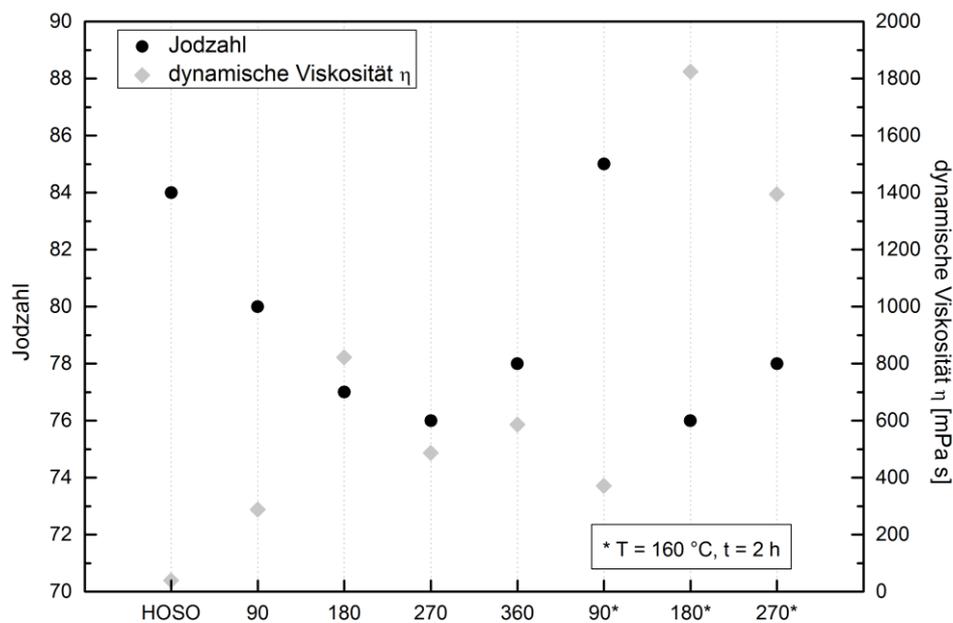
Aus dem kontinuierlichen Schlaufenreaktor wurden drei unterschiedliche Proben mit gleichem Massenanteil Peroxid-A von jeweils 8 %, einer Reaktionstemperatur von  $170\text{ °C}$  und drei unterschiedlicher Verweildauern  $\tau$  von 15 Minuten (Versuch K07b), 30 Minuten (Versuch K08a) und einer Stunde (Versuch K08b) untersucht. Bei einer Verweildauer von 15 Minuten, lag die JZ bei einem Wert von 83. Erhöhte sich die Verweildauer auf 30 Minuten, lag die JZ bei 81. Eine weitere Erhöhung auf eine Verweildauer von einer Stunde führte zu einer JZ von 80, wie in Abbildung 7-33 gezeigt. Im Vergleich zu HOSO (JZ = 84) sank die JZ demnach leicht mit Erhöhung der Verweildauer. Erfolgte die Verknüpfungsreaktion im Rührkesselreaktor, lag die Jodzahl von C-HOSO bei 79 (Abbildung 7-31).



**Abbildung 7-33:** JZ und dynamische Viskosität  $\eta$  von HOSO und der Versuche K07b ( $\tau = 15$  min,  $t = 120$  min), K08a ( $\tau = 30$  min,  $t = 105$  min) und K08b ( $\tau = 60$  min,  $t = 75$  min). Die Umsetzung von HOSO mit einem Massenanteil von 10 % Peroxid-A erfolgte bei 170 °C im kontinuierlichen Schlaufenreaktor. Die Bestimmung der JZ erfolgte nach Wijs (DIN 53241-1). Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte mit dem AR-G2 Rheometer der Firma TA INSTRUMENTS (CP, R = 30 mm,  $\beta = 2^\circ$ ,  $a = 54 \mu\text{m}$ , T = 40 °C). Daten von BRANDT.<sup>32</sup>

Aus dem kontinuierlichen Rohrreaktor wurde die Versuchsreihe T19 mit 10 % Peroxid-A bezogen auf HOSO, einer Reaktionstemperatur von 170 °C und einem Druck von 5 bar mit einer Verweildauer  $\tau$  von 30 Minuten untersucht. Jeweils drei Verweilzeiten entsprachen einer Charge, welche im Anschluss im Rührkesselreaktor bei 160 °C für zwei Stunden erhitzt wurden (Kennzeichnung mit Index \*). In Kapitel 7.3.3 wurde gezeigt, dass die dynamische Viskosität der Proben durch den nachgeschalteten Reaktionsschritt im Rührkesselreaktor gesteigert werden kann. Nach den ersten drei Verweilzeiten ( $t = 0 - 90$  min) lag die JZ bei einem Wert von 80, wobei die dynamische Viskosität bei 288 mPa s lag. Nach der zweiten Charge ( $t = 90 - 180$  min) sank der Wert der JZ auf 77 bei einer dynamischen Viskosität von 822 mPa s. Dies erweckte zunächst den Eindruck, dass bei höherer dynamischer Viskosität eine geringere JZ vorlag. Allerdings bestätigte sich dieser Trend in den folgenden Charge nicht, da die JZ nach der dritten Charge ( $t = 180 - 270$  min) auf 76 fiel bei zeitgleich niedrigerer dynamischer Viskosi-

tät von 487 mPa s. Nach der vierten Charge ( $t = 270 - 360$  min) lag die JZ bei 78 und die dynamische Viskosität bei 586 mPa s. Die erste, zweite und dritte Charge wurden zudem zwei Stunden bei  $160\text{ °C}$  im Rührkesselreaktor behandelt. Dabei konnte für alle drei Chargen die dynamische Viskosität von C-HOSO deutlich gesteigert werden. Diese lag bei 371 mPa s, 1825 mPa s und 1395 mPa s. Die JZ der ersten Charge lag mit 85 sogar höher als vor der Behandlung im Rührkesselreaktor und sogar um einen Wert von 1 höher als von HOSO. Die ermittelte JZ der 2. Charge lag bei 76 und die der dritten Charge bei 78. Die JZ sowie die dynamische Viskosität von T19 und T19\* sind in Abbildung 7-34 zusammengefasst.



**Abbildung 7-34:** JZ und dynamische Viskosität  $\eta$  von HOSO und der Versuchsreihe T19 (HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ,  $p = 5$  bar,  $t = 90$  min,  $\tau = 0$  min) aus dem kontinuierlichen Rohrreaktor. Die Bestimmung der JZ erfolgte nach Wijs (DIN 53241-1). Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte mit dem AR-G2 Rheometer der Firma TA INSTRUMENTS (CP,  $R = 30$  mm,  $\beta = 2^\circ$ ,  $a = 54\ \mu\text{m}$ ,  $T = 40\text{ °C}$ ).

Generell ergab die Bestimmung der JZ einen Trend, dass bei gesteigerter dynamischer Viskosität die JZ sank. Allerdings sank die JZ nur um bis zu 11 % (Versuch B28;  $150\text{ °C}$ ). Außerdem sank die JZ nicht umso stärker je höher die dynamische Viskosität von C-HOSO der einzelnen Versuche lag. Es war demnach nicht möglich

anhand der JZ die dynamische Viskosität abzulesen. Allerdings wurde mit fortschreitender Verknüpfungsreaktion ein geringerer Doppelbindungsanteil bestimmt.

## 7.5 NMR-spektroskopische Untersuchungen des Edukts und der Verknüpfungsprodukte der unterschiedlichen Reaktortypen

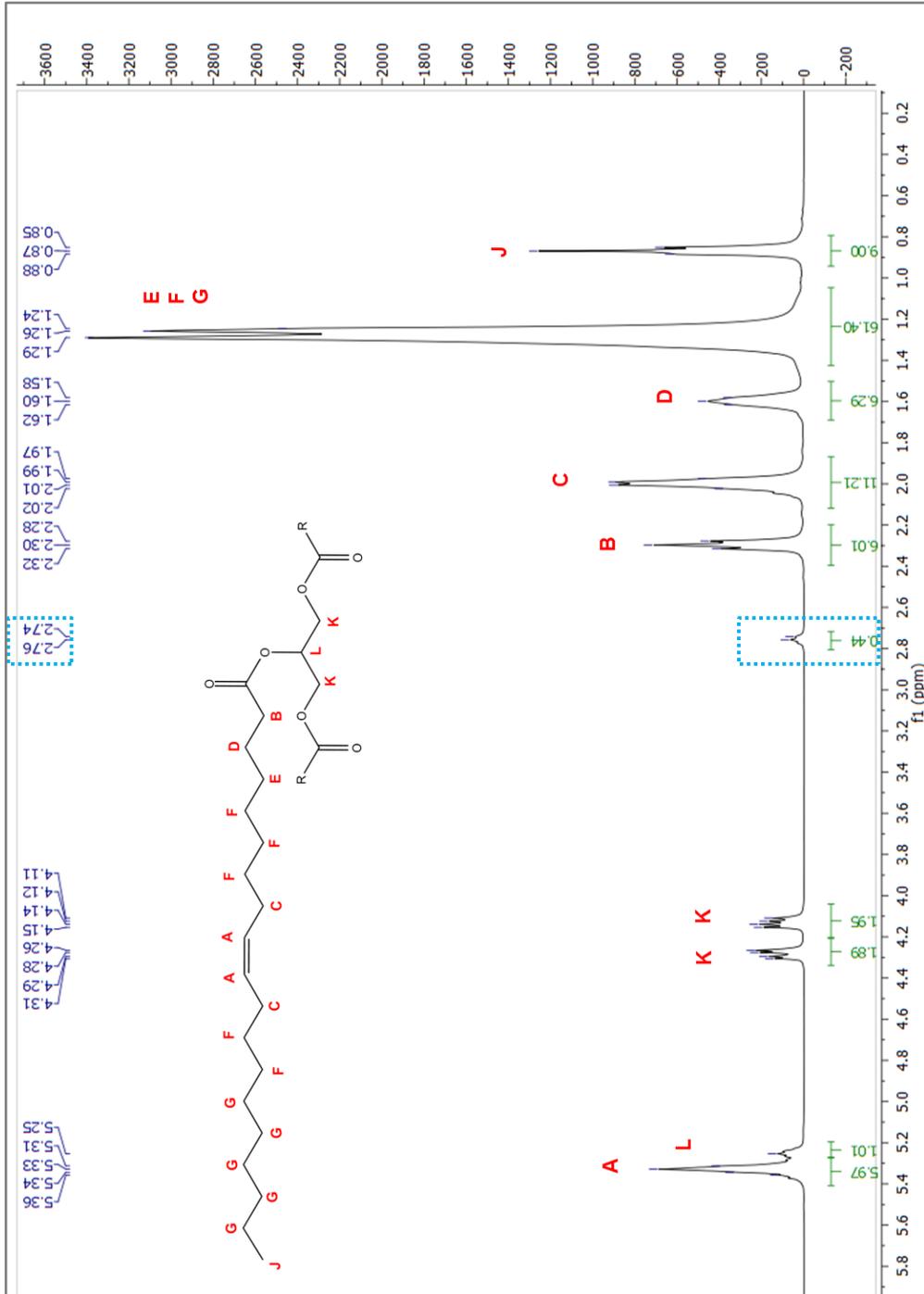
### 7.5.1 Strukturaufklärung des Monomers HOSO

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie wurde in der vorliegenden Arbeit verwendet, um strukturelle Unterschiede zwischen HOSO und C-HOSO zu untersuchen. Generell wird die NMR-Spektroskopie zur Untersuchung der elektronischen Umgebung von einzelnen Atomen und deren Wechselwirkungen mit Nachbaratomen eingesetzt. Die chemische Verschiebung  $\delta$  der einzelnen Signale wird durch die Art der funktionellen Gruppen beeinflusst und ist charakteristisch für diese. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Pflanzenölen sind neben den Signalen der veresterten FA eine Reihe funktioneller Gruppen, wie Allene, konjugierte Doppelbindungen oder Dreifachbindungen, Cyclopropane, -propene, -pentene sowie Epoxy-, Hydroxy- oder terminale Vinyl-Gruppen, durch ihre charakteristischen  $^1\text{H}$ -NMR-Signale zu detektieren.<sup>98</sup> Die Anzahl der Wasserstoffatome, welche einem Signal in einem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zugrunde liegen, ist proportional zum Flächeninhalt (Integral) des Signals. Ist die Anzahl der Wasserstoffatome, welche einem Signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zugrunde liegen, bekannt, kann die Anzahl der restlichen Wasserstoffatome relativ dazu ebenfalls ermittelt werden.

Die Abbildung 7-35 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von HOSO. Die Zuordnung der Signale zu den H-Atomen im Molekül HOSO erfolgte mit Hilfe von 2D-Spektren, in denen unterschiedliche skalar koppelnde Nuklide korreliert werden. Typischerweise werden die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren hierzu verwendet. Dabei können im HSQC-Spektrum direkt benachbarte Atome und im HMBC-Spektrum Korrelationen über mehrere Bindungen sichtbar gemacht werden. Das Protonen-Signal der Doppelbindung (A) des in Abbildung 7-35 gezeigten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums wies, wie zu erwarten, mit 5.34 ppm die größte chemische Verschiebung auf. Es folgten bei 5.25 ppm (L), 4.28 ppm (K) und 4.14 ppm (K) die insgesamt fünf Protonen des Glyceringerüsts. Bei 2.30 ppm (B) war das Signal der  $\alpha$ -Carboxyl-Protonen und bei 1.60 ppm (D) das Signal der  $\beta$ -Carboxyl-Protonen zu finden. Bei 2.01 ppm (C) folgten die  $\alpha$ -Olefin-Protonen. Die Methylensignale waren bei 1.26 ppm (E, F, G) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu finden. Die Methylgruppe wies mit 0.87 ppm (J) die geringste chemische Verschiebung auf. Diese Zuordnung passt zu den von FAUHL<sup>27</sup> veröffentlichten Daten zum Olivenöl. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von HOSO wurde ne-

ben den oben genannten Peaks ein weiterer Peak mit geringer Intensität bei einer chemischen Verschiebung  $\delta$  von 2.76 ppm (M) gefunden. Dieses Signal konnte nicht dem Ölsäureester, welcher in HOSO die Hauptkomponente (75 – 90 %) darstellt, zugeordnet werden. In HOSO kommen allerdings neben dem Ölsäureester auch Linolsäureester und Linolensäureester vor. Linolsäureester (2.1 – 17 %) und Linolensäureester (0.3 %) sind jedoch nur in geringen Mengen in HOSO vertreten. Der Peak bei 2.76 ppm oder 2.77 ppm (M) konnte den Methylen-Protonen (C11) zwischen den beiden Doppelbindungen des Linolsäureesters zugeordnet werden, wie bereits von FAUHL<sup>27</sup> für Olivenöl vorgenommen. FAUHL bezeichnet die Protonen an C11 als Diallyl-Gruppe. Diese Bezeichnung wurde im Folgenden übernommen. Die Zuordnung der Protonen zu den beiden Hauptkomponenten Ölsäure und Linolsäure sind in Tabelle 7-6 gezeigt.

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von HOSO im Anhang in Abbildung 10-2 wies mehrere Signale auf, die sowohl von den veresterten FA als auch vom Glyceringerüst stammten. Die beiden vom Glyceringerüst stammenden Signale lagen bei einer chemischen Verschiebung von 69.27 ppm und 62.47 ppm. Das Signal des Carbonyl-Kohlenstoffatoms wies mit 173.57 ppm die größte chemische Verschiebung auf, gefolgt von den olefinischen Kohlenstoffatomen bei 130.37 ppm. Das Hauptsignal mit der größten Intensität stammte von der Doppelbindung der Ölsäureester (18:1). Die kleineren Signale in der unmittelbaren Nachbarschaft bei etwas geringerer chemischer Verschiebung stammen hingegen von den Doppelbindungen der anderen ungesättigten Fettsäureester Linolsäureester (18:2) und Linolensäureester (18:3).<sup>98</sup> Die Signale der Methylen-Gruppen lagen im Bereich zwischen 34.57 ppm und 23.08 ppm. Hierbei entscheidet die unmittelbare Umgebung der Methylen-Gruppe wie stark die chemische Verschiebung ausfällt. Die terminale Methylgruppe wies eine chemische Verschiebung von 14.50 ppm auf.

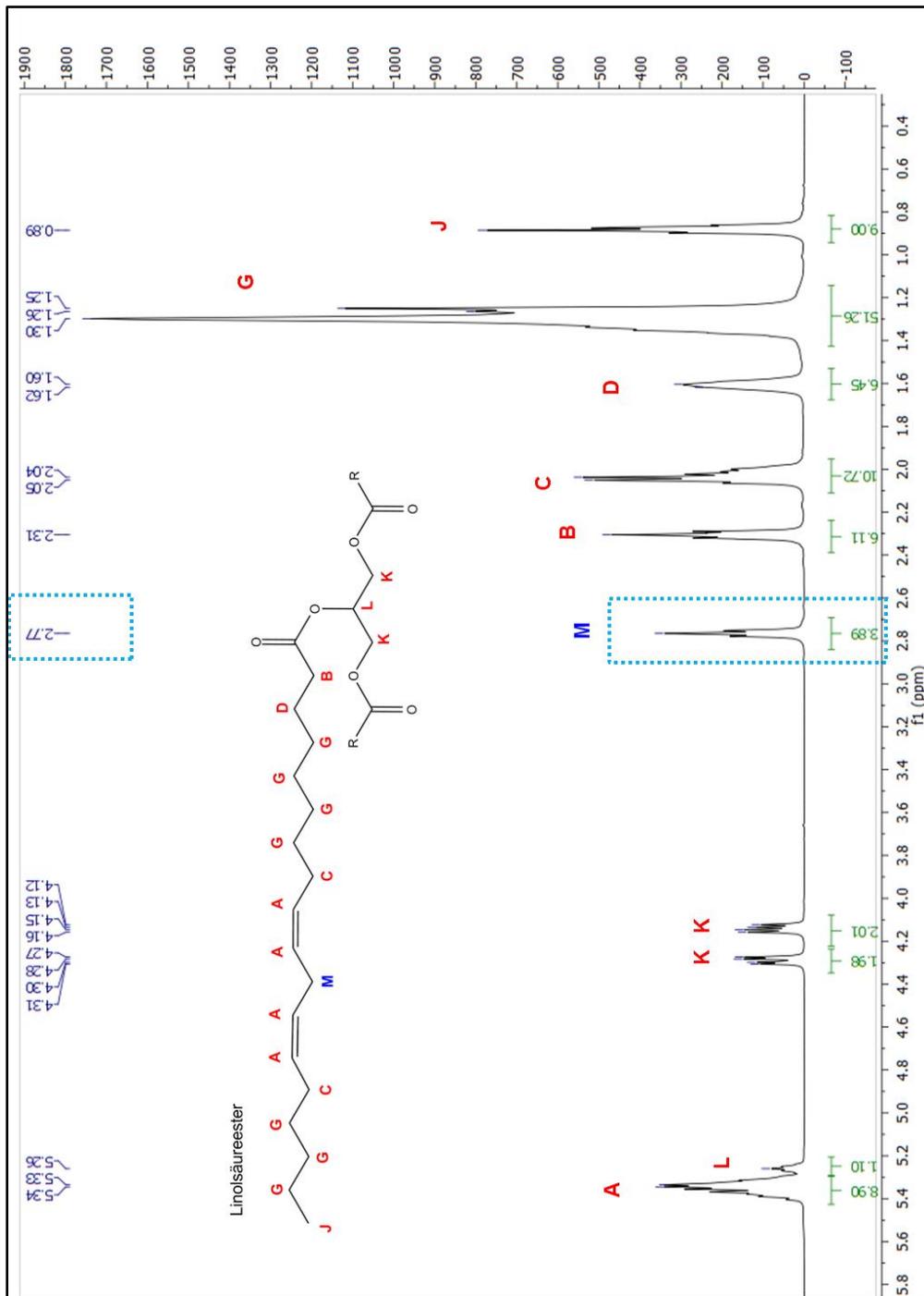


**Abbildung 7-35:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von HOSO inklusive der Zuordnung aller Peaks zu den entsprechenden Protonen der Hauptkomponente Ölsäuretriester. Die terminale Methylgruppe J weist die geringste chemische Verschiebung auf. Es folgen die Methylengruppen E, F, G, D, C und B. Die größte chemische Verschiebung weisen die Protonen der Doppelbindung A auf. Die fünf H-Atome des Glyceringerüsts sind bei 5.25 ppm (L), 4.28 und 4.14 ppm (K) zu finden.

Die Abbildung 7-36 zeigt  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von gewöhnlichem SO. Die Zuordnung der Protonensignale konnte analog zu denen in HOSO erfolgen. Im direkten Vergleich der beiden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von HOSO und SO lag die integrale Intensität des Peaks bei 2.76 ppm für SO deutlich höher als für HOSO. Dies lässt sich durch die unterschiedlichen Fettsäuremuster der beiden Sonnenblumenöle erklären. Wie bereits mehrfach erwähnt unterscheiden sie sich in ihrer Zusammensetzung besonders im prozentualen Anteil der beiden Fettsäureester Ölsäureester (18:1) und Linolsäureester (18:2). Bei SO liegt der Anteil des einfach ungesättigten Ölsäureesters bei 14-40 % und der Anteil des zweifach ungesättigten Linolsäureesters bei 49-74 %. Im Vergleich dazu ist der Ölsäureesteranteil in HOSO deutlich höher bei 75-90 %. Der Anteil des Linolsäureesters liegt hingegen lediglich bei 2-17 %. Der dreifach ungesättigte Linolensäureester kommt sowohl in SO als auch in HOSO nur zu 0.3 % vor, weshalb er in dieser Arbeit nicht näher betrachtet wurde. Die Tabelle 7-7 zeigt die Zuordnung der Protonen des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zu den beiden Hauptkomponenten Ölsäureester und Linolsäureester aus HOSO und SO.

**Tabelle 7-7:** Zuordnung der Protonen aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von HOSO und SO zu den beiden Hauptkomponenten Ölsäure und Linolsäure.

Peak	$\delta$ [ppm]	Proton	Ölsäure	Linolsäure
<b>A</b>	5.34	Olefin	C9, C10	C9, C10, C12, C13
<b>M</b>	2.76	Diallyl		C11
<b>B</b>	2.30	$\alpha$ -Carboxyl	C2	C2
<b>C</b>	2.01	$\alpha$ -Olefin	C8, C11	C8, C14
<b>D</b>	1.60	$\beta$ -Carboxyl	C3	C3
<b>E</b>			C4	
<b>F</b>	1.26	Methylen	C5, C6, C7, C12	C4, C5, C6, C7, C15, C16, C17
<b>G</b>			C13, C14, C15, C16, C17	
<b>J</b>	0.87	Methyl	C18	C18



**Abbildung 7-36:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von SO. Zur Vereinfachung wurden die Methylengruppen E, F und G aus Abbildung 7-35 als G zusammengefasst. Zusätzlich ist neben der Zuordnung für Ölsäureestergruppen die Zuordnung von Linolsäureestergruppen gezeigt. Der Peak bei 2.76 ppm mit der integralen Intensität von 3.83 wird der Methylengruppe (Diallyl) M zwischen den beiden Doppelbindungen zugeordnet.

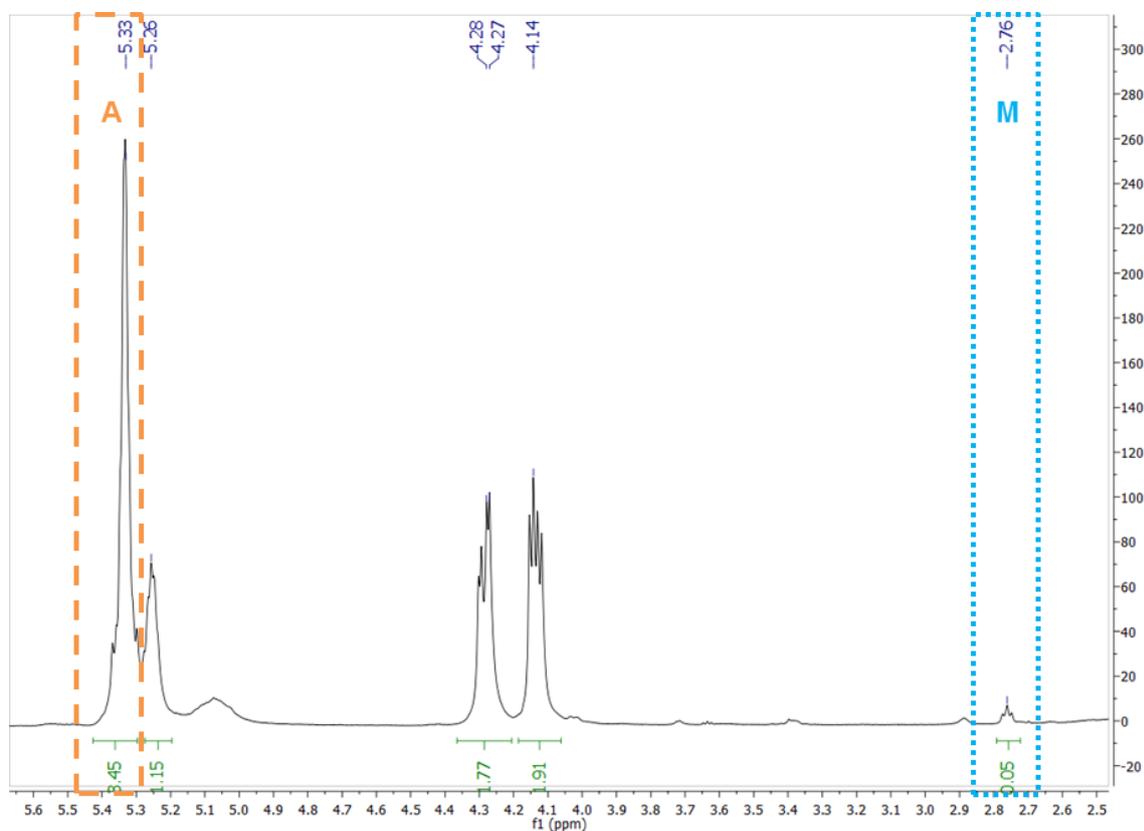
Die Bestimmung der integralen Intensität (Tabelle 7-8) spielt bei der Auswertung von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren eine wichtige Rolle, da die relative Anzahl der Wasserstoffatome proportional zum Integral des genannten ist. Die relevanten Informationen für die Auswertung von den NMR-Spektren von pflanzlichen Ölen stammen laut FAUHL et al.<sup>27</sup> von den Peaks A, M und D, welche den Anteil MUFA, PUFA und FA wieder spiegeln. Es besteht in der Folge die Möglichkeit das Verhältnis PUFA zu MUFA zu bestimmen. Hierfür teilt man die integrale Intensität für den Peak M, der für den Anteil mehrfach ungesättigter Verbindungen steht, durch die integrale Intensität von Peak A, welcher für den Anteil einfach ungesättigter Verbindungen steht. Für HOSO liegt das Verhältnis von PUFA zu MUFA bei 7 % und für SO bei 43 %. Der Peak D, welcher für die FA steht, wurde in der weiteren Auswertung nicht näher betrachtet, da diese keinen entscheidenden Einfluss auf die Verknüpfungsreaktion haben und sowohl bei HOSO (6.29) als auch bei SO (6.41) im gleichen Bereich lagen.

**Tabelle 7-8:** Integrale Intensität der Peaks A, L, K, M, B, C, D, E, F, G und J mit zugehöriger chemischer Intensität  $\delta$  der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von HOSO und SO.

Peak	$\delta$ [ppm]	Integrale Intensität	
		HOSO	SO
A	5.34	5.97	8.90
L	5.25	1.01	1.10
K	4.28	1.89	1.97
K	4.14	1.95	2.00
M	2.76	0.44	3.87
B	2.30	6.01	6.09
C	2.01	11.21	10.73
D	1.60	6.29	6.41
E, F, G	1.26	61.40	50.90
J	0.87	9.00	9.00

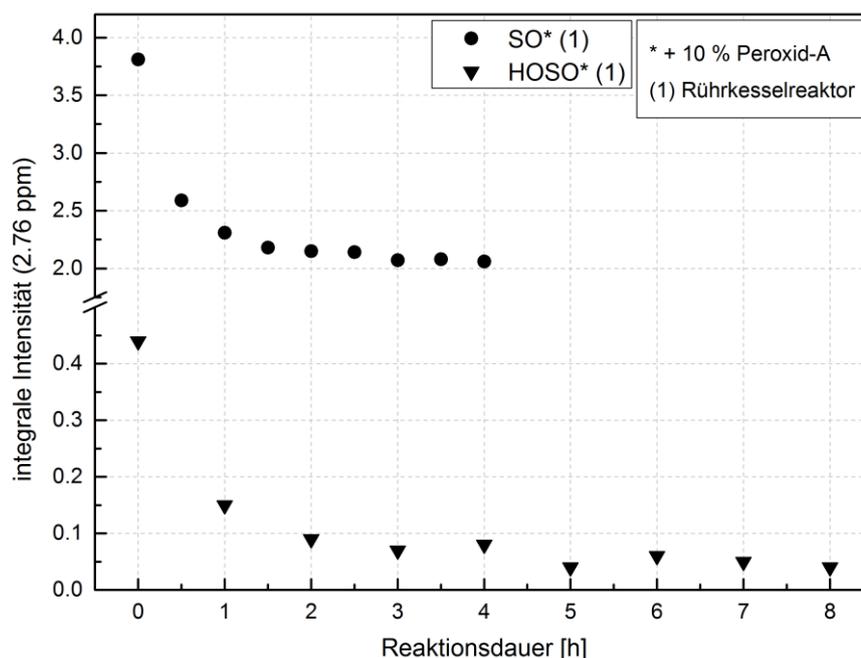
### 7.5.2 NMR-Spektroskopie der Verknüpfungsprodukte

Die Verknüpfungsprodukte C-HOSO und C-SO wurden ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht. Die Verknüpfungsreaktionen von HOSO oder SO erfolgten mit einem jeweiligen Massenanteil von 10 % Peroxid-A bezogen auf das Monomer im diskontinuierlichen Rührkesselreaktor bei 155 °C unter Schutzgasatmosphäre. Die Reaktionsdauer lag für die Reaktion mit HOSO acht Stunden und für die Reaktion mit SO bei vier Stunden. Der Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigte eine deutliche Verringerung der integralen Intensität des Diallyl-Peaks (M) bei 2.76 ppm sowie des Protonensignals der Doppelbindung bei 5.34 ppm (A) während der Vernetzungsreaktion. Im Verknüpfungsprodukt C-HOSO nahm die integrale Intensität nach acht Stunden Reaktionsdauer für den Peak bei 2.76 ppm von 0.44 auf 0.05 ab. Für den Doppelbindungspeak bei 5.34 ppm nahm die integrale Intensität von 5.97 auf 3.45 nach acht Stunden Reaktionsdauer ab. Die Abbildung 7-37 zeigt beispielhaft den Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von C-HOSO mit den relevanten Peaks bei 2.76 ppm und 5.34 ppm. Die kompletten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von C-HOSO und C-SO sind im Anhang in den Abbildungen 10-3 und 10-4 gezeigt.



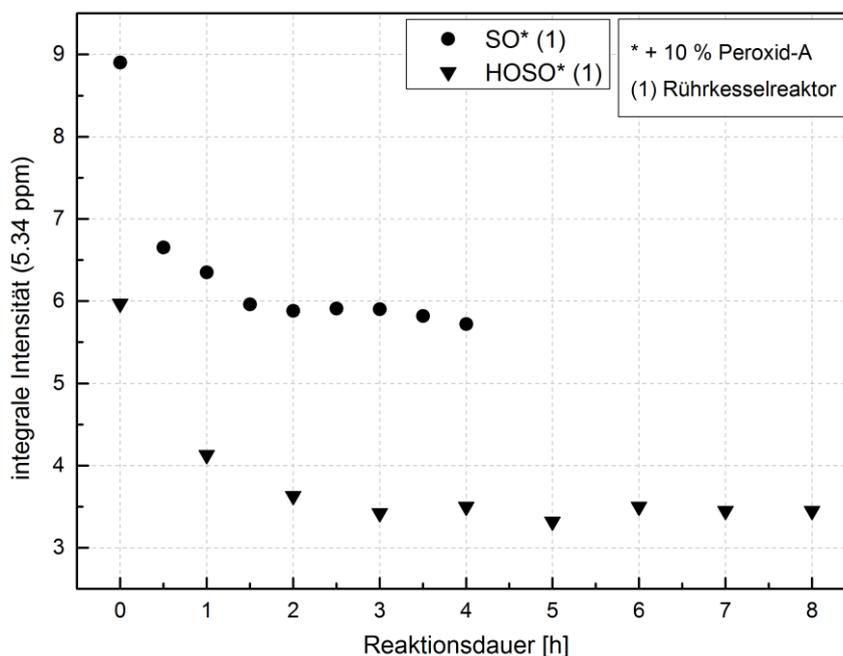
**Abbildung 7-37:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von C-HOSO (B34) mit den beiden relevanten Peaks bei 2.76 ppm (M) und 5.34 ppm (A). Die integrale Intensität von Peak M lag bei 0.05 und von Peak A bei 3.45.

Die integrale Intensität des  $^1\text{H}$ -NMR-Signals bei 2.76 ppm lag für das Monomer SO zu Beginn der Reaktion bei 3.81. Im Vergleich dazu lag die Anfangsintensität für das Monomer HOSO bei 0.44. Diese große Differenz lässt sich, wie bereits in 7.5.1 erwähnt, durch die unterschiedliche Zusammensetzung der beiden Pflanzenöle erklären. Der Verlauf der integralen Intensität in Abbildung 7-38 zeigt, dass die integrale Intensität für beide Monomere zu Beginn der Reaktion stark abnimmt. Im Verlauf der Reaktion wurde die Abnahme der integralen Intensität dann geringer und pendelte sich bei einem relativ konstanten Wert ein. Für SO fiel die integrale Intensität von 3.81 auf 2.06 um 46 % nach vier Stunden Reaktionsdauer. Bei dem Monomer HOSO fiel der Wert nach vier Stunden Reaktionsdauer von 0.44 auf 0.08 um 82 %. Der Wert für die integrale Intensität nahm schließlich weiter bis auf 0.04 bei einer Reaktionsdauer von acht Stunden ab. Dies entspricht einem Abfall von 91 %. Prozentual betrachtet ist der Abfall für das Monomer HOSO somit deutlich größer als für das Monomer SO.



**Abbildung 7-38:** Verlauf der integralen Intensität des  $^1\text{H}$ -NMR-Signals bei 2.76 ppm der Verknüpfungsreaktion im Rührkesselreaktor. Der Vergleich zwischen den Monomeren SO und HOSO zeigt, die höhere integrale Intensität von SO. Allerdings ist der zeitliche Verlauf der integralen Intensität beider Monomere ähnlich.

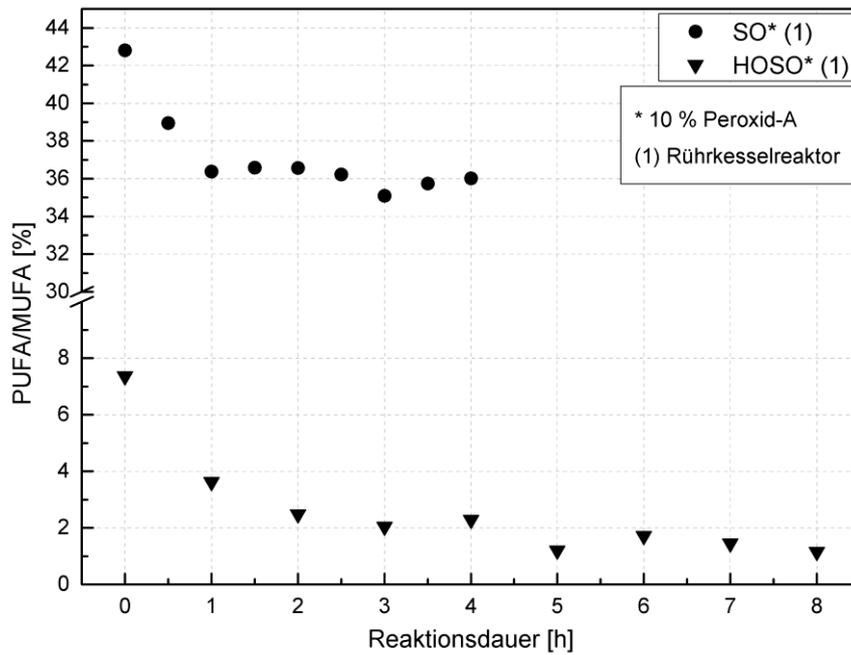
Die Abbildung 7-39 zeigt den Verlauf der integralen Intensität des Signals bei 5.34 ppm. Die integrale Intensität nahm während des Verlaufs der Reaktion ab, ähnlich wie bei dem Signal bei 2.76 ppm, zu Beginn der Reaktion schneller und blieb dann konstant. Für das Monomer SO fiel der Wert von 8.90 auf 5.72, was einem prozentualen Abfall von 36 % entspricht. Für HOSO fiel der Wert von 5.97 auf 3.45 nach vier Stunden Reaktionsdauer und auf 3.45 nach acht Stunden Reaktionsdauer. Insgesamt betrug der Abfall der integralen Intensität 42 %.



**Abbildung 7-39:** Verlauf der integralen Intensität des  $^1\text{H}$ -NMR-Signals bei 5.34 ppm der Verknüpfungsreaktion im Rührkesselreaktor. Der Vergleich zwischen den Monomeren SO und HOSO zeigt, die höhere integrale Intensität bei SO. Allerdings ist der zeitliche Verlauf der integralen Intensität beider Monomere ähnlich.

Des Weiteren wurde das Verhältnis von PUFA zu MUFA bestimmt. Hierfür wurde die integrale Intensität für Peak M (PUFA), durch die integrale Intensität von Peak A (MUFA) geteilt. Vor der Verknüpfungsreaktion lag das Verhältnis von PUFA zu MUFA für HOSO bei 7 % und für SO bei 43 %. Im Verlauf der Reaktion nahm der Wert für HOSO auf etwas über 1 % ab. Die Anzahl der mehrfach ungesättigten Verbindungen nahm somit ab. Für SO verringerte sich der Wert lediglich auf 36 %, so dass immer noch eine größere Anzahl mehrfach ungesättigten Verbindungen vorhanden war.

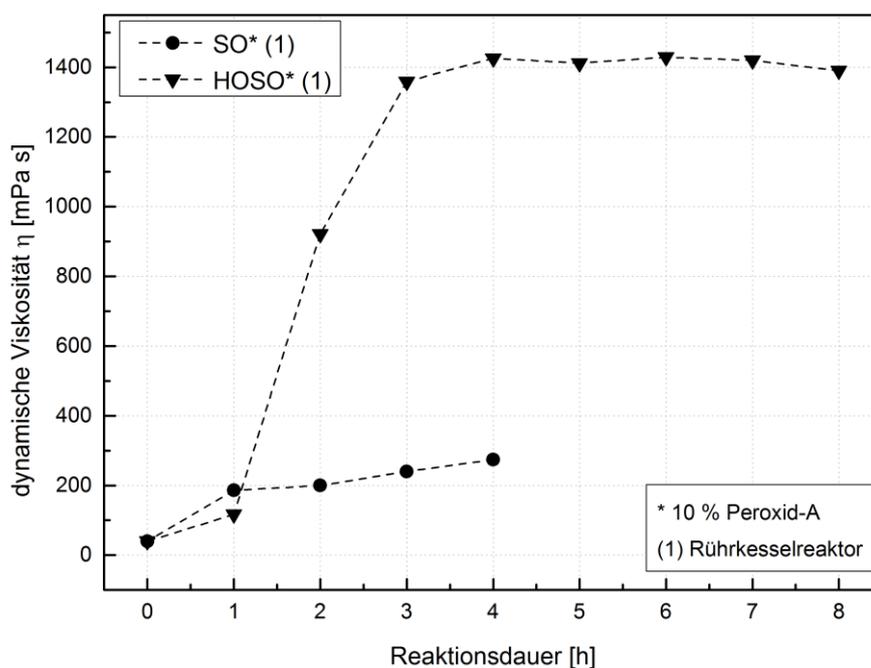
dungen vorhanden war. In Abbildung 7-40 sind beide Verläufe für die oben beschriebenen Verknüpfungsreaktionen gezeigt.



**Abbildung 7-40:** Verlauf des Verhältnisses von PUFA zu MUFA der Verknüpfungsreaktion im Rührkesselreaktor mit fortlaufender Reaktionsdauer. Für das Monomer HOSO sinkt das Verhältnis zwischen PUFA und MUFA im Verlauf der Reaktion ab. Für das Monomer SO sinkt das Verhältnis zwischen PUFA und MUFA zunächst auch ab, kehrt dann jedoch zu seinem Ausgangswert zurück.

Abschließend wurden die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie zusammen mit den Ergebnissen der rheologischen Untersuchungen (Abbildung 7-41) betrachtet. Die dynamische Viskosität  $\eta$  der Verknüpfungsreaktion von HOSO mit Peroxid-A stieg von 40 mPa s auf 1400 mPa s. Diese Steigerung um das 35-fache erfolgte analog zum Abfall der integralen Intensität der beiden betrachteten Signale bei 2.76 ppm (M) und 5.34 ppm (A). Ähnlich ist der Verlauf der dynamischen Viskosität für die Reaktion von SO mit Peroxid-A, diese stieg von 40 mPa s auf 270 mPa s nur knapp um das Siebenfache. Der Anstieg der dynamischen Viskosität erfolgte langsamer und erreichte einen geringeren Maximalwert. Der Abfall der integralen Intensität der beiden betrachteten Peaks bei 2.76 ppm (M) und 5.34 ppm (A) er-

folgte ebenfalls langsamer und die erhaltenen Werte der integralen Intensität lagen höher. Das handelsübliche SO war demnach reaktionsträger und zeigte nicht das gleiche Verhalten wie HOSO. Es konnte nur 20 % der erwünschten dynamischen Viskosität  $\eta$  von 1000 mPa s erhalten werden. Dies spiegelte sich auch in den Ergebnissen der NMR-Spektroskopie wieder, da der Abfall der integralen Intensität für die Peaks A und M deutlich geringer war als für die Verknüpfungsreaktion von HOSO. Die dynamische Viskosität als Maß für die Verknüpfung steigt viel stärker als die JZ als Maß für die Anzahl der enthaltenen Doppelbindungen sinkt (siehe Kapitel 7.4), da die Verknüpfung auch an den Diallyl-Protonen stattfand.



**Abbildung 7-41:** Vergleich des Verlaufs der dynamische Viskosität  $\eta$  für die Vernetzungen von HOSO und SO mit Peroxid-A ( $c_{\text{Peroxid-A}} = 10 \%$ ,  $T = 155 \text{ °C}$ ) im Rührkesselreaktor. Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte mit dem AR-G2 Rheometer der Firma TA INSTRUMENTS (CP,  $R = 30 \text{ mm}$ ,  $\beta = 2^\circ$ ,  $a = 54 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $T = 40 \text{ °C}$ ).

Um das Verhalten der Doppelbindung bei der Reaktion mit einem anderen Peroxid zu untersuchen, wurde eine Epoxidierung von HOSO mit Wasserstoffperoxid an der Doppelbindung durchgeführt. Die Abbildung 10-5 im Anhang 10.3 zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von epoxidiertem HOSO (E-HOSO). Die Reaktionsbedingungen sind in Kapitel 6.3.3 genannt und erfolgten nach EICHHOLZ.<sup>33</sup> Das  $^1\text{H-NMR}$ -

Spektrum von E-HOSO enthielt gegenüber dem Spektrum von C-HOSO ein Epoxid-Signal mit einer chemischen Verschiebung von 2.89 ppm und einer integralen Intensität von 2.56.<sup>33</sup> Die integrale Intensität des Doppelbindungspeaks bei 5.34 ppm (A) verringerte sich von 5.97 auf 2.61. Dies entsprach einer Verringerung von 56 %, was ein deutliches Indiz für eine Reaktion an der Doppelbindung lieferte. Für die Verknüpfungsreaktionen von HOSO und SO mit Peroxid-A lagen die Werte niedriger bei 42 % und 36 %. Allerdings nahm auch die integrale Intensität des Signals bei 2.77 ppm (M) ab. Diese lag für HOSO bei 0.44 und fiel während der Epoxidierung auf 0.13, was einer Verringerung um 70 % entsprach. Für C-HOSO nahm die integrale Intensität um 81 % und für C-SO um 46 % ab. Demnach scheint, ähnlich wie bei der Verknüpfungsreaktion mit HOSO mit Peroxid-A, ebenfalls eine Reaktion in der Diallyl-Position stattzufinden, wobei die Reaktion an der Doppelbindung mit Wasserstoffperoxid bevorzugt scheint.

Die Tabelle 7-9 liefert eine Übersicht der Ergebnisse für die integrale Intensität der Signale bei 2.76 ppm (M) und 5.34 ppm (A), sowie das Verhältnis von PUFA zu MUFA und die dynamische Viskosität von HOSO, C-HOSO, SO, C-SO und E-HOSO. Für die Verknüpfungsreaktion von HOSO mit Peroxid-A konnte festgestellt werden, dass die integrale Intensität beider relevanter <sup>1</sup>H-NMR-Signale während der Reaktion geringer wurde. Prozentual betrachtet war die Verringerung der integralen Intensität der Diallyl-Protonen (M) doppelt so groß wie für die Doppelbindungsprotonen (A) bei 5.34 ppm. Der ohnehin geringe Anteil an PUFA sank weiter, was auch das Verhältnis von PUFA zu MUFA zeigte.

**Tabelle 7-9:** Übersicht der integralen Intensität bei 2.76 ppm (M) und 5.34 ppm (A), sowie dem Verhältnis von PUFA zu MUFA und der dynamischen Viskosität  $\eta$  der fünf betrachteten Verbindungen HOSO, C-HOSO, SO, C-SO und Epoxid.

	HOSO	C-HOSO	SO	C-SO	E-HOSO
<b>2.76 ppm (M)</b>	0.44	0.04	3.81	2.06	0.13
<b>5.34 ppm (A)</b>	5.97	3.45	8.90	5.72	2.61
<b>PUFA/MUFA [%]</b>	7	1	43	36	5
<b><math>\eta</math> [mPa s]</b>	40	1400	40	270	97*

\* Epoxidierung nach Vorschrift nach Saithai<sup>52</sup>

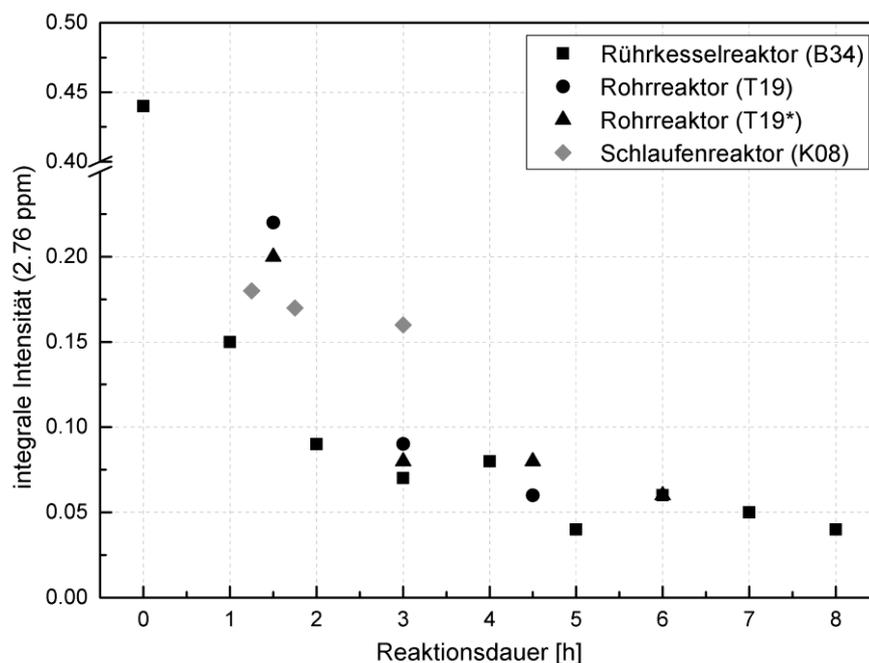
Mechanistisch betrachtet kann die Verknüpfungsreaktion auf zwei Wegen erfolgen. Die freie radikalische Polymerisation (Kapitel 4.3.1) würde die Reaktion an der Doppelbindung bevorzugen, wodurch sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die integrale Intensität des Doppelbindungspeaks deutlich verringern würde oder der Peak komplett verschwinden würde. Die JZ würde sich ebenfalls deutlich verringern. Bei der Lipid-Peroxidation (Kapitel 4.3.2) würde sich die integrale Intensität des Diallyl-Peaks verringern, da eines der Diallyl-Protonen durch freie Radikale abstrahiert wird. Am resonanzstabilisierten Allyl-Radikal könnten nun Peroxid-Radikale addieren, was sich bei bifunktionellen Peroxiden, wie Peroxid-A, am anderen Ende des Moleküls wiederholen kann (Doppelte Lipid-Peroxidation). Da im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von C-HOSO keine Signale von Hydroperoxiden ( $\delta = 10 - 11$  ppm) oder Aldehyden ( $\delta = 9 - 11$  ppm) gefunden wurden, fand keine Reaktion nach dem Mechanismus der Autoxidation (Kapitel 4.3.2) statt. Generell ist das System mit HOSO als Edukt eher als ungünstig zur Untersuchung des Mechanismus zu betrachten, da es sich um keine Reinstoffe handelt und es demnach sehr schwierig ist eine genaue Aussage über den Reaktionsmechanismus zu treffen. Nach den erhaltenen Ergebnissen der NMR-Spektroskopie findet anders als zunächst erwartet nicht signifikant eine freie radikalische Polymerisation statt, sondern auch eine Lipid-Peroxidation.

### 7.5.3 Vergleich der Verknüpfungsprodukte aus den drei Reaktortypen

Die NMR-Spektren der Verknüpfungsprodukte aus dem diskontinuierlichen Rührkesselreaktor wurden bereits in 7.5.2 ausführlich betrachtet. Zusätzlich wurden in diesem Kapitel die Verknüpfungsreaktionen im kontinuierlichen PTFE-Rohrreaktor und im kontinuierlichen Schlaufenreaktor betrachtet. Die Versuchsreihe T19 ( $C_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ,  $T = 170\text{ °C}$ ,  $p = 5\text{ bar}$ ,  $\tau = 30\text{ min}$ , 1 Charge = 3  $\tau$ ) stammte aus dem kontinuierlichen PTFE-Rohrreaktor R2. Die Versuche im Schlaufenreaktor wurden mit einem Massenanteil Peroxid-A von 8 % bei 170 °C und einer mittleren Verweilzeiten  $\tau$  von 30 Minuten (K08a: 1.75 h und 3 h) und 60 Minuten (K08b: 1.25 h) durchgeführt. Da alle NMR-Spektren von C-HOSO der drei Reaktortypen große Ähnlichkeiten aufweisen, wurden in diesem Abschnitt lediglich die Integralintensität der Peaks bei 2.76 ppm und 5.34 ppm sowie das Verhältnis von PUFA zu MUFA genauer betrachtet.

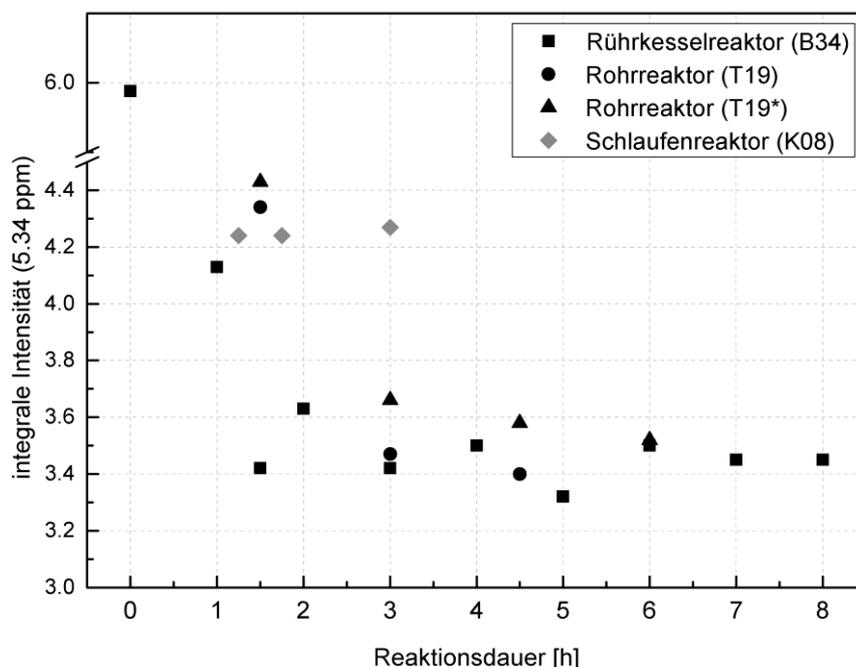
Die Integralintensität der Diallyl-Protonen bei 2.76 ppm (M) nahm im kontinuierlichen PTFE-Rohrreaktor mit fortlaufender Reaktionsdauer analog zu den Ergebnissen für die Verknüpfungsreaktion im Rührkesselreaktor ab (Abbildung 7-42). Allerdings lag der Wert nach 1.5 Stunden Reaktionsdauer (1. Charge) im Rohrreaktor mit 0.22 höher als nach einer Stunde Reaktionsdauer im Rührkesselreaktor.

Im Rührkesselreaktor lag der Wert nach einer Stunde bei 0.15. Für die beiden folgenden Chargen nach einer Versuchsdauer von drei und viereinhalb Stunden lagen die Werte bei 0.09 und 0.06 im Bereich der Werte aus dem Rührkesselreaktor. Die Produkte aus der Versuchsreihe T19 wurden nach der Reaktion im PTFE-Rohrreaktor zusätzlich im Rührkesselreaktor für 2 Stunden auf 160 °C erhitzt (T19\*), was die dynamische Viskosität der Chargen deutlich steigerte (Kapitel 7.3.3). Die integrale Intensität von Signal M für T19\* änderte sich im Vergleich zu den Werten von T19 nur wenig. Im Vergleich dazu blieb die integrale Intensität der Verknüpfungsprodukte aus dem Schlaufenreaktor bei Werten über denen aus dem Rührkesselreaktor nach einer Stunde Reaktionsdauer. Sie lagen bei 0.17, 0.16 und 0.18.



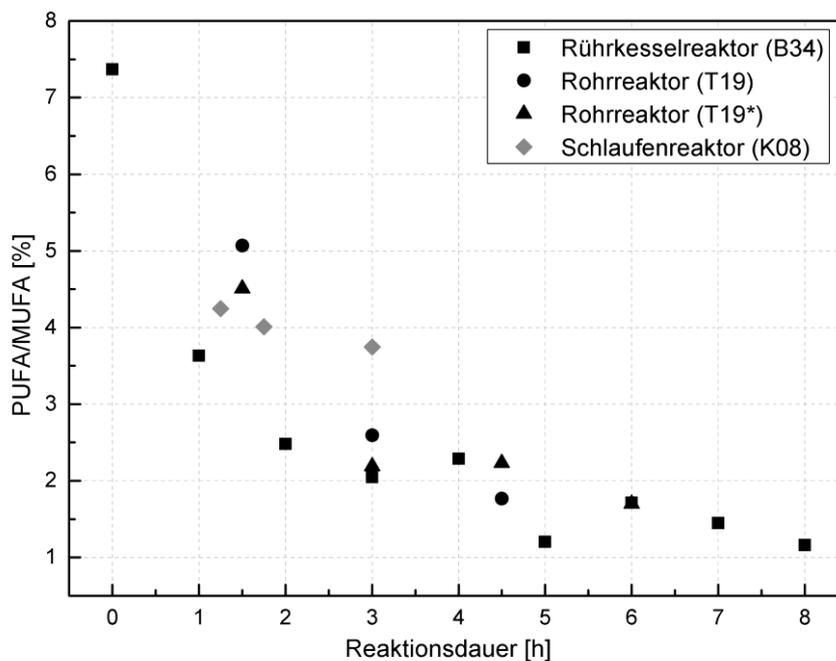
**Abbildung 7-42:** Integralintensität des  $^1\text{H}$ -NMR-Signals bei 2.76 ppm von C-HOSO aus verschiedenen Reaktortypen. Neben Verknüpfungsreaktionen aus dem diskontinuierlichen Rührkesselreaktor sowie aus dem im kontinuierlichen PTFE-Rohrreaktor (T19) und kontinuierlichen Schlaufenreaktor (K08) mit einer mittleren Verweilzeit von 30 Minuten. Zudem T19 mit nachgeschaltetem Reaktionsschritt im Rührkesselreaktor (T19\*). Versuch K08 aus der Arbeit von BRANDT.<sup>32</sup>

Die integrale Intensität der Doppelbindungsprotonen bei 5.34 ppm (A) verringerte sich nach einer Stunde Reaktionsdauer im Rührkesselreaktor von zunächst 5.97 auf 4.13 und dann weiter auf 3.45 nach acht Stunden Reaktionsdauer (Abbildung 7-43). Im Vergleich dazu lag der Wert bei 1.5 Stunden Reaktionsdauer im Rohrreaktor bei 4.34. Im Anschluss nahm die Integralintensität weiter ab und erreichte nach drei Stunden Reaktionsdauer einen Wert von 3.47 und nach 4.5 Stunden einen Wert von 3.4, was im Bereich der Integralintensitäten der Verknüpfungsprodukte aus dem Rührkesselreaktor lag. Für T19\* lagen die Werte stets etwas höher als von T19. Nach 1.5 Stunden lag der Wert bei 4.43, nach 3 Stunden bei 3.66 und nach 4.5 Stunden bei 3.58. Die integrale Intensität der Verknüpfungsprodukte aus dem kontinuierlichen Schlaufenreaktor lag mit 4.24 und 4.27 im Bereich der Werte aus dem Rührkesselreaktor nach einer Stunde Reaktionsdauer.



**Abbildung 7-43:** Integralintensität des  $^1\text{H}$ -NMR-Signals bei 5.34 ppm von C-HOSO aus verschiedenen Reaktortypen. Neben Verknüpfungsreaktionen aus dem diskontinuierlichen Rührkesselreaktor sowie aus dem im kontinuierlichen PTFE-Rohrreaktor (T19) und kontinuierlichen Schlaufenreaktor (K08) mit einer Verweilzeit von 30 Minuten. Zudem T19 mit nachgeschaltetem Reaktionsschritt im Rührkesselreaktor (T19\*). Versuch K08 aus der Arbeit von BRANDT.<sup>32</sup>

Im Anschluss wurde für die Verknüpfungsprodukte aus den beiden kontinuierlichen Reaktoren das Verhältnis zwischen PUFA und MUFA bestimmt, was in Abbildung 7-44 gezeigt ist. Für den Rohrreaktor lag das prozentuale Verhältnis von PUFA zu MUFA nach 1.5 Stunden bei 5 %, nach drei Stunden bei 2,6 % und nach 4.5 Stunden bei 1.8 %. Für T19\* lagen die Werte bei 1.5 Stunden (4.5 %) und 3 Stunden (2.2 %) Reaktionsdauer etwas niedriger als von T19. Nach 4.5 Stunden Reaktionsdauer lag der Wert von T19\* bei 2.2 % und somit etwas höher als bei T19. Im kontinuierlichen Schlaufenreaktor lagen alle drei ermittelten Werte im Bereich von 4 % und damit etwas höher als der Wert für die Verknüpfungsreaktion im Rührkesselreaktor nach einer Stunde, welcher bei 3.6 % lag.



**Abbildung 7-44:** Verlauf des Verhältnisses von PUFA zu MUFA der Verknüpfungsreaktion mit fortlaufender Reaktionsdauer in den drei unterschiedlichen Reaktortypen. Neben Verknüpfungsreaktionen aus dem diskontinuierlichen Rührkesselreaktor sowie aus dem im kontinuierlichen PTFE-Rohrreaktor (T19) und kontinuierlichen Schlaufenreaktor (K08) mit einer mittleren Verweilzeit von 30 Minuten. Zudem T19 mit nachgeschaltetem Reaktionsschritt im Rührkesselreaktor (T19\*). Versuch K08 aus der Arbeit von BRANDT.<sup>32</sup>

Im Vergleich mit den Ergebnissen der rheologischen Untersuchungen (Kapitel 7.3.4, Abbildung 7-30), zeigten die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie aller drei Reaktortypen größere Übereinstimmungen. Konnten bei der Untersuchung der dynamischen Viskosität noch große Differenzen der einzelnen Methoden festgestellt werden, so lagen die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie enger zusammen. Trotz geringer Viskositätserhöhungen hatte demnach bereits eine Verknüpfungsreaktion an der Doppelbindung und der Diallyl-Gruppe begonnen. Der Reaktionsstart der Verknüpfung konnte somit auch in den Reaktoren der kontinuierlichen Verfahren gelingen. Allerdings konnte die Reaktion dort nicht vollständig beendet werden, was an den zu kurzen mittleren Verweilzeiten lag. Mit Hilfe von Versuchsreihe T19 konnte gezeigt werden, dass die begonnene Verknüpfungsreaktion aus dem kontinuierlichen Rohrreaktor im diskontinuierlichen Rührkesselreaktor beendet werden konnte. Allerdings konnte kein konkreter Zusammenhang zwischen dem Verlauf der dynamischen Viskosität und der integralen Intensitäten festgestellt werden.

## **7.6 Bestimmung des Initiator-Massenanteils in den Verknüpfungsprodukten mittels ATR-FTIR-Spektroskopie**

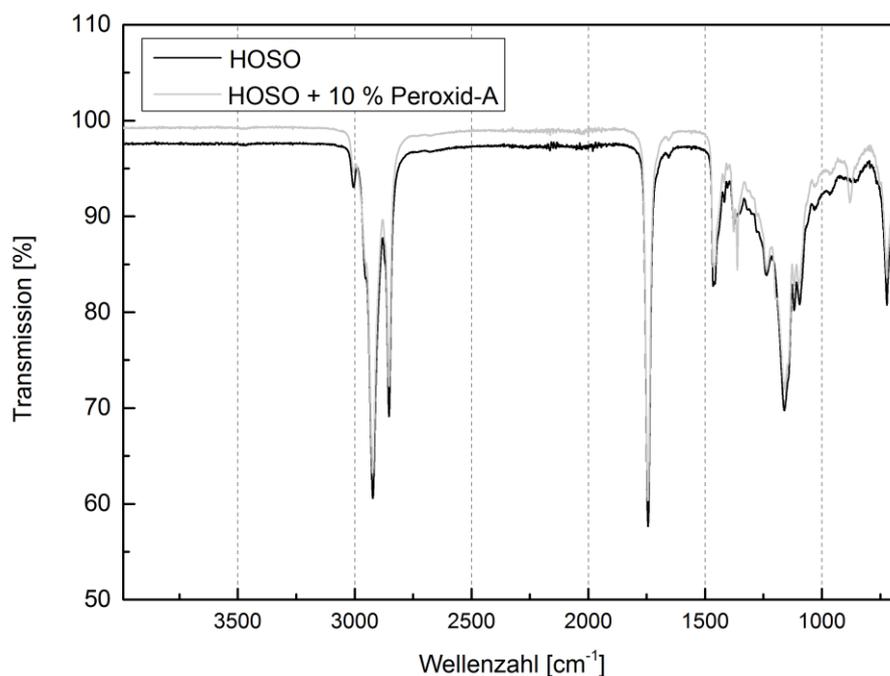
### **7.6.1 Methode zur Bestimmung des Massenanteils des Initiators**

Zur Bestimmung des Massenanteils des Initiators Peroxid-A wurde die ATR-FTIR-Spektroskopie ausgewählt. Diese Methode sollte zeigen wie sich der Massenanteil des Initiators Peroxid-A im Verlauf der fortschreitenden Reaktion verhält. Besonders der Massenteil von Peroxid-A in C-HOSO ist interessant, da bei Peroxiden auch stets die Lagerfähigkeit besonders im Hinblick auf die Haltbarkeit und die Sicherheit eine Rolle spielt. Peroxide stellen in großen Mengen häufig ein Sicherheitsrisiko dar. Es sind demnach besonders niedrige Massenanteile wünschenswert, was zugleich die Reinheit des Verknüpfungsproduktes erhöhen würde.

Für die IR-spektroskopischen Untersuchungen wurde die Methode der abgeschwächten Totalreflexion (ATR, *attenuated total reflection*) gewählt. Hierbei werden flüssige Proben in das evaneszente Feld gebracht und die Intensität des reflektierten Lichtes an der jeweiligen flüssigen Probe gemessen. Diese Methode macht es möglich Rückschlüsse auf das absorbierende Medium zu ziehen. Bei der Bestrahlung der Probe werden bestimmte Frequenzbereiche der elektromagnetischen Wellen absorbiert, da es zu Schwingungsanregung der Molekülbindungen kommt. Diese angeregten Schwingungen sind dann als Peak im Spektrum zu finden. Da die zur Schwingungsanregung benötigte Energie charakteristisch für die jeweilige Bindung ist, können funktionelle Gruppen und (unbekannte) Moleküle so identifiziert werden. Da nur dann Wechselwirkungen zwischen dem Molekül

und der elektromagnetischen Strahlung möglich ist, wenn im Molekül bewegte elektrische Ladung zur Verfügung steht, sind nur Moleküle mit einem veränderbaren oder induzierbaren Dipolmoment IR-aktiv. Man unterteilt die angeregten Schwingungen in Valenz- und Deformationsschwingungen.

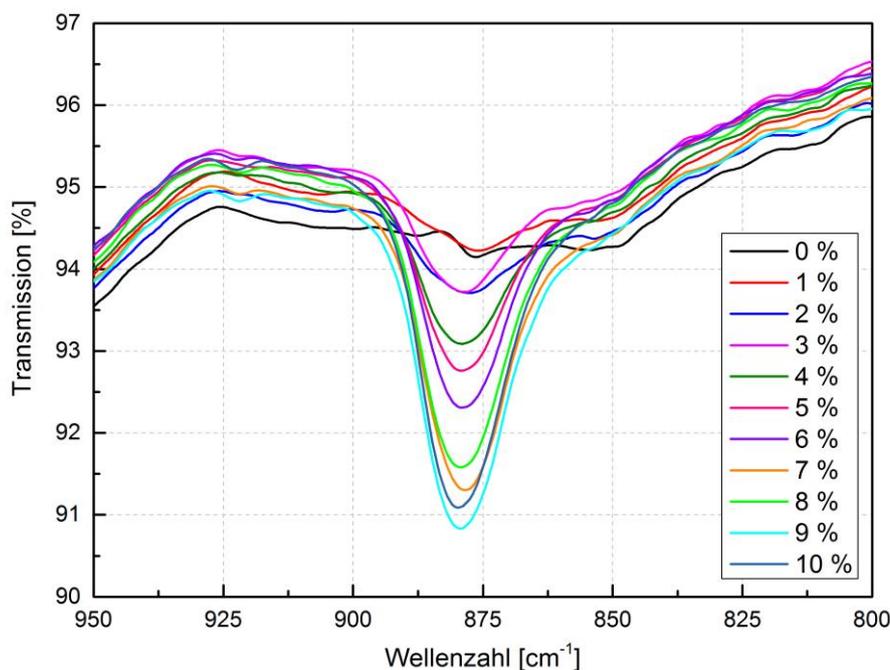
In Abbildung 7-45 ist das ATR-FTIR-Spektrum von HOSO und HOSO mit einem Massenanteil von 10 % Peroxid-A bezogen auf HOSO, aufgenommen mit dem NICOLET™ ISTM10 FT-IR Spektrometer, gezeigt. Dabei wird deutlich, dass die Spektren nahezu den gleichen Verlauf zeigen. Allerdings weist das Spektrum mit der Mischung aus HOSO und 10 % Peroxid-A im Vergleich zum reinen HOSO einen zusätzlichen charakteristischen Peak im Fingerprintbereich auf. Dieser zusätzliche Peak bei  $875\text{ cm}^{-1}$  entspricht der O-O-Valenzschwingung von Peroxiden im Wellenzahlbereich zwischen  $1000$  und  $800\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 7-45:** ATR-FTIR-Spektrum von reinem HOSO und HOSO mit einem Massenanteil von 10 % Peroxid-A. Das Spektrum wurde mit dem NICOLET™ ISTM10 FT-IR Spektrometer bei Raumtemperatur aufgenommen.

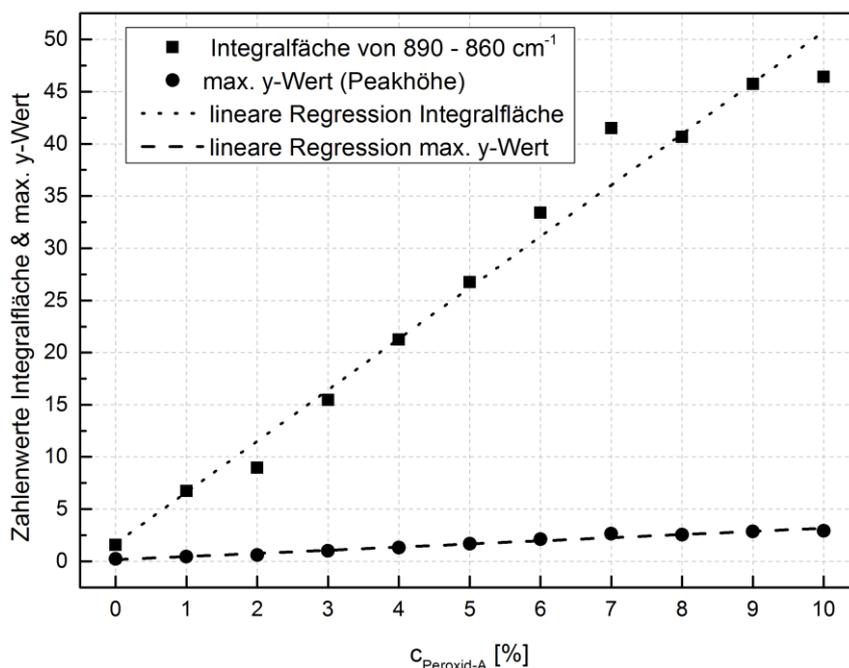
Die Entwicklung einer analytischen Untersuchungsmethode mittels ATR-FTIR-Spektroskopie, würde eine schnelle und einfache Methode zur Bestimmung des

Massenanteils Peroxid-A liefern. Um den Massenanteil des Initiators auf diesem Weg bestimmen zu können, müssen die Fläche und die Höhe des Peaks abhängig von der Menge des zugesetzten Peroxids sein. Theoretisch müsste der größte Anteil des Initiators während der Reaktion zerfallen, so dass idealerweise am Ende der Verknüpfungsreaktion kein freies Peroxid-A mehr im Produkt enthalten ist. Erste Untersuchungen hierzu wurden bereits durchgeführt<sup>87</sup> und eine Methode zur Bestimmung der Peroxidkonzentration  $c_{\text{Peroxid-A}}$  (Massenanteil Peroxid bezogen auf HOSO) entwickelt. Dabei wurde die Menge Peroxid-A in der Probe über die Intergralfläche sowie die Peakhöhe (maximaler y-Wert) des charakteristischen Peaks bei  $875\text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Die Abbildung 7-46 zeigt genannten Peak bei unterschiedlichen Massenanteilen des Initiators Peroxid-A. In der Abbildung ist bereits die Tendenz zu erkennen, dass der Peak bei geringeren Massenanteilen auch eine geringere Intensitäten, also kleinere Integralflächen und einen geringen maximalen y-Wert, aufweist.



**Abbildung 7-46:** Ausschnitt des Referenzpeaks bei  $875\text{ cm}^{-1}$  für die O-O-Valenzschwingung von Peroxid-A aus dem ATR-FTIR-Spektrum der Verdünnungsreihe V3 mit verschiedenen Massenanteilen von Peroxid-A bezogen auf HOSO. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte mit dem NICOLET™ iSTM10 FT-IR Spektrometer bei Raumtemperatur.

Die Bestimmung der Integralflächen und die Bestimmung des maximalen y-Wertes in Abbildung 7-47 erfolgte mit Hilfe der Software Origin 9, wobei zunächst eine Kalibrierung mittels Verdünnungsreihen durchgeführt wurde. Bei der Bestimmung der Integralflächen und maximalen y-Werte ist zu beachten, dass zunächst eine Basislinie für jeden Peak gesetzt werden muss, da nicht alle Peaks die gleiche Transmission aufweisen. Die Transmission wird in Prozent angegeben und ist von vielen verschiedenen Faktoren wie dem Anpressdruck oder der Dicker der Probe (*Lambert-beersches Gesetz*) abhängig. Anschließend konnten die erhaltenen Werte für die Integralfläche beziehungsweise maximalen y-Werte gegen den enthaltenen Massenanteil Peroxid-A aufgetragen werden. Durch lineare Regression konnte eine Kalibriergerade mit linearer Geradengleichung erhalten werden. Mit Hilfe der Kalibrierung aus den Verdünnungsreihen konnte der prozentuale Massenanteil von Peroxid-A bezogen auf HOSO in den Proben mit unbekannter Menge bestimmt werden. Hierzu wurde für die ATR-Spektren der Proben mit unbekanntem Massenanteil Peroxid-A ebenfalls das Integral gebildet und dessen Fläche sowie der maximale y-Wert bestimmt. Es wurden Mittelwerte aus der Integralfläche und Peakhöhe gebildet.

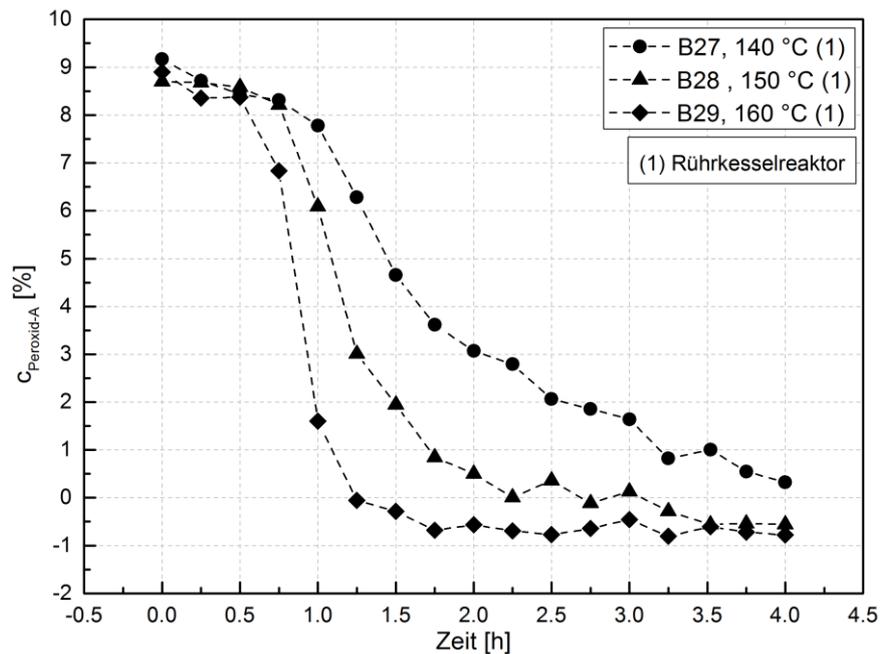


**Abbildung 7-47:** Auftragung der mit Origin 9 aus den ATR-FTIR-Spektren berechneten Integralflächen ( $875 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie des maximalen y-Wertes (Peakhöhe  $875 \text{ cm}^{-1}$ ) gegen den Massenanteil von Peroxid-A bezogen auf HOSO aus der Verdünnungsreihe V3.

### 7.6.2 Vergleich der unterschiedlichen Massenanteile in den Verknüpfungsprodukten der verschiedenen Reaktortypen

Die Bestimmung des Massenanteils Peroxid-A bezogen auf das Monomer HOSO ( $C_{\text{Peroxid-A}}$ ) in den Verknüpfungsprodukten C-HOSO aus den verschiedenen Reaktortypen erfolgte mittels ATR-FTIR-Spektroskopie mit dem NICOLET™ IS™10 FT-IR Spektrometer in Dreifachbestimmung wie in Kapitel 7.5.1 beschrieben. Für den diskontinuierlichen Betrieb im Rührkesselreaktor sind drei Reaktionen bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen ( $140 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ) über einen Zeitraum von vier Stunden untersucht worden. Über den gesamten Reaktionsverlauf von vier Stunden wurden alle 15 Minuten Proben aus dem Reaktor entnommen. Die Abbildung 7-48 zeigt den zeitlichen Verlauf von  $C_{\text{Peroxid-A}}$  für die drei Reaktionen. Zu Beginn wurde für den Versuch B27 bei einer Reaktionstemperatur von  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  ein Massenanteil von  $9.2 \%$ , für den Versuch B28 bei  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  von  $8.7 \%$  und für den Versuch B29 bei  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  von  $8.9 \%$  bestimmt. Dieser Wert hätte theoretisch bei  $10 \%$  liegen müssen, da alle Reaktionen mit einem Massenanteil von  $10 \%$  Peroxid-A bezogen auf das Monomer HOSO gestartet wurden. Alle drei Experimente zeigten aufgrund der verschiedenen Reaktionstemperaturen unterschiedliche zeitliche Verläufe des ermittelten Massenanteils von Peroxid-A. In

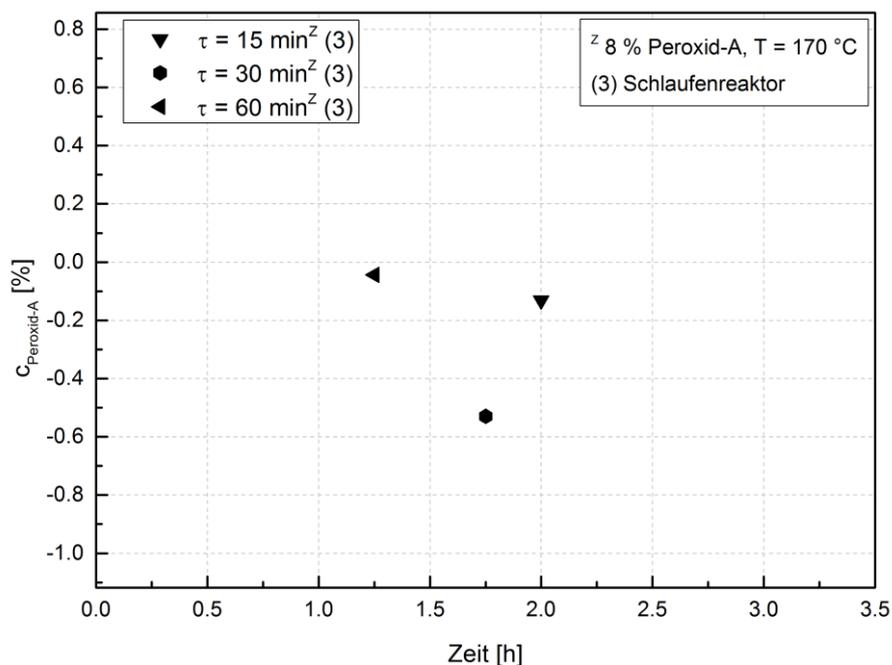
Abbildung 7-48 ist zu erkennen, dass bei 160 °C Reaktionstemperatur  $c_{\text{Peroxid-A}}$  schneller sinkt als bei den beiden niedrigeren Temperaturen. Bereits nach einer Stunde Reaktionszeit sank  $c_{\text{Peroxid-A}}$  bei 160 °C Reaktionstemperatur laut Auswertung der ATR-FTIR-Spektren auf 1.6 % und das Peroxid-A war somit nahezu komplett zerfallen. Ab 75 Minuten Reaktionsdauer lag der bestimmte Massenanteil unter 0 %. Bei einer Reaktionstemperatur von 150 °C konnte ab 1.5 h Reaktionszeit ein Massenanteil  $c_{\text{Peroxid-A}}$  von weniger als 2 % und ab 2.5 Stunden von weniger als 0.5 % bestimmt werden. Ab 3.25 Stunden lag  $c_{\text{Peroxid-A}}$  auch für diese Versuchsreihe unter 0 %. Für die Reaktionstemperatur von 140 °C lag  $c_{\text{Peroxid-A}}$  nach 3 Stunden bei 1.6 % und nach vier Stunden bei 0.3 %. Da der Zerfall von Peroxid-A temperaturabhängig ist und bei höheren Temperaturen die Halbwertszeit von Peroxid-A kleiner ist, wurde erwartet, dass  $c_{\text{Peroxid-A}}$  bei höheren Temperaturen schneller sinkt. Dies konnte mit diesen drei Experimenten bestätigt werden.



**Abbildung 7-48:** Bestimmung des Massenanteils Peroxid-A der Versuche B27, B28 und B29 (HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ) aus dem diskontinuierlichen Rührkesselreaktor mittels ATR-FTIR-Spektroskopie. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte mit dem NICOLET™ 15™10 FT-IR Spektrometer bei Raumtemperatur. Die Bestimmung des Massenanteils Peroxid-A erfolgte aus dem Mittelwert der Integralfäche und dem maximalen y-Wert, welche mit Origin 9 bestimmt wurden.

Aufgrund der starken Belagsbildung im kontinuierlichen Schlaufenreaktor verstopfte der Reaktor bei einem Massenanteil von 10 % Peroxid-A bezogen auf HOSO. Die Verknüpfungsprodukte dieser Versuche konnten nicht IR-spektroskopisch untersucht werden, da sie als Feststoffe vorlagen. Für die ATR-FTIR-Spektroskopie benötigt man jedoch flüssige Proben. Daher wurden Versuche mit geringeren Massenanteilen durchgeführt. Mittels IR-Spektroskopie wurden die drei Versuche mit einem Massenanteil von 8 % Peroxid-A bezogen auf HOSO untersucht (Abbildung 7-49). Diese wurden mit den drei Verweilzeiten  $\tau$  von 15 Minuten, 30 Minuten und 60 Minuten durchgeführt. Für alle drei bestimmten Proben lag der Wert für  $c_{\text{Peroxid-A}}$  unter 0 %. Dies spricht dafür, dass auch während der Reaktion im Schlaufenreaktor der Initiator Peroxid-A zerfällt. Allerdings konnte bei dem Einsatz von zu Beginn der Verknüpfungsreaktion 8 % Peroxid-A, keine deutliche Steigerung der dynamischen Viskosität (Kapitel 7.2.2) beobachtet werden. So konnten lediglich Werte von maximal 120 mPa s erhalten werden. Wie in Kapitel 7.1.2 beobachtet, führten Massenanteile von unter 10 %

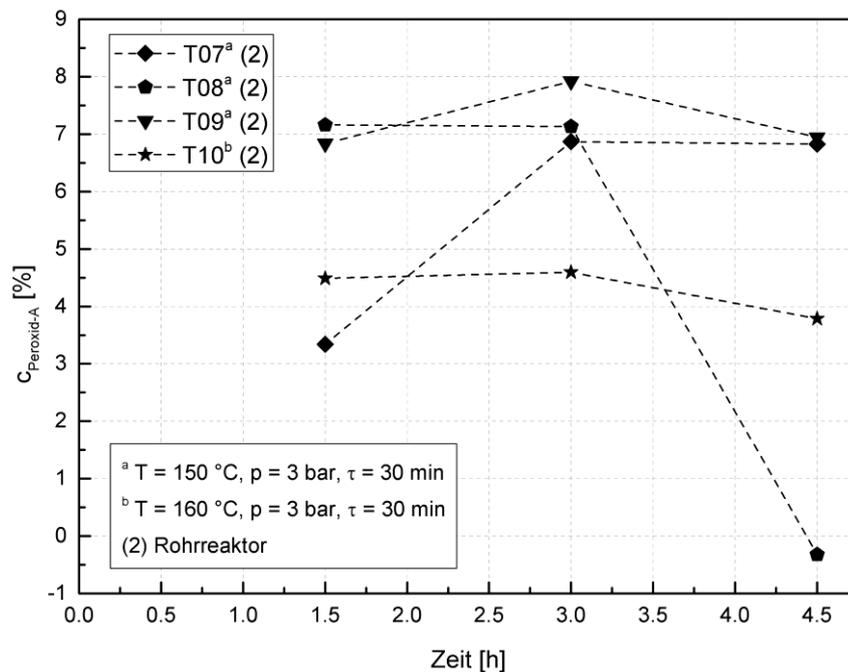
zu keiner deutlichen Steigerung der dynamischen Viskosität in den Bereich von über 1000 mPa s. Dies kann beispielsweise an den Radikalfängern in HOSO liegen, welche die Zerfallsprodukte von Peroxid-A zunächst verbrauchen.



**Abbildung 7-49:** Bestimmung des Massenanteils Peroxid-A der Versuche K07b\* ( $\tau = 15$  min), K08a ( $\tau = 30$  min) und K08b ( $\tau = 1$  h) aus dem kontinuierlichen Schlaufenreaktor mittels ATR-FTIR-Spektroskopie. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte mit dem NICOLET™ ISTM10 FT-IR Spektrometer bei Raumtemperatur. Die Bestimmung des Massenanteils Peroxid-A erfolgte aus dem Mittelwert der Integralfläche und dem maximalen y-Wert, welche mit Origin 9 bestimmt wurden. Versuche aus der Arbeit von BRANDT.<sup>32</sup>

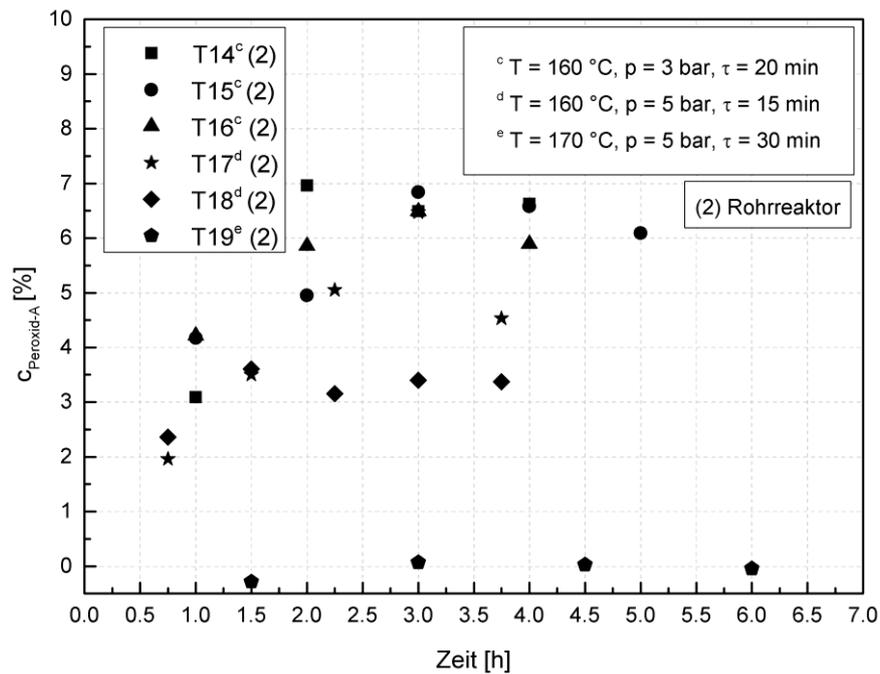
Die Reaktionen im Rohrreaktor R1 wurden mit einem Massenanteil von 10 % Peroxid-A bezogen auf das Monomer HOSO durchgeführt. Die Versuchsreihen T07, T08 und T09 wurden bei einer Reaktionstemperatur von 150 °C, einem Druck von 3 bar und mit einer mittleren Verweilzeit von 30 Minuten durchgeführt. Jeweils drei Verweilzeiten wurden zu einer Charge zusammengefasst. Für T07 lag  $C_{\text{Peroxid-A}}$  zunächst bei 3.3 % und stieg danach auf 6.9 % bzw. 6.8 %. Während der ersten Charge lag der Wert möglicherweise niedriger, da der Rohrreaktor vor Reaktionsstart mit HOSO gefüllt wurde. Bei Reaktionsstart wurde die Mischung aus HOSO und 10 % Peroxid-A hinzugepumpt. Die Verdrängung von rei-

nem HOSO dauerte aber wahrscheinlich länger an. In Versuch T08 lag der Massenanteil zunächst bei 7.2 % und 7.1 %. In der letzten Charge fiel der Massenanteil dann auf unter 0 % ab. Versuch T09 wies relativ konstante Massenanteile von 6.8 %, 7.9 % und 6.9 %. Der Versuch T10 wurde bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C und einem Druck von 3 bar durchgeführt. Die Verweilzeit lag bei 30 Minuten. Nach der ersten Charge lag  $c_{\text{Peroxid-A}}$  bei 4.5 %, nach der zweiten Charge bei 4.6 % und nach der dritten Charge bei 3.8 %. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 7-50 zusammengefasst. Die dynamische Viskosität der ersten Chargen aller vier Versuche wies nur Unterschiede von 15 mPa s auf. Die Differenz der ermittelten Massenanteile lag jedoch zwischen 3.3 % (T07) und 7.2 % (T08). Obwohl die dynamische Viskosität von T08 nur von 40 mPa s auf 51 mPa s stieg, fiel der Massenanteil für die dritte Charge auf unter 0 %. Diese beiden Ergebnisse passen nicht so gut zusammen, wobei der Massenanteil lediglich angibt wieviel Peroxid-A zerfallen ist und nicht wieviel davon mit HOSO reagiert hat. Die geringsten Massenanteile wurden für T10 erhalten, wofür die größte dynamische Viskosität gemessen wurde.



**Abbildung 7-50:** Bestimmung des Massenanteils Peroxid-A der Versuche T07, T08 und T09 (R1, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ,  $T = 150\text{ °C}$ ,  $p = 3\text{ bar}$ ,  $\tau = 30\text{ min}$ ) sowie T10 (R1, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ,  $T = 160\text{ °C}$ ,  $p = 3\text{ bar}$ ,  $\tau = 30\text{ min}$ ) aus dem PTFE-Rohrreaktor mittels ATR-FTIR-Spektroskopie. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte mit dem NICOLET™ iS™10 FT-IR Spektrometer bei Raumtemperatur. Die Bestimmung des Massenanteils Peroxid-A erfolgte aus dem Mittelwert der Integralfläche und dem maximalen y-Wert, welche mit Origin 9 bestimmt wurden.

Im R2 wurde bei einem Massenanteil von 10 % Peroxid-A HOSO in den Versuchsreihen T14, T15, T16, T17, T18 und T19 umgesetzt. Bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C, einem Druck von 3 bar und einer mittleren Verweilzeit von 20 Minuten wurden die Versuche T14, T15 und T16 durchgeführt. Je drei Verweilzeiten entsprachen einer Charge. Bei allen drei Versuchen wurde in der ersten Charge der niedrigste Massenanteil mit der IR-spektroskopischen Methode bestimmt. Dieser lag bei T14 bei 3.1 %, bei T15 und bei 4.2 %. In der folgenden Reaktionszeit unterschieden sich die Massenanteile der einzelnen Chargen der drei Versuche etwas mehr, blieben tendenziell jedoch im gleichen Bereich. So lagen die Massenanteile für die vierte Charge für T14 und T15 bei 6.6 % und für T16 bei 5.9 %. Die Abbildung 7-51 zeigt die ermittelten Massenanteile der Versuche T14, T15 und T16.



**Abbildung 7-51:** Bestimmung des Massenanteils Peroxid-A der Versuche T14, T15 und T16 (R2, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ,  $T = 160\text{ °C}$ ,  $p = 3\text{ bar}$ ,  $\tau = 20\text{ min}$ ) sowie T17 und T18 (R2, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ,  $T = 160\text{ °C}$ ,  $p = 5\text{ bar}$ ,  $\tau = 15\text{ min}$ ) und T19 (R2, HOSO,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10\%$ ,  $T = 170\text{ °C}$ ,  $p = 5\text{ bar}$ ,  $\tau = 30\text{ min}$ ) aus dem PTFE-Rohrreaktor mittels ATR-FTIR-Spektroskopie. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte mit dem NICOLET™ ISTM10 FT-IR Spektrometer bei Raumtemperatur. Die Bestimmung des Massenanteils Peroxid-A erfolgte aus dem Mittelwert der Integralfläche und dem maximalen y-Wert, welche mit Origin 9 bestimmt wurden.

In R2 wurden zudem die Versuche T17, T18 und T19 durchgeführt. Bei allen drei Versuchen wurde ein Massenanteil von 10 % Peroxid-A bezogen auf HOSO eingesetzt. In den Versuchsreihen T17 und T18 lag Reaktionstemperatur bei 160 °C, der Druck bei 5 bar und die Verweilzeit bei 15 Minuten. In beiden Versuchsreihen lag der berechnete Massenanteil der ersten Charge am niedrigsten bei 2 % (T17) und 2.4 % (T18), wie auch die dynamische Viskosität dieser Proben. Bei der zweiten Charge lag  $c_{\text{Peroxid-A}}$  bei 3.5 % (T17) und 3.6 % (T18). Der Massenanteil in Versuch T18 blieb für die folgenden Chargen relativ konstant bei 3.2 % (3. Charge) und 3.4 % (4. & 5. Charge). Für T17 stieg der Wert zunächst auf 5.1 % und dann 6.5 %. Bei der letzten Charge lag der Massenanteil bei 4.5 %. Der Versuch T19 wurde bei einer Reaktionstemperatur von 170 °C und einem Druck von 5 bar bei einer Verweilzeit von 30 Minuten durchgeführt. Hier lagen  $c_{\text{Peroxid-A}}$  deutlich niedriger im Bereich von -0.3 % bis 0.1 % (Abbildung 7-52). Die dynamische Viskosität der vier Chargen von T19 lag im Vergleich zu den anderen Versuchen aus dem

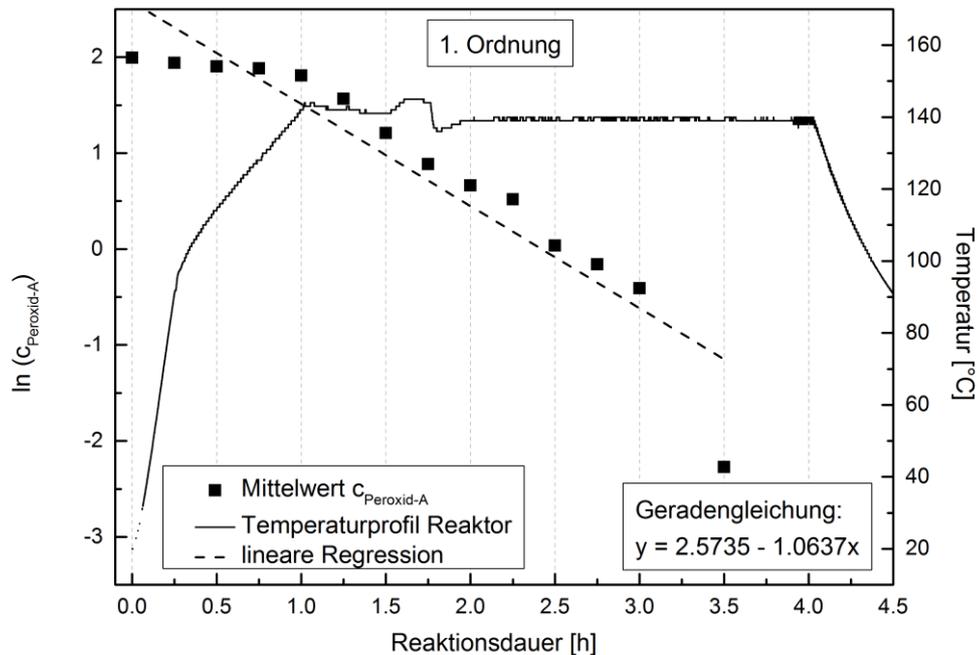
kontinuierlichen Rohrreaktor am höchsten. In der 2. Charge wurde beispielsweise eine dynamische Viskosität von 822 mPa s bestimmt (siehe Kapitel 7.3.3).

Die Ergebnisse in Abbildung 7-48 zeigen, dass mit der IR-spektroskopischen Bestimmung des Massenanteils nicht der erwartete Wert von 10 % Peroxid-A bezogen auf HOSO bestimmt werden konnte. Zu Beginn der Verknüpfungsreaktionen im Rührkesselreaktor müsste der Anteil des Peroxids jedoch bei diesem Wert liegen. Außerdem fiel der Massenanteil mit fortschreitender Reaktionsdauer bei den Reaktionstemperaturen von 150 °C und 160 °C unter 0 % bis in den negativen Bereich. Mit dieser Messmethode konnten somit keine exakten Werte bestimmt werden. Schwankungen um bis zu 1.3 % sind möglich, so dass eine Optimierung dieser Messmethode zur genaueren Bestimmung von möglichst exakten Werten notwendig wäre. Allerdings konnten klare Tendenzen des Massenanteils  $c_{\text{Peroxid-A}}$  sichtbar gemacht werden. Zudem konnte festgestellt werden, dass in allen drei Reaktortypen  $c_{\text{Peroxid-A}}$  im Verknüpfungsprodukt einen kleineren Massenanteil als 10 % aufwies. Im kontinuierlichen Rohrreaktor lagen die Massenanteile am höchsten zwischen 2 % und 7.9 % in unterschiedlichen Chargen, wobei in der ersten Charge der Reaktor erst mit der Mischung aus HOSO und 10 % Peroxid-A befüllt wurde. Dies kann der Grund für die niedrigeren Massenanteile sein. Im kontinuierlichen Schlaufenreaktor sowie in Versuch T19 im Rohrreaktor wurden Massenanteil im Bereich von -0.5 % bis 0.1 % ermittelt. Der Massenanteil gibt jedoch keine Auskunft über den Fortschritt der Verknüpfungsreaktion, sondern liefert lediglich einen Wert für den Anteil an zerfallenem Initiator. Trotz einiger Ungenauigkeit, konnte ein Verfahren entwickelt zur Bestimmung des Massenanteils  $c_{\text{Peroxid-A}}$  in den Verknüpfungsprodukten C-HOSO entwickelt werden.

### 7.6.3 Spektroskopische Bestimmung der Reaktionsordnung des Initiators

Am Beispiel der Reaktion B27 (Rührkesselreaktor,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10 \%$ ,  $T = 140 \text{ °C}$ ,  $t = 4 \text{ h}$ ) soll gezeigt werden, dass mit Hilfe der ATR-FT-Infrarotspektroskopie außerdem die Bestimmung der Reaktionsordnung des Initiators möglich ist. Dabei wurde festgestellt, dass die Reaktion 1. Ordnung verlief. Bei Reaktionen 1. Ordnung handelt es sich in der Regel um katalytische oder radioaktive Zerfallsprozesse. Das bedeutet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Konzentration des zerfallenden Stoffes, hier dem Initiator Peroxid-A, abhängig ist. In einem Konzentrations-Zeit-Diagramm ergibt sich ein exponentieller Kurvenverlauf. Durch die logarithmische Auftragung des Massenanteils von Peroxid-A gegen die Zeit erhält man einen linearen Zusammenhang. Mittels linearer Regression wurde

eine Geradengleichung ermittelt und mit dessen Hilfe die reale Halbwertszeit des Initiators Peroxid-A bestimmt (Abbildung 7-52).



**Abbildung 7-52:** Temperaturprofil sowie zeitlicher Verlauf des mittleren Massenanteils Peroxid-A für die Reaktion B27 ( $c_{\text{Peroxid-A}} [\text{Start}] = 10\%$ ,  $T = 140\text{ °C}$ ,  $t = 4\text{ h}$ ) aus dem Rührkesselreaktor aufgetragen als natürlicher Logarithmus. Mittels linearer Regression konnte eine Geradengleichung zur Berechnung der Halbwertszeit erhalten werden. Die Bestimmung des Massenanteils Peroxid-A erfolgte mittels der ATR-FTIR-Methode.

Mit Hilfe der oben erhaltenen Geradengleichung konnte die reale Halbwertszeit  $t_{1/2} (\text{real})$  von Peroxid-A bestimmt werden. Der y-Achsenabschnitt entspricht der Konzentration  $[A]_0$  und die negative Steigung der Geraden der Geschwindigkeitskonstanten  $k$ . Dadurch ergibt sich eine reale Halbwertszeit etwas mehr als 39 Minuten. Der aus den Herstellerangaben<sup>84</sup> berechnete Wert lag bei gut 32 Minuten. Verfährt man für Reaktionen bei 150 °C und 160 °C Reaktionstemperatur in gleicher Weise, erhält man ebenfalls höhere Halbwertszeiten als nach den Herstellerangaben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7-10 zusammengefasst.

**Tabelle 7-10:** Vergleich der berechneten Halbwertszeiten aus den Herstellerangaben  $t_{1/2}$  (Herstellerangaben)<sup>84</sup> sowie aus der praktischen Bestimmung  $t_{1/2}$  (real) mit Hilfe der ATR-FTIR-Spektroskopie.

Versuch	B27	B28	B29
T [°C]	140	150	160
$t_{1/2}$ [min] <i>Herstellerangaben</i> <sup>84</sup>	31.52	10.76	3.86
$t_{1/2}$ [min] (real)	39.10	25.50	8.84
[A] <sub>0</sub>	2.5735	2.5304	4.5616
K	1.0637	1.6312	4.7067

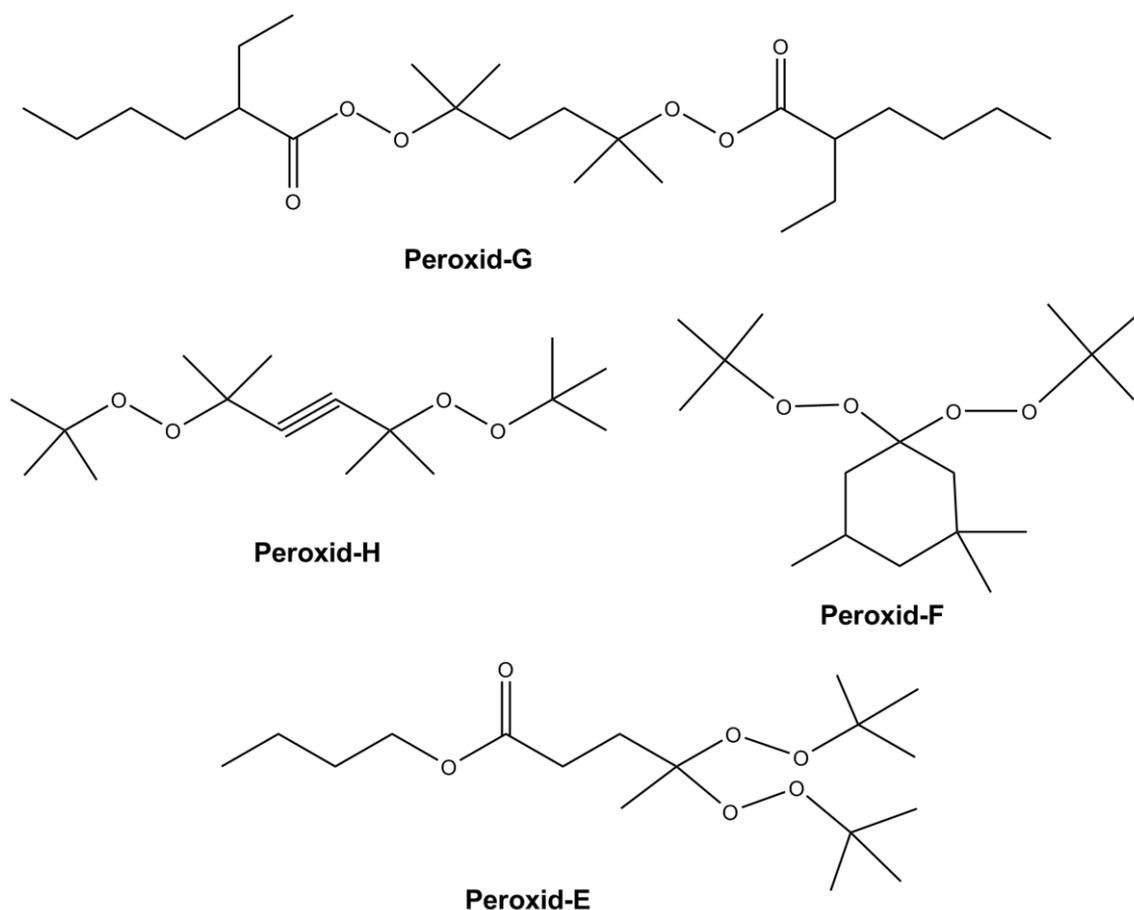
Im Anhang sind die Auftragungen für Reaktionen 0. und 2. Ordnung gezeigt.

## 7.7 Untersuchung weiterer Initiatoren für die Verknüpfungsreaktion von HOSO

### 7.7.1 Weitere organische Peroxide als Initiatoren für die Verknüpfungsreaktion von HOSO

Die Untersuchung weiterer Initiatoren erfolgte in einem Rührkesselreaktor aus Glas, wodurch wesentlich kleinere Mengen der Chemikalien benötigt wurden. Dies ist sowohl aus ökologischer als auch aus wirtschaftlicher Sicht ressourcenschonender. Die Gefahr im Umgang mit den für diese Reaktion bisher unbekanntem Initiatoren war zudem geringer. Es wurden weitere organische Peroxid-Initiatoren untersucht, welche teilweise ähnlich wie Peroxid-A symmetrisch und bifunktionell sind. Der Initiator Peroxid-G (2,5-Dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)-hexan) trägt gegenüber Peroxid-A veränderte Seitenketten, wobei die Struktur zwischen den beiden Peroxid-Gruppen identisch ist. Der Initiator Peroxid-H (2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hex-3-in) trägt in der Mitte ein Alkin statt eines Alkans wie Peroxid-A. Ansonsten sind die beiden Peroxide identisch. Außerdem wurden zwei nicht-symmetrische bifunktionelle organische Peroxide als Initiatoren für die Verknüpfungsreaktion von HOSO verwendet. Bei Peroxid-E (Butyl-4,4-bis(tert-butylendioxy)valerat) handelt es sich um einen Ester der Valeriansäure, welche als Valerate bezeichnet werden. Die Valeriansäure ist eine kurzkettige Fettsäure aus der Gruppe der isomeren Pentansäuren. Die Ester schmecken und riechen fruchtig, weshalb sie häufig als Aromen

eingesetzt werden. Bei Peroxid-F (1,1-Di(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan) handelt es sich um ein Trimethylhexan an dem die beiden Peroxid-Gruppen geminal am Kohlenstoffatom C1 gebunden. Die Strukturformeln der Peroxide sind in Abbildung 7-53 gezeigt.



**Abbildung 7-53:** Die Strukturformel der beiden symmetrischen bifunktionellen peroxidischen Initiatoren Peroxid-G (2,5-Dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)-hexan), symmetrischen Initiatoren Peroxid-E (Butyl-4,4-bis(tert-butylperoxy)valerat) und Peroxid-F (1,1-Di(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan).

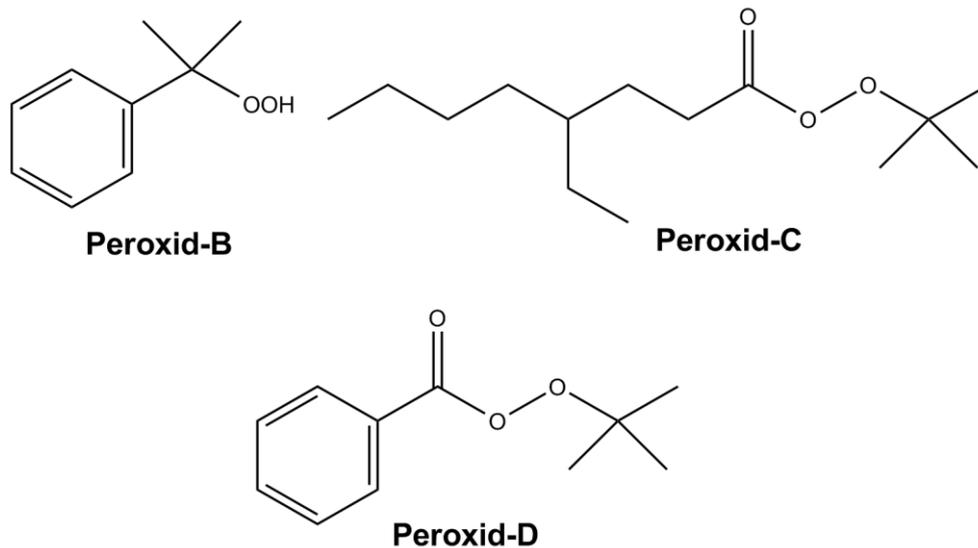
Die Reaktionstemperaturen für die Verknüpfungsreaktionen mit den Initiatoren Peroxid-E, Peroxid-F, Peroxid-H und Peroxid-G wurden so gewählt, dass die jeweilige Halbwertszeit, ähnlich wie bei Peroxid-A, im Bereich von wenigen Minuten lag. Die Bestimmung der Halbwertszeit erfolgte analog wie für Peroxid-A über die Arrhenius-Gleichung (Gleichung 3) aus den Herstellerangaben.<sup>84</sup> In Tabelle 7-11 sind die Halbwertszeiten der vier Peroxide sowie von Peroxid-A aufgelistet. Für das Peroxid-H, lag die Halbwertszeit höher als für Peroxid-A, so dass die Reaktion bei höherer Temperatur (oder längerer Reaktionsdauer) durchgeführt werden muss. Für die anderen drei Initiatoren Peroxid-E, Peroxid-F und Peroxid-G konn-

ten geringer Reaktionstemperaturen gewählt werden, da die Halbwertszeiten kürzer als für Peroxid-A waren.

**Tabelle 7-11:** Übersicht der berechneten Halbwertszeiten der verwendeten Peroxide Peroxid-G, Peroxid-F, Peroxid-E, Peroxid-A und Peroxid-H.

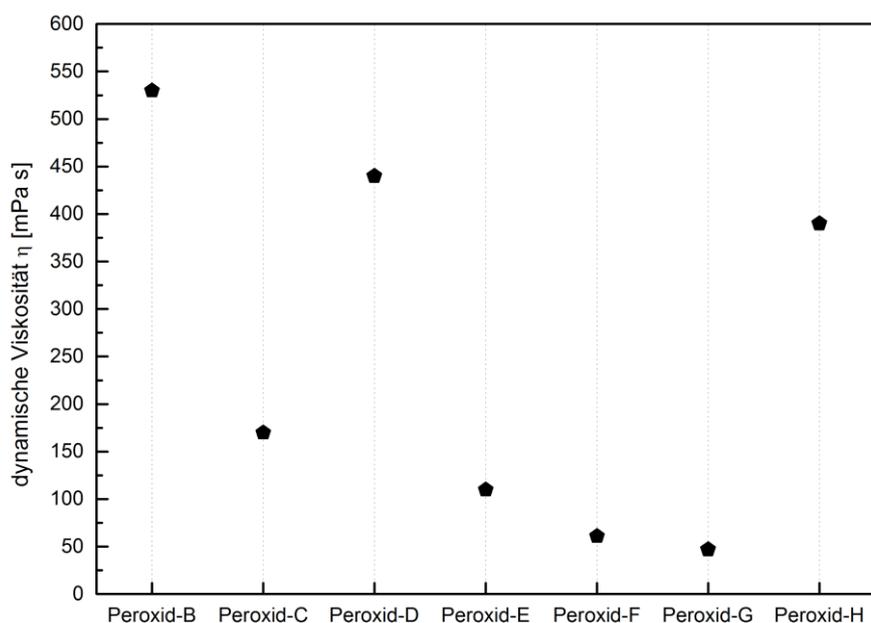
Temperatur [°C]	Peroxid-G	Peroxid-F	Peroxid-E	Peroxid-A	Peroxid-H
90	35.28				
100	10.79				
110	3.51	36.02			
120	1.21	13.00			
130	0.44	4.91	22.97		
140		1.95	8.08	31.52	
150		0.81	2.94	10.76	23.57
160			1.13	3.90	8.83
170			0.45	1.45	3.46
180				0.57	1.41
190					0.60

Neben den oben genannten Initiatoren wurden in der Bachelorarbeit von AMMON<sup>87</sup> drei monofunktionelle peroxidische Initiatoren für die Verknüpfungsreaktion mit HOSO untersucht. Hierbei handelte es sich um Cumolhydroperoxid (Peroxid-B), tert-Butylperoxy-2-ethylhexylcarbonat (Peroxid-C) und tert-Butylperoxybenzoat (Peroxid-D). Peroxid-B ist ein aromatisches Hydroperoxid, welches als Zwischenprodukt in der Phenolsynthese auftritt (Cumolhydroperoxid-Verfahren). Die Initiatoren Peroxid-C und Peroxid-D gehören zur Klasse der Peroxyester, wobei Peroxid-D außerdem eine aromatische Verbindung ist. Die Strukturformeln aller drei Verbindungen sind in Abbildung 7-54 gezeigt.



**Abbildung 7-54:** Die Strukturformeln von Peroxid-B (Cumolhydroperoxid), Peroxid-C (tert-Butylperoxy-2-ethylhexylcarbonat) und Peroxid-D (tert-Butylperoxybenzoat).<sup>87</sup>

Um die unterschiedlichen Initiatoren besser untersuchen zu können, wurde sie in unterschiedlichen Massenanteilen mit HOSO umgesetzt. Dabei wurden die Peroxide in Massenanteile zwischen 2,5 und 20 % bezogen auf das Monomer HOSO verwendet und von einigen der Produkte die dynamische Viskosität  $\eta$  bestimmt. In Tabelle 10-16 im Anhang sind die Reaktionsbedingungen der Versuche sowie die dynamische Viskosität der Verknüpfungsprodukte aufgelistet. Die Abbildung 7-55 zeigt eine Übersicht der erhaltenen dynamischen Viskosität der Verknüpfungsprodukte bei einem Massenanteil von 10 % Peroxid-Initiator bezogen auf das Monomer HOSO. Die höchste dynamische Viskosität wurde mit Peroxid-B erhalten, obwohl es strukturell dem Peroxid-A nicht ähnelt und zur Gruppe der Hydroperoxide gehört. Allerdings war die dynamische Viskosität mit 530 mPa s deutlich geringer als für Peroxid-A im Bereich von 1000 mPa s. Für Peroxid-D wurde die zweitgrößte dynamische Viskosität von 440 mPa s erhalten. Das Peroxid-H wies strukturell große Ähnlichkeiten mit Peroxid-A auf. Trotzdem lag die dynamische Viskosität bei nur 390 mPa s. Bei dem Einsatz aller anderen Peroxide als Initiatoren wurden, auch nach mehreren Stunden Reaktionsdauer, für die dynamische Viskosität jeweils Werte unter 200 mPa s erhalten. Für Peroxid-C lag der Wert bei 170 mPa s, für Peroxid-E bei 110 mPa s, für Peroxid-F bei 61 mPa s und für Peroxid-G bei 47 mPa s. Mit keinem anderen peroxidischen Initiator konnte eine dynamische Viskosität im Bereich von 1000 mPa s erhalten werden. Peroxid-A erwies sich unter den getesteten Peroxiden als weitaus reaktivster Vernetzter mit der höchsten erhaltenen dynamischen Viskosität. Die genauen Daten der Versuche sind in Tabelle 10-16 im Anhang aufgeführt.

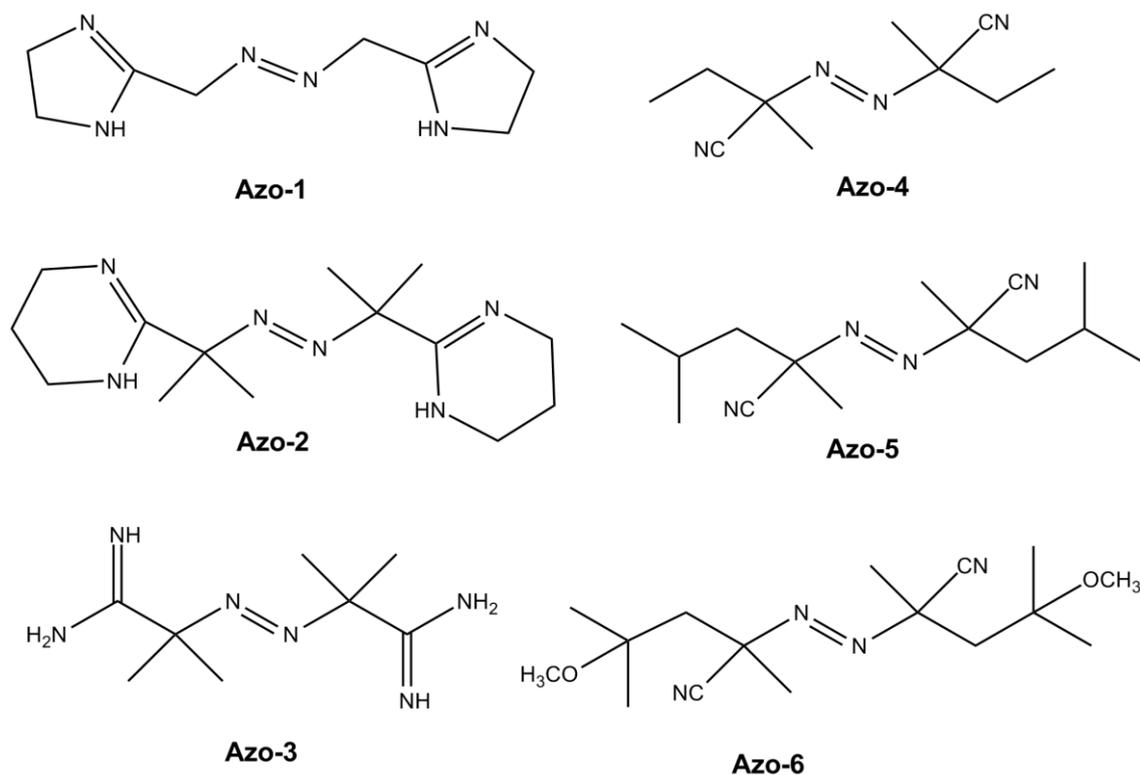


**Abbildung 7-55:** Vergleich der dynamische Viskosität  $\eta$  der Initiatoren Peroxid-B, Peroxid-C, Peroxid-D, Peroxid-E, Peroxid-F, Peroxid-G und Peroxid-H. Alle Initiatoren wurden mit einem Massenanteil von 10 % bezogen auf das Monomer HOSO eingesetzt. Die Reaktionen wurden bei Reaktionstemperaturen, abhängig von der Halbwertszeit der Initiatoren, durchgeführt. Die Daten für Peroxid-B, Peroxid-C und Peroxid-D stammen aus der Bachelorarbeit von AMMON<sup>87</sup>. In Tabelle 10-19 im Anhang sind die genauen Reaktionsparameter zusammengefasst. Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte mit dem AR-G2 Rheometer der Firma TA INSTRUMENTS unter Verwendung der Kegel-Platte-Geometrie (KD = 60 mm,  $\beta = 2^\circ$ ,  $a = 54 \mu\text{m}$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$ ).

### 7.7.2 Azo-Initiatoren für die Verknüpfungsreaktion von HOSO

Um das Verhalten von HOSO mit anderen Initiatoren zu untersuchen, wurden neben den oben genannten organischen Peroxiden auch Azo-Initiatoren eingesetzt. Dabei wurden drei wasserlösliche Azo-Initiatoren Azo-1 (2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan] Didydrochlorid), Azo-2 (2,2'-Azobis{2-[1-(2-hydroxyethyl)-imidazolin-2-yl]propan} Dihydrochlorid) und Azo-3 (2,2'-Azobis(2-amidinopropan) Didydrochlorid) sowie drei öllösliche Azo-Initiatoren Azo-4 (2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)), Azo-5 (2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril)) und Azo-6 (2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril)) verwendet. Die Strukturformel aller Azo-Initiatoren ist in Abbildung 7-56

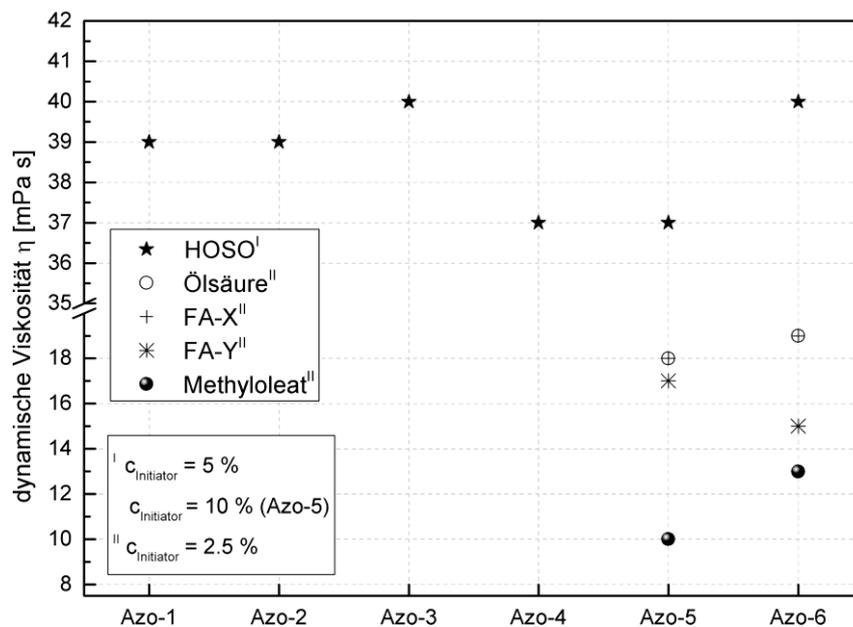
zusammengefasst. Es wurden Massenanteile zwischen 0.1 und 10 % der Initiatoren gewählt. Da die Reaktion der Azo-Initiatoren mit HOSO unbekannt ist und kein sicherheitstechnisches Risiko eingegangen werden sollte, wurde zunächst nur eine Menge von 0.1 % Azo-Initiator bezogen auf das Monomer eingesetzt. Allerdings wurden keine heftigen Reaktionen beobachtet, so dass auch die höheren Massenanteile der Initiatoren eingesetzt werden konnten.



**Abbildung 7-56:** Die Strukturformeln der drei wasserlöslichen Azo-Initiatoren 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan] Didydrochlorid (Azo-1), 2,2'-Azobis[2-[1-(2-hydroxyethyl)-imidazolin-2-yl]propan] Dihydrochlorid (Azo-2) und 2,2'-Azobis(2-amidinopropan) Didydrochlorid (Azo-3) sowie der drei öllöslichen Azo-Initiatoren 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) (Azo-4), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) (Azo-5) und 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) (Azo-6).

Die Abbildung 7-57 zeigt die dynamische Viskosität  $\eta$  der Produkte der Umsetzung von HOSO mit den oben genannten Azo-Initiatoren. Die wasserlöslichen Azo-Initiatoren waren in HOSO nicht löslich und blieben wie erwartet als Feststoff zurück, wodurch sehr wahrscheinlich auch keine Reaktion mit HOSO möglich war. Die dynamische Viskosität blieb im Bereich der Ausgangsviskosität von HOSO. Allerdings konnte auch mit den öllöslichen Azo-Initiatoren keine Steigerung der dynamischen Viskosität erreicht werden. Sie blieb ebenfalls im Bereich der ursprünglichen dynamischen Viskosität von HOSO. Die genauen Versuchspa-

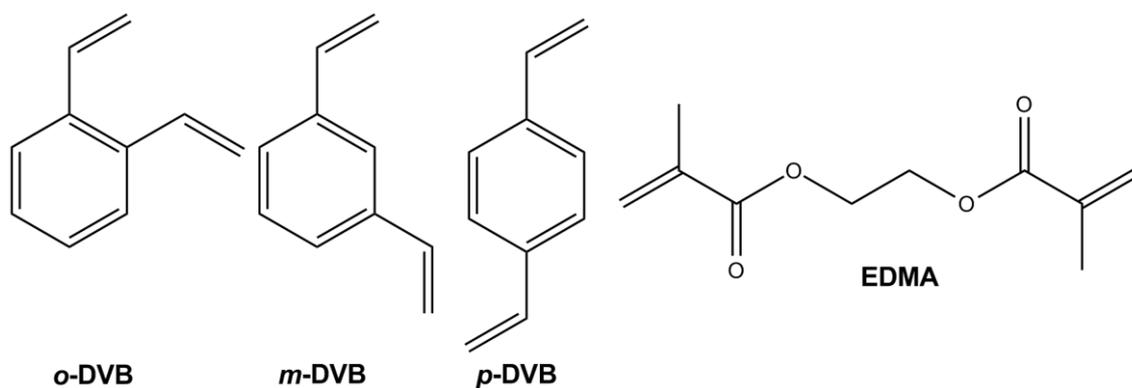
parameter und die Werte für die dynamische Viskosität sind in den Tabellen 10-17 und 10-18 im Anhang zu finden. Die HOSO-Analoga FA-X und FA-Y sowie die technischen Produkte Ölsäure und Methyloleat wurden ebenfalls mit den Initiatoren Azo-5 und Azo-6 umgesetzt. Bei einem Massenanteil des Initiators von 2.5 % konnte auch hier keine Erhöhung der dynamischen Viskosität herbeigeführt werden (Tabelle 10-19). Mit keinem der Azo-Initiatoren konnte die dynamische Viskosität in den gewünschten Bereich gesteigert werden. Zwischen HOSO bzw. den HOSO-Analoga und den sechs Azo-Initiatoren fand aus diesem Grund wahrscheinlich auch keine Verknüpfungsreaktion statt. Somit sind Azo-Initiatoren für die Verknüpfungsreaktion von HOSO ungeeignet.



**Abbildung 7-57:** Vergleich der dynamische Viskosität  $\eta$  der Verknüpfungsreaktion von HOSO mit den sechs unterschiedlichen Azo-Initiatoren, sowie den HOSO-Analoga technischer Ölsäure, FA-X, FA-Y und Methyloleat mit den Initiatoren Azo-5 und Azo-6. Für die Reaktionen mit HOSO wurden 5 % bzw. 10 % (Azo-5) des Initiators eingesetzt. Weitere Reaktionsbedingungen sind in den Tabelle 10-20, 10-21 und 10-22 im Anhang zu finden. Die Bestimmung der dynamischen Viskosität  $\eta$  erfolgte mit dem AR-G2 Rheometer der Firma TA INSTRUMENTS unter Verwendung der Kegel-Platte-Geometrie (KD = 60 mm,  $\beta = 2^\circ$ ,  $a = 54 \mu\text{m}$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$ ).

### 7.7.3 Chemische Vernetzer für die Umsetzung mit HOSO

In der vorliegenden Arbeit wurden Versuche mit zwei chemischen Vernetzern, welche in der Lage sind C-C-Bindungen zu knüpfen, durchgeführt. Bei den beiden Vernetzern handelte es sich um Divinylbenzol (DVB) und Ethylenglykoldimethacrylat (EDMA), wie in Abbildung 7-58 gezeigt. Vernetzer werden eingesetzt um Vernetzungen herbeizuführen, wobei durch die Vernetzung von Makromolekülen oder Polymeren ein dreidimensionales Netzwerk entstehen kann. Eigenschaften wie die Viskosität der vernetzten Stoffe ändern sich während des Vernetzungsvorgangs. Der Vernetzungsgrad gibt dabei Auskunft über den Anteil an vernetzten Polymeren bezogen auf die Gesamtmenge der Polymere. Vernetzer zeichnen sich durch mindestens zwei reaktive Gruppen, wie Vinylfunktionen, aus. Bei DVB handelt es sich um einen aromatischen Kohlenwasserstoff, der aus einem Benzolring mit zwei Vinylgruppen als Substituenten besteht. Das in dieser Arbeit verwendete DVB ist ein Isomerengemisch aus *ortho*-, *meta*- und *para*-DVB. DVB findet als Vernetzer in Styrol-(Co-)Polymeren Anwendung. Als weiterer Vernetzer wurde EDMA eingesetzt. Bei EDMA handelt es sich um einen Diester, der bei der Kondensation von zwei Äquivalenten Methacrylsäure und einem Äquivalent Ethylenglykol gebildet wird. In radikalischen Copolymer-Verknüpfungsreaktionen wird EDMA häufig eingesetzt.



**Abbildung 7-58:** Die Strukturformeln der chemischen Vernetzer Divinylbenzol (DVB) und Ethylenglykoldimethacrylat (EDMA). DVB ist in allen drei Isomeren (*ortho*, *meta* und *para*) gezeigt.

In den Versuchen von HOSO mit DVB zeigte sich, dass für einen Massenanteil von 4 % DVB eine dynamische Viskosität von 79 mPa s bei einer Reaktionsdauer von 45 Minuten und einer Reaktionstemperatur von 180 °C erhalten werden konnte. Bei einem Massenanteil von 5 % wurde allerdings bereits nach 30 Minuten Reaktionsdauer ein inhomogenes Gemisch erhalten. Bei weiterer Erhöhung des Mas-

senanteils an DVB bezogen auf das Monomer HOSO, wurden weiße Feststoffe erhalten. Bei einer Homopolymerisation von DVB wurde ebenfalls ein weißer kristalliner Feststoff erhalten. Dies lässt darauf schließen, dass die Vernetzung zwischen den DVB-Molekülen und nicht mit HOSO stattgefunden hat.

Der Einsatz von EDMA als chemischer Vernetzer erfolgte bei 85 °C und einer Versuchsdauer von 7 – 8 Stunden. Bis zu einem Massenanteil von 6 % EDMA bezogen auf das Monomer HOSO, zeigte sich keine Erhöhung der dynamischen Viskosität. Ein Massenanteil von 7.5 % EDMA führte zu einer dynamischen Viskosität von 260 mPa s. Erhöhte man den Massenanteil von EDMA auf 10 %, wurde ein inhomogenes Gemisch mit einer dynamischen Viskosität von 41780 mPa s erhalten. Dieser Wert ist jedoch aufgrund der Inhomogenität der Probe nur ungenau.

Beide chemischen Vernetzer konnten die dynamische Viskosität von HOSO nicht in dem erwünschten Maß steigern. Niedrige Massenanteile von unter 5 % erhöhten die dynamische Viskosität kaum. Bei höheren Massenanteilen wurden inhomogene Produkte oder Feststoffe erzeugt. Die genauen Versuchsparemeter der Versuche mit DVB sind in Tabelle 10-20 und mit EDMA in Tabelle 10-21 im Anhang zusammengefasst.

## 8 Ausblick

Da es sich bei Sonnenblumenöl um ein Naturprodukt mit unterschiedlichen Qualitäten, beispielsweise je nach Ernte oder Saison handelt, könnte die Entwicklung eines Reinigungsverfahrens helfen eine gleichbleibende Qualität des Öls zu gewährleisten. Die Entwicklung eines einfachen, kostengünstigen und schnellen Verfahrens zur qualitativen und quantitativen Aufklärung aller Komponenten in HOSO könnte ebenfalls zur einfacheren Handhabung der Reaktion beitragen. Die Reaktionsbedingungen könnten individuell auf Qualitätsschwankungen von HOSO abgestimmt werden. Die Entfernung einiger Komponenten, wie der Radikalfänger, könnte Einfluss auf den Ablauf der Reaktion haben, da so die wirksame Initiatorkonzentration bestimmt werden könnte. Die benötigte Menge Initiator könnte auf diesem Weg deutlich reduziert werden, wobei die Untersuchung weiterer mono- und bifunktioneller Initiatoren sinnvoll wäre. Die Entfernung sämtlicher anderer Komponenten bis hin zu reinem Ölsäureester wäre jedoch aus rein wirtschaftlicher Sicht nicht sinnvoll, da solche Verfahren bisher sehr kostenintensiv sind. Die Kosten für den Einsatz reiner Ölsäure oder reiner Linolsäure ist, gerade im Hinblick auf eine spätere industrielle Nutzung des Verfahrens, zu hoch.<sup>88,89</sup> Allerdings wären Reinstoffe besser geeignet um vorgeschaltet mechanistische Untersuchungen durchzuführen. Die Kosten für reine Ölsäure liegen jedoch derzeit bei etwa 30 € pro Gramm. Zudem würde so die Energiebilanz eines heimischen nachwachsenden Rohstoffs deutlich verschlechtert.

Durch die NMR-Spektroskopie konnte festgestellt werden, dass die Doppelbindung der Ölsäureester in C-HOSO zumindest zum Teil erhalten geblieben ist. Die genauere Untersuchung der Doppelbindung wäre unter anderem für die Stabilität des Produktes interessant. Das Verhalten der Doppelbindung bei thermischer Belastung in metallischer Umgebung über längere Zeiträume wäre in diesem Zusammenhang ein besonders interessanter Punkt. Die Bestimmung der genauen Zusammensetzung des Verknüpfungsproduktes sowie genauere Aussagen über dessen Vernetzungsgrad oder Kettenlänge wären ebenfalls von Interesse und könnten weitere Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus liefern.

Für den Einsatz in der Industrie sind die Optimierung der kontinuierlichen Verfahren sowie eine Erweiterung der bestehenden Anlagen notwendig. Als Erweiterung der Anlage wäre eine getrennte Dosierung von HOSO und Initiator in den kontinuierlichen Reaktor denkbar. Bisher wurden HOSO und der Initiator vermischt, in einem Vorlagegefäß gelagert und anschließend als Reaktionsgemisch in den Reaktor gefördert. In einem Vormischer oder im Rohrreaktor könnte die Vermischung beider Einzelkomponenten erfolgen. Allerdings wäre zu untersuchen ob eine erhöhte Konzentration des Initiators an der Dosiereinheit nicht zu Belagsbildung führt und so möglicherweise eine Verstopfung an dieser Stelle

die Folge ist. Bei getrennter Zudosierung des Initiators könnte außerdem schneller auf drohende Verstopfungen des Rohrsystems reagiert werden.

Um auf drohende Verstopfungen des Rohrsystems durch Herabsenken der Initiatormenge reagieren zu können, wäre eine in-line Bestimmung der dynamischen Viskosität denkbar. Die direkte Messung würde die Steuerung und Überwachung der Anlage erleichtern und könnte beispielsweise das vollständige Verstopfen der Anlage verhindern. Aber auch auf schwankende Zusammensetzungen von HOSO könnte schneller reagiert werden und dadurch eine gleichbleibende Produktqualität mit konstanter dynamischer Viskosität erzeugt werden. Ein in-line Messverfahren zur Bestimmung der aktuellen Rest-Initiatorkonzentration im Rohr mittels IR-Spektroskopie würde ebenfalls eine konstante Produktqualität begünstigen. Bislang wurden beide Verfahren nach Beendigung der Reaktion mit den Produkten durchgeführt. Um die oben genannten Neuerungen für die kontinuierliche Verknüpfungsreaktion im Schlaufen- oder Rohrreaktor zusammen zu führen, müsste das Steuerungsprogramm durch LABVIEW, welches bereits zum Auslesen der Waagen verwendet wurde, erweitert werden.

Eine weitere Möglichkeit der Optimierung der kontinuierlichen Reaktoren wäre beispielsweise eine PTFE-Beschichtung der Edelstahlrohre, da die Belagsbildung auf dem Material PTFE nicht so stark wie auf Edelstahl war. Allerdings wäre auch die Erhöhung der Druckfestigkeit des PTFE-Rohrreaktors ein Lösungsansatz. Hier wäre ein Metallgewebe um das PTFE-Rohr eine denkbare Lösung. Durch die Erhöhung der Druckfestigkeit könnten neben höheren Temperaturen ( $T > 170 \text{ °C}$ ) und somit schnelleren Zerfallsgeschwindigkeiten des Initiators auch höhere Drücke ( $p > 5 \text{ bar}$ ) realisiert werden.

Ferner könnten die kontinuierlichen Anlagen um einen nachgeschalteten Reaktionsschritt erweitert werden. In diesem nachgeschalteten Reaktionsschritt könnte sowohl der restliche Massenanteil des Initiators verringert als auch die dynamische Viskosität der Produkte gesteigert werden. Eine Verlängerung des Rohrreaktors oder eine Erhöhung der mittleren Verweilzeit könnte ebenfalls zur gewünschten dynamischen Viskosität führen. Ein Rührkesselreaktor wäre für diesen Reaktionsschritt denkbar. Ein solcher mehrstufiger Prozess wäre auch für die industrielle Anwendung interessant, da kontinuierliche Verfahren in Schlaufenreaktoren häufig in Mehrstufenprozessen ablaufen.

Für den Einsatz des verknüpften Sonnenblumenöls als bio-basiertes Schmiermittel sollten ergänzend tribologische Untersuchungen durchgeführt werden. Hierbei wäre die Beeinflussung der Reibeigenschaften von den zu schmierenden Komponenten interessant. Auch das Verhalten bei extremen Temperaturen, bei-

---

spielsweise hohen Minusgraden, wäre von Interesse. Außerdem bestünde die Möglichkeit neben der in dieser Arbeit bestimmten Jodzahl diverse weitere Fettkennzahlen wie die Verseifungszahl<sup>93</sup> oder die Peroxidzahl<sup>94,95</sup> zu bestimmen. Diese dienen zur Qualitätskontrolle und Charakterisierung von Fetten und Ölen. Diese Verfahren, die nach DIN-Bestimmung durchgeführt werden müssen, liefern der Industrie spezifische Daten welche je nach Anwendungsbereich unterschieden werden.



## 9 Literaturverzeichnis

1. Dubé, M. A. & Salehpour, S. Applying the Principles of Green Chemistry to Polymer Production Technology. *Macromol. React. Eng.* **8**, 7–28 (2014).
2. Peters, D., Holst, N., Herrmann, B., Lulies, S. & Stolte, H. Nachwachsende Rohstoffe in der Industrie. 87 (FNR, 2010).
3. Meo Carbon Solutions GmbH. Marktanalyse Nachwachsende Rohstoffe. 1119 (FNR, 2014).
4. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. Spitzentechnologie ohne Ende. 27 (FNR, 2011).
5. Meier, M. a. R., Metzger, J. O. & Schubert, U. S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1788–1802 (2007).
6. Cooke, G. B. Manufacture of Linoleum. *J. Chem. Educ.* **11**, 3 – 13 (1934).
7. Coleman, W. B. Frederick Walton. *Ind. Eng. Chem. News Ed.* **12**, 119 – 120 (1934).
8. RWTH Aachen (IFAS). Technische Bioöle - Grundlagen - Produkte - Rahmenbedingungen. 56 (FNR, 2012).
9. Pude, R., Werner, A., Vollrath, B. & Katja, G. Pflanzen für Industrie und Energie. 89 (FNR, 2012).
10. Theissen, H. Merkblatt “ Unfälle mit Bioöl .” 2 (2005).
11. Achternbosch, M. & Bräutigam, K. Herstellung von Zementklinker - Verfahrensbeschreibung und Analysen zum Einsatz von Sekundärbrennstoffen. 51 (Forschungszentrum Karlsruhe, 2000).
12. Siemens AG. Antriebe für Rohrmühlen und Drehrohröfen. 10 (2012).
13. Murphy, C. M. & Zisman, W. A. Structural Guides for Synthetic Lubricant Development. *Ind. Eng. Chem.* **42**, 2415–2420 (1950).
14. Bried, E. M., Kidder, H. F., Murphy, C. M. & Zisman, W. A. Synthetic Lubricant Fluids from Branched-Chain Diesters. *Ind. Eng. Chem.* **39**, 484–491 (1947).
15. OECD Guideline for Testing of Chemicals 301. 1–62 (1992).
16. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals 201. 25 (2011).

17. OECD Guideline for Testing of Chemicals 202. 12 (2004).
18. OECD Guideline for Testing of Chemicals 203. 1–10 (1992).
19. Mineralölwirtschaftsverband e.V. Jahresbericht 2016. 51 (2016).
20. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. Basisdaten Biobasierte Produkte - Oktober 2014. 24 (FNR, 2014).
21. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. *Bioschmierstoffe - Natürlich wie geschmiert!*. 2 (FNR, 2012).
22. Böttger, M. & Meo Carbon Solutions GmbH. Marktanalyse für den Bereich der Bioschmierstoffe. in *Bioschmierstoff-Kongress 16* (FNR, 2014).
23. Baumann, H. *et al.* Natürliche Fette und Öle - nachwachsende Rohstoffe für die chemische Industrie. *Angew. Chem.* **100**, 41–62 (1988).
24. Biermann, U., Bornscheuer, U., Meier, M. a. R., Metzger, J. O. & Schäfer, H. J. Fette und Öle als nachwachsende Rohstoffe in der Chemie. *Angew. Chemie* **123**, 3938–3956 (2011).
25. Gunstone, F. D. Market Report - Disappearance. *Lipid Technol.* **20**, 48–48 (2008).
26. Poyarkova, T. N. & Kudrina, G. V. Synthesis of surfactants from sunflower oil production wastes. *Russ. J. Appl. Chem.* **83**, 1314–1317 (2010).
27. Fauhl, C., Reniero, F. & Guillou, C. <sup>1</sup>H NMR as a tool for the analysis of mixtures of virgin olive oil with oils of different botanical origin. *Magn. Reson. Chem.* **38**, 436–443 (2000).
28. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. *Biokraftstoffe Basisdaten Deutschland*. 7 (FNR, 2009).
29. Essential Ingredients. *EI High Oleic Sunflower Oil (Safety data sheet)*. 9 (2015).
30. McVay, K. R., Lakes, S. C. & Zilch, K. T. Process for Reducing the Polyunsaturated Content in Mixtures of Unsaturated Fatty Acids and/or Fatty Acid Esters (US 4327030). 4 (1982).
31. Kiltau, T., Schmidt-Amelunxen, M. & Zirkel, S. Schmierstoffzusammensetzung auf der Basis natürlicher und nachwachsender Rohstoffe (DE 102009022593 A1). 5 (2009).

32. Brandt, C. Entwicklung eines Verfahrens zur kontinuierlichen Polymerisation von hochölsäurehaltigem Sonnenblumenöl in einem Schlaufenreaktor. 73 (Universität Hamburg, 2013).
33. Eichholz, S. Prozessorientierte Untersuchungen zur Schmierstoffsynthese basierend auf Ölsäuremethylester und Glycerintriolat. 107 (RWTH Aachen Universtiy, 2007).
34. Biermann, U. *et al.* Neue Synthesen mit Ölen und Fetten als nachwachsende Rohstoffe für die chemische Industrie. *Angew. Chem.* **112**, 2292–2310 (2000).
35. Kaufmann, H. P., Baltes, J. & Büter, H. Untersuchungen über die Polymerisation der Fette I. Die Wärmepolymerisation trocknender Fette. *Fette und Seifen* **44**, 289–292 (1937).
36. Kaufmann, H. P. Molekülvergrößerung bei ungesättigtem Fettsäuren und ihren Estern als Grundlage der Trocknungsvorgänge und der Herstellung von Anstrichmitteln I. *Fette und Seifen* **49**, 102–114 (1942).
37. Kaufmann, H. P. Oxydation und Verfilmung trocknender Öle. *Fette, Seifen, Anstrichm.* **59**, 153–162 (1957).
38. Auer, L. Die Polymerisation bei dem Trockenvorgang und bei der Eindickung fetter Öle. *Chem. Umschau* **33**, 216–226 (1926).
39. Scheifele, B. F. H. Raumstruktur der Oelmoleküle, Polymerisation und Verfilmung. *Fette und Seifen* **44**, 297–298 (1937).
40. Croston, C. B., Tubb, I. L., Cowan, J. C., Teeter, H. M. & Regional, N. Polymerization of Drying Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **29**, 331–333 (1952).
41. Morrison, W. H., Robertson, J. A. & Russell, R. B. Hydrogenated Sunflowerseed Oil: Oxidative Stability and Polymer Formation on Heating. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **55**, 451–453 (1978).
42. Schwarz, W., Jajic, J. & Brat, J. Untersuchungen zur Polymerisation der Fettsäuren. *Fat Sci. Technol.* **95**, 253–257 (1993).
43. Paschke, R. F., Peterson, L. E., Harrison, S. A. & Wheeler, D. H. Dimer Acid Structures. The Dehydro-Dimer from Methyl Oleate and Di-*t*-Butyl Peroxide. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **41**, 56–60 (1964).
44. Tupotilov, N. N., Ostrikov, V. V. & Kornev, A. Y. Plant Oil Derivatives as Additives for Lubricants. *Chem. ans Technol. Fuels Oils* **42**, 29–30 (2006).

45. Topallar, H., Bayrak, Y. & Iscan, M. Kinetics of Autoxidative Polymerization of Sunflowerseed Oil. *Tr. J. Chem.* **21**, 118–125 (1997).
46. Ghosh, P. *et al.* Evaluation of acrylate-sunflower oil copolymer as viscosity index improvers for lube oils. *J. Chem. Pharm. Resaerch* **3**, 547–556 (2011).
47. Ghosh, P., Das, T., Nandi, D., Karmakar, G. & Mandal, A. Synthesis and Characterization of Biodegradable Polymer – Used as a Pour Point Depressant for Lubricating Oil. *Int. J. Polym. Mater.* **59**, 1008–1017 (2010).
48. Ghosh, P., Das, T. & Nandi, D. Synthesis Characterization and Viscosity Studies of Homopolymer of Methyl Methacrylate and Copolymer of Methyl Methacrylate and Styrene. *J. Solution Chem.* **40**, 67–78 (2010).
49. Ghosh, P., Das, M., Upadhyay, M., Das, T. & Mandal, A. Synthesis and Evaluation of Acrylate Polymers in Lubricating Oil. *J. Chem. Eng. Data* **56**, 3752–3758 (2011).
50. Baerns, M. *et al.* *Technische Chemie*. (Wiley-VCH, 2013).
51. Behr, A., Agar, D. W. & Jörissen, J. *Einführung in die Technische Chemie*. (Spektrum Akademischer Verlag, 2010).
52. Saithai, P. Effects of different epoxidation methods of soybean oil on the characteristics of acrylated epoxidized soybean oil-co-poly(methyl methacrylate) copolymer. *Express Polym. Lett.* **7**, 910–924 (2013).
53. Gruber, B. Epoxidierung von Fettalkoholen mit Ameisensäure (EP 0286937 B1). 6 (1992).
54. Forbes, R. A. *et al.* Eine Reihe definierter Metathesekatalysatoren - Synthese von und Reaktionen mit  $[\text{RuC12(=CHR')}(PR_3)_2]$ . *Angew. Chem.* **107**, 79–81 (1995).
55. Trnka, T. M. & Grubbs, R. H. The Development of  $\text{L2X2Ru=CHR}$  Olefin Metathesis Catalysts : An Organometallic Success Story. *Acc. Chem. Res.* **34**, 18–29 (2001).
56. Lu, Y. & Larock, R. C. Novel polymeric materials from vegetable oils and vinyl monomers: preparation, properties, and applications. *ChemSusChem* **2**, 136–47 (2009).
57. Tian, Q. & Larock, R. C. Model studies and the ADMET polymerization of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **79**, 479–488 (2002).

58. Henna, P. & Larock, R. C. Novel Thermosets Obtained by the Ring-Opening Metathesis Polymerization of a Functionalized Vegetable Oil and Dicyclopentadiene. *J. Appl. Polym. Sci.* **112**, 1788–1797 (2009).
59. Matyjaszewski, K. & Davis, T. P. *Handbook of Radical Polymerization*. (John Wiley & Sons, Inc., 2002).
60. Alemdar, N., Erciyas, A. T. & Bicak, N. Styrenated Sunflower Oil Polymers from Raft Process for Coating Application. *J. Appl. Polym. Sci.* **125**, 10 – 18 (2011).
61. Emig, G. & Klemm, E. *Technische Chemie - Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*. (Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2005).
62. Trommsdorff, V. E., Köhle, H. & Lagally, P. Zur Polymerisation des Methacrylsäuremethylesters. *Die Makromol. Chemie* **1**, 169–198 (1948).
63. Gossauer, A. *Struktur und Reaktivität der Biomoleküle*. (Helvetica Chimica Acta - WILEY-VCH, 2006).
64. Halliwell, B. & Gutteridge, J. M. C. Oxygen toxicity, oxygen radicals, transition metals and disease. *Biochem. J.* **219**, 1–14 (1984).
65. Guo, J.-J. & Hu, C.-H. Mechanism of chain termination in lipid peroxidation by carotenes: a theoretical study. *J. Phys. Chem. B* **114**, 16948–58 (2010).
66. Repetto, M., Semprine, J. & Boveris, A. *Lipid Peroxidation: Chemical Mechanism, Biological Implications and Analytical Determination*. *Lipid Peroxidation* (InTech, 2012).
67. Abbadi, S. Herstellung und Verwendung von Polymerperoxide als Initiatoren der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylatsystem. 172 (2003).
68. Ayala, A., Muñoz, M. F. & Argüelles, S. Lipid Peroxidation: Production, Metabolism, and Signaling Mechanisms of Malondialdehyde and 4-Hydroxy-2-Nonenal. *Oxid. Med. Cell. Longev.* **2014**, 1–31 (2014).
69. Schmaus, P. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polymeren (DE 000019915916 A1). 2 (1999).
70. Shikari, S. Tubular polymerization reactor, and process for polymerization (EP 0041405 B1). **99**, 15 (1980).
71. Ghosh, S. & Moritz, H.-U. Verweilszeitverhalten gerührter Strömungsrohre. *Chem Ing Tech* **55**, 635–638 (1983).

72. Herrmann, C. *et al.* Vorrichtung zur kontinuierlichen Durchführung chemischer Reaktionen (DE 000019634450 A1). 6 (1996).
73. Funkhausen, S., Heibel, C., Hübinger, W., Kastenhuber, W. & Kremeskötter, J. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polymerdispersionen durch wässrige Emulsionspolymerisation (DE 000019809219 A1). 50, 7 (1998).
74. Schierholz, W., Lauschke, G., Ott, S. & Schmidt, U. Kontinuierlicher, chaotischer konvektionsmischer, -wärmeaustauscher und -reaktor (EP 0996498 A1). (1997).
75. Diener, R., Kempfer, F. E., Nießner, M., Renz, H. & Weiss, W. Vernetzbare Pulverbindemittel (DE 000004337480 A1). 5 (1995).
76. Brandstetter, F., Gausepohl, H. & Thiele, R. Verfahren zur radikalischen Meassepolymerisation von Vinylmonomeren (DE000004236058 A1). 3 (1992).
77. Brady, J. W., Eijberg, P. & Logemann, J. D. Kontinuierliche Herstellung von Polymerisaten in der Masse (DE000002800731 A1). 7 (1978).
78. Ikematsu, T., Kawasaki, T., Ohtani, I. & Toyama, M. Styrene Polymer Resin and Composition Thereof (US 6933343 B2). 2, 26 (2003).
79. Jarvis, M. A. & Testa, L. A. Process for the Polymerization of Acrylates (US 4728701). 9 (1985).
80. Horn, J. Kontinuierliche Copolymerisation von Acrylaten in Masse. 113 (Universität hamburg, 2005).
81. Hölck, T. Entwicklung und Optimierung eines 2-stufigen Verfahrens zur kontinuierlichen Copolymerisation von Methacrylaten in Masse. 154 (Universität Hamburg, 2008).
82. DIN 53241-1:1995-05. Bestimmung der Iodzahl - Teil 1: Verfahren mit Wjis-Lösung. *Beuth* 4 (1995).
83. BOLA - eine Marke der Bohlender GmbH. Profi-Laborbedarf aus Hochleistungskunststoffen. 308 (2016).
84. Pergan - The Peroxide Company. Organische Peroxide für die Polymerisation. 28 (2010).
85. Mezger, T. G. *Das Rheologie Handbuch*. 441 (Vincentz Network, 2012).

86. Kulicke, W.-M. *et al.* *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*. 487 (Hüthig & Wepf, 1986).
87. Ammon, D. Spektroskopische Untersuchung und Charakterisierung verschiedener Polymerisate aus nachwachsenden Rohstoffen. Universität Hamburg. 53 (2014).
88. Roberge, S. & Dubé, M. A. Bulk Terpolymerization of Conjugated Linoleic Acid with Styrene and Butyl Acrylate. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 264–272 (2016).
89. Roberge, S. & Dubé, M. A. Bulk Copolymerization of Conjugated Linoleic Acid with Styrene and Butyl Acrylate : Reactivity Ratio Estimation. *J. Macromol. Sci. Part A* **52**, 961–970 (2015).
90. Cerce, T., Peter, S. & Weidner, E. Biodiesel-Transesterification of Biological Oils with Liquid Catalysts : Thermodynamic Properties of Oil - Methanol - Amine. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 9535–9541 (2005).
91. Bohlender GmbH. *PTFE (Sicherheitsdatenblatt)*. **2006**, 10 (2016).
92. DIN 51558-3:1983-10. Prüfung von Mineralölen - Bestimmung der Neutralisationszahl - Farbindikator-Titration. 4 (1983).
93. DIN 51559-1:2009-04. Prüfung von Mineralölen - Bestimmung der Verseifungszahl - Teil 1: Verseifungszahlen über 2, Farbindikator-Titration. 8 (2009).
94. DIN EN ISO 3960:2010-08. Tierische und pflanzliche Fette und Öle - Bestimmung der Peroxidzahl - Iodometrische Endpunktbestimmung. 13 (2010).
95. DIN EN ISO 27107:2009-02. Tierische und pflanzliche Fette und Öle - Bestimmung der Peroxidzahl - Potentionemtrische Endpunktbestimmung. 18 (2009).
96. DIN EN ISO 3001:1999-11. Epoxid-Verbindungen - Bestimmung des Epoxid-Äquivalents. 6 (1999).
97. DIN ISO 3016:1982-11. Bestimmung des Pourpoints. 5 (1982).
98. Spitzer, V. Screening analysis of unknown seed oils. *Fett/Lipid* **101**, 2–19 (1999).



## 10 Anhang

### 10.1 Allgemeine Abbildungen und Übersichtstabellen



**Abbildung 10-1:** Beispiele unterschiedlicher Industriepflanze, die stofflich von der chemischen Industrie genutzt werden. In rot hervorgehoben sind die Ölpflanzen, zu denen neben der Sonnenblume unter anderem auch Raps, Mohn oder Soja zählen.

**Tabelle 10-1:** Aufgaben von Schmierstoffen in der praktischen Anwendung in den Bereichen Maschine, Sicherheit und Umwelt.

Aufgaben von Schmierstoffen		
<b>Maschine</b>	Verringerung Reibung	Kraftübertragung
	Verschleißminderung	Dichtwirkung
	Leistungserhöhung	Schwingungsdämpfung
	Reduzierung Kraftstoffverbrauch	Kühlung
	Korrosionsschutz	Reinigung
<b>Sicherheit</b>	Schwerentflammbar	geringe Verdampfung
	nicht brennbar	
<b>Umwelt</b>	geringe Toxizität	Ressourcenschonung
	biologisch schnell abbaubar	CO <sub>2</sub> -Einsparung

**Tabelle 10-2:** Übersicht häufig verwendeter Kennzahlen zur Charakterisierung von Fetten und Ölen.

Kennzahl	DIN	Bestimmungsmethode	Aussage
Jodzahl	JZ DIN 53241-1	Jodometrie	ungesättigter Verbindungen
Neutralisationszahl	NZ DIN 51558-2	Titration mit KOH	saure Bestandteile
Verseifungszahl	VZ DIN 51559-1	Rücktitration überschüssiger KOH mit HCl	saure Bestandteile/mittlere Kettenlänge der Fettsäureester
Peroxidzahl	POZ DIN-ISO 3001	Jodometrie	Peroxide/Fettverdorbenheit
Epoxidindex	EI EN-ISO 3001		Epoxidgruppen
Pourpoint [°C]	DIN-ISO 3016	Stufenweise Abkühlung	Fließfähigkeit
Flammpunkt [°C]	FP DIN 51777		Einordnung in die Verordnung brennbarer Flüssigkeiten

**Tabelle 10-3:** Fettsäuremuster von verschiedenen Ölen und Fetten. Die Anteile sind als Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtfettsäuren zu verstehen.

FA	SO	HOSO	Raps	Olive	Lein	Kokos- fett	Butter- fett
<b>C 6:0</b>	-	-	-	-	-	0.7	2.9-3.0
<b>C 8:0</b>	-	-	-	-	-	4.6-10.0	1.0-1.7
<b>C 10:0</b>	-	-	-	-	-	5.0-8.0	1.9-4.1
<b>C 12:0</b>	0.1	-	-	-	-	45.1-53.2	2.3-6.4
<b>C 14:0</b>	0.2	0.1	0.2	0.5	-	16.8-21.0	8.6-14.6
<b>C 16:0</b>	5.0-7.6	2.6-5.0	2.5-7.0	7.5-20.0	4.0-6.0	7.5-10.2	22.2-36.7
<b>C 16:1</b>	0.3	0.1	0.6	0.3-3.5	bis 0.5	-	1.8-2.3
<b>C 17:0</b>	0.2	0.1	0.3	0.3	-	-	-
<b>C 18:0</b>	2.7-6.5	2.9-6.2	0.8-3.0	0.5-5.0	2.0-3.0	2.0-4.0	6.1-12.7
<b>C 18:1</b>	14.0-39.4	75.0-90.7	51.0-70.0	55.0-83.0	10.0-22.0	5.0-10.0	17.2-29.7
<b>C 18:2</b>	48.3-74.0	2.1-17.0	15.0-30.0	3.5-21.0	56.0-71.0	1.0-2.5	1.0-3.1
<b>C 18:3</b>	0.3	0.3	5.0-14.0	0.1	0.5	0.2	0.7-3.0
<b>C 20:0</b>	0.1-0.5	0.2-0.5	0.2-1.2	0.6	0.6	0.2	0.1
<b>C 20:1</b>	0.3	0.1-0.5	0.1-4.3	0.4	-	0.2	-
<b>C 22:0</b>	0.3-1.5	0.5-16	0.6	0.2	-	-	-
<b>C 22:1</b>	0.3	0.3	2.0	-	-	-	-
<b>C 24:0</b>	0.5	0.5	0.3	0.2	-	-	-

**Tabelle 10-4:** Systematische Namen sowie die Trivialnamen unterschiedlicher Fettsäuren mit sechs bis 24 Kohlenstoffatomen.

Anzahl C-Atome: Doppelbindungen	Systematischer Name	Trivialname
<b>C 6:0</b>	n-Hexansäure	Capronsäure
<b>C 8:0</b>	Octansäure	Caprylsäure
<b>C 10:0</b>	Decansäure	Caprinsäure
<b>C 12:0</b>	Dodecanonsäure	Laurinsäure
<b>C 14:0</b>	Tetradecanonsäure	Mystirinsäure
<b>C 16:0</b>	Hexadecanonsäure	Palmitinsäure
<b>C 16:1</b>	Hexadec-9-enonsäure	Palmitoleinsäure
<b>C 17:0</b>	Heptadecanonsäure	Margarinsäure
<b>C 18:0</b>	Octadecanonsäure	Stearinsäure
<b>C 18:1</b>	Octadec-9-enonsäure	Ölsäure
<b>C 18:2</b>	Octadec-9.12.dienonsäure	Linolsäure
<b>C 18:3</b>	Octadec-9-12-15-trienonsäure	Linolensäure
<b>C 20:0</b>	Icosanonsäure	Arachinsäure
<b>C 20:1</b>	Icos-9-enonsäure	Gadoleinsäure
<b>C 22:0</b>	Docosanonsäure	Behensäure
<b>C 22:1</b>	Docos-13-enonsäure	Erucasäure
<b>C 24:0</b>	Tetracosanonsäure	Lignocerinsäure

## 10.2 Übersichtstabellen der durchgeführten Versuche

**Tabelle 10-5:** Übersicht der Versuche von HOSO im Rührkesselreaktor mit dem Initiator Peroxid-A unter Angabe aller relevanten Versuchsparameter. Aufgrund der Fehlergrenze des AR-G2 Rheometers wurden für die dynamische Viskosität  $\eta$  von  $\eta_{\text{gemessen}}$  nur zwei signifikante Stellen angegeben.

Versuch	HOSO [g]	Peroxid- A [g]	$c_{\text{Peroxid-A}}$ [%]	T [°C]	t [h]	$\eta_{\text{gemessen}}$ [mPa s]	$\eta$ [mPa s]
<b>B14</b>	414	44	10	155	5	7747	7700
<b>B15</b>	414	44	10	155	6	12750	13000
<b>B16</b>	414	44	10	155	7	6653	6700
<b>B17</b>	414	44	10	155	8	10760	11000
<b>B18</b>	414	33.12	8	155	5	1289	1300
<b>B19</b>	414	28.84	6	155	5	707	700
<b>B20</b>	414	44	10	155	5	4643	4600
<b>B21</b>	414	44	10*	170	5	-	-
<b>B22</b>	414	22 + 22	5* + 5*	160	5	1179	1200
<b>B23</b>	414	22 + 22	5* + 5*	160	5	5298	5300
<b>B24</b>	414	44	10	160	4	954	950
<b>B25**</b>	414	44	10	155	4	860	860
<b>B26**</b>	414	44	10	155	4	695	700
<b>B27</b>	414	44	10	140	4	450	450
<b>B28</b>	414	44	10	150	4	976	980
<b>B29</b>	414	44	10	160	4	1175	1200
<b>B30</b>	414	44	10	160	4	-	-
<b>B32</b>	370.19	39.19	10	155	4	999	1000
<b>B33</b>	418.36	42.06	10	115	4	52	52
<b>B34</b>	406.11	41.01	10	155	8	1390	1400
<b>B35</b>	411.46	40.65	10	125	4	188	190
<b>B36</b>	380.21	15.29	4	145	5	90	90

<b>B37</b>	330.00	6.62	2	150	5	52	52
<b>B50</b>	306.87	30.01	10	140	4	662	660
<b>B51</b>	303.45	30.80	10	125	4	554	550
<b>B52</b>	401.38	0	0	155	5	-	-
<b>B53</b>	411.61	41.38	10	155	5	740	740
<b>B54</b>	351.60	28.93	8	155	5	256	260

\*Zudosierung über 30 Minuten

\*\* Kat.: 100 mg FeSO<sub>4</sub>

**Tabelle 10-6:** Dynamische Viskosität  $\eta$  der Versuche B27, B28 und B29 aus dem Rührkesselreaktor bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen T mit fortschreitender Reaktionsdauer t. Aufgrund der Fehlergrenze des AR-G2 Rheometers wurden für die dynamische Viskosität  $\eta$  von  $\eta_{\text{gemessen}}$  nur zwei signifikante Stellen angegeben.

Ver- such		Reaktionsdauer t								
		0 h	0.5 h	1h	1.5 h	2 h	2.5 h	3 h	3.5 h	4 h
<b>140 °C (B27)</b>	$\eta_{\text{gemessen}}$ [mPa s]	30	30	36	68	114	163	233	350	450
	$\eta$ [mPa s]	30	30	36	68	110	160	230	350	450
<b>150 °C (B28)</b>	$\eta_{\text{gemessen}}$ [mPa s]	34	34	49	168	360	625	819	913	976
	$\eta$ [mPa s]	34	34	49	170	360	630	820	910	980
<b>160 °C (B29)</b>	$\eta_{\text{gemessen}}$ [mPa s]	-	39	159	700	970	1094	1127	1150	1175
	$\eta$ [mPa s]	-	39	160	700	970	1100	1100	1200	1200

**Tabelle 10-7:** Übersicht der dynamische Viskosität  $\eta$  von Versuch B34 aus dem Rührkesselreaktor mit fortschreitender Reaktionsdauer  $t$  bei konstanten Parametern ( $T = 155 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{Peroxid-A}} = 10 \text{ } \%$ ). Aufgrund der Fehlergrenze des AR-G2 Rheometers wurden für die dynamische Viskosität  $\eta$  von  $\eta_{\text{gemessen}}$  nur zwei signifikante Stellen angegeben.

$t$ [h]	1	2	3	4	5	6	7	8
$\eta_{\text{gemessen}}$ [mPa s]	117	921	1359	1426	1412	1429	1420	1390
$\eta$ [mPa s]	120	920	1400	1400	1400	1400	1400	1400

**Tabelle 10-8:** Verlauf der dynamischen Viskosität  $\eta$  für die Versuche B36, B37, B53 und B54 aus dem Rührkesselreaktor ( $c_{\text{Peroxid-A}} = 10 \text{ } \%$ ,  $T = 155 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 5 \text{ h}$ ). Aufgrund der Fehlergrenze des AR-G2 Rheometers wurden für die dynamische Viskosität  $\eta$  von  $\eta_{\text{gemessen}}$  nur zwei signifikante Stellen angegeben.

$c_{\text{Peroxid-A}}$		Reaktionsdauer $t$				
(Versuch)		1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
2 % (B37)	$\eta_{\text{gemessen}}$ [mPa s]	51	58	59	54	52
	$\eta$ [mPa s]					
4 % (B36)	$\eta_{\text{gemessen}}$ [mPa s]	59	66	89	90	90
	$\eta$ [mPa s]					
8 % (B54)	$\eta_{\text{gemessen}}$ [mPa s]	126	226	244	238	256
	$\eta$ [mPa s]	130	230	240	240	260
10 % (B29)	$\eta_{\text{gemessen}}$ [mPa s]	214	592	647	732	740
	$\eta$ [mPa s]	210	590	650	730	740

**Tabelle 10-9:** Dynamische Viskosität  $\eta$  für Reaktionen mit unterschiedlicher Lagerdauer der Reaktionsmischung aus HOSO und Peroxid-A ( $c_{\text{Peroxid-A}} = 10 \%$ ,  $T = 155 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 6 \text{ h}$ ) aus dem Rührkesselreaktor. Aufgrund der Fehlergrenze des AR-G2 Rheometers wurden für die dynamische Viskosität  $\eta$  von  $\eta_{\text{gemessen}}$  nur zwei signifikante Stellen angegeben.

Versuch	B38	B39	B40	B41	B42	B43	B44
Lagerdauer [d]	1	2	4	9	15	21	28
$\eta_{\text{gemessen}}$ [mPa s]	707	602	789	1090	756	714	925
$\eta$ [mPa s]	710	600	790	1100	760	710	930

**Tabelle 10-10:** Übersicht der Versuche B45, B46, B47, B48 und B49 aus dem Rührkesselreaktor mit den HOSO-Analoga Ölsäure\*, SO, Methyloleat\*, FA-X und FA-Y mit Peroxid-A. Aufgrund der Fehlergrenze des AR-G2 Rheometers wurden für die dynamische Viskosität  $\eta$  von  $\eta_{\text{gemessen}}$  nur zwei signifikante Stellen angegeben.

Versuch	HOSO-Analoga [g]	Initiator [g]	$c_{\text{Peroxid-A}}$ [%]	T [°C]	t [h]	$\eta_{\text{gemessen}}$ [mPa s]	$\eta$ [mPa s]	
B45	Ölsäure*	300.31	30.58	10	155	6	45	45
B46	SO (Lidl)	327.31	32.81	10	155	6	305	310
B47	Methyloleat*	301.41	29.95	10	155	6	12	12
B48	FA-X	302.41	30.08	10	155	6	48	48
B49	FA-Y	300.88	29.98	10	155	6	25	25

\*technischer Grad

**Tabelle 10-11:** Die Fettsäuremuster der HOSO-Analoga FA-X und FA-Y.

FA	FA-X	FA-Y
<b>C 14:0</b>	0.8	-
<b>C 14:1</b>	0.3	-
<b>C 16:0</b>	4.2	5
<b>C 16:1</b>	4.9	0
<b>C 18:0</b>	1.0	2
<b>C 18:1</b>	69	61
<b>C 18:2</b>	11	19
<b>C 18:3</b>	2	8
<b>&gt; C 18:3</b>	2	3
<b>C 20:0 + &gt; C 20:0</b>	-	3

**Tabelle 10-12:** Versuche aus dem kontinuierlichen Schlaufenreaktor von HOSO mit Peroxid-A. Aufgrund der Fehlergrenze des AR-G2 Rheometers wurden für die dynamische Viskosität  $\eta$  von  $\eta_{\text{gemessen}}$  nur zwei signifikante Stellen angegeben.

Versuch	T [°C]	C <sub>Peroxid-A</sub> [%]	$\tau$ [min]	t [h]	$\eta_{\text{gemessen}}$ [mPa s]	$\eta$ [mPa s]
<b>K02b</b> <sup>32</sup>	150	10	60	-	46 (t = 3 h)	46 (t = 3 h)
					69 (t = 4 h)	69 (t = 4 h)
					96 (t = 5 h)	96 (t = 5 h)
					117 (t = 5.5 h)	120 (t = 5.5 h)
<b>K03</b> <sup>32</sup>	170	10	60	-	91 (t = 2.75 h)	91 (t = 2.75 h)
					466 (t = 3 h)	470 (t = 3 h)
					1500 (t = 3.5 h)	1500 (t = 3.5 h)
<b>K04a</b> <sup>32</sup>	170	10	15	-	337 (t = 15 min)	340 (t = 15 min)
					2000 (t = 23 min)	2000 (t = 23 min)
<b>K04b</b> <sup>32</sup>	170	3	15	-	49 (t = 1 h)	49 (t = 1 h)
					43 (t = 3.5 h)	43 (t = 3.5 h)
<b>K04c</b> <sup>32</sup>	170	3	30	-	51 (t = 1 h)	51 (t = 1 h)
<b>K05a</b> <sup>32</sup>	170	5	15	-	43 (t = 1.5 h)	43 (t = 1.5 h)
<b>K05b</b> <sup>32</sup>	170	5	30	-	37 (t = 1.75 h)	37 (t = 1.75 h)
<b>K06</b> <sup>32</sup>	170	5	15	4	55 (t = 2.25 h)	55 (t = 2.25 h)
<b>K07a</b> <sup>32</sup>	170	7	15	3.75	71 (t = 2.25 h)	71 (t = 2.25 h)
<b>K07b</b> <sup>32</sup>	170	8	15	2	108 (t = 2 h)	110 (t = 2 h)
<b>K08a</b>	170	8	30	3.5	103 (t = 1.75 h)	100 (t = 1.75 h)
<b>K08b</b>	170	8	60	3	121 (t = 1.25 h)	120 (t = 1.25 h)
<b>K09a</b>	170	8	15	3.25	-	-
<b>K09b</b>	170	8	30	3	2212 (t = 3 h)	2200 (t = 3 h)
<b>K10</b>	150	9	15	1.42	-	-

**Tabelle 10-13:** Übersicht der Versuche T01 bis T11 im PTFE-Rohrreaktor R1 von HOSO mit Peroxid-A. Die Bestimmung der dynamische Viskosität  $\eta$  von C-HOSO erfolgte direkt aus R1 und nach Behandlung im Rührkesselreaktor ( $T = 160\text{ °C}$ ,  $t = 2\text{ h}$ ). Eine Charge umfasste drei Verweilzeiten. Aufgrund der Fehlergrenze des AR-G2 Rheometers wurden von  $\eta_{\text{gemessen}}$  nur zwei signifikante Stellen angegeben.

Versuch	T [°C]	p [bar]	$\tau$ [min]	t [h]	$\eta_{\text{gemessen}}$ [mPa s] R1/nachkochen*	$\eta$ [mPa s] R1/nachkochen*
<b>T01</b>	150	3	30	2,5	50/186	50/190
<b>T02</b>	150	3	30	4	63/1245	63/1200
<b>T03</b>	150	3	60	5	97/1280	97/1300
<b>T04</b>	150	3	30	4,5	59/660	59/660
<b>T05</b>	150	3	60	5	59/763	59/760
<b>T06</b>	150	3	60	5	60/245	60/250
<b>T07</b>	150	3	30	1,5	40/90	40/90
<b>3 Chargen</b>	150	3	30	1,5	52/816	52/820
	150	3	30	1,5	50/950	50/950
<b>T08</b>	150	3	30	1,5	40/-	40/-
<b>3 Chargen</b>	150	3	30	1,5	49/717	49/720
	150	3	30	1,5	51/1176	51/1200
<b>T09</b>	150	3	30	1,5	53/-	53/-
<b>3 Chargen</b>	150	3	30	1,5	54/2750	54/2800
	150	3	30	1,5	60/6315	60/6300
<b>T10</b>	160	3	30	1,5	55/117	55/120
<b>3 Chargen</b>	160	3	30	1,5	83/830	83/830
	160	3	30	1,5	85/1038	85/1000
<b>T11</b>	160	3	20	1		-

\*Nachkochen: 2 h bei 160 °C im Rührkesselreaktor

**Tabelle 10-14:** Übersicht der Versuche T12 bis T19 im PTFE-Rohrreaktor R2 von HOSO mit Peroxid-A. Die Bestimmung der dynamische Viskosität  $\eta$  von C-HOSO erfolgte direkt aus R2 und nach Behandlung im Rührkesselreaktor ( $T = 160\text{ °C}$ ,  $t = 2\text{ h}$ ). Eine Charge umfasste drei Verweilzeiten. Aufgrund der Fehlergrenze des AR-G2 Rheometers wurden für die dynamische Viskosität  $\eta$  von  $\eta_{\text{gemessen}}$  nur zwei signifikante Stellen angegeben.

Versuch	T [°C]	p [bar]	$\tau$ [min]	t [h]	$\eta_{\text{gemessen}}$ [mPa s] R1 bzw. R2/ nachkochen*	$\eta$ [mPa s] R1 bzw. R2/ nachkochen*
<b>T12</b>	160	3	20	0,6	-	-
<b>T14</b>	160	3	20	1	45/170	45/170
<b>4 Chargen</b>	160	3	20	1	52/880	52/880
	160	3	20	1	59/728	59/730
	160	3	20	1	56/-	56/-
<b>T15</b>	160	3	20	1	47/127	47/130
<b>5 Chargen</b>	160	3	20	1	48/849	48/850
	160	3	20	1	57/1034	57/1000
	160	3	20	1	58/1434	58/1400
	160	3	20	1	56/1809	56/1800
<b>T16</b>	160	3	20	1	48/-	48/-
<b>4 Chargen</b>	160	3	20	1	62/376	62/380
	160	3	20	1	56/1002	56/1000
	160	3	20	1	69/1749	69/1700
<b>T17</b>	160	5	15	0,75	58/-	58/-
<b>5 Chargen</b>	160	5	15	0,75	93/550	93/550
	160	5	15	0,75	85/-	85/-
	160	5	15	0,75	83/-	83/-
	160	5	15	0,75	85/-	85/-
<b>T18</b>	160	5	15	0,75	61/-	61/-

<b>5 Chargen</b>	160	5	15	0,75	84/-	84/-
	160	5	15	0,75	90/-	90/-
	160	5	15	0,75	92/-	92/-
	160	5	15	0,75	90/-	90/-
<b>T19</b>	170	5	30	1,5	288/371	290/370
<b>4 Chargen</b>	170	5	30	1,5	822/1825	820/1800
	170	5	30	1,5	487/1395	490/1400
	170	5	30	1,5	586/-	590/-

\*Nachkochen: 2 h bei 160 °C im Rührkesselreaktor

**Tabelle 10-15:** Zusammenfassung der Kontrollversuche, welche parallel zu den Reaktionen im kontinuierlichen PTFE-Rohrreaktor zur Überprüfung der Qualität von HOSO und Peroxid-A im Rührkesselreaktor durchgeführt wurden. Aufgrund der Fehlergrenze des AR-G2 Rheometers wurden für die dynamische Viskosität  $\eta$  von  $\eta_{\text{gemessen}}$  nur zwei signifikante Stellen angegeben.

Versuch	HOSO [g]	Peroxid-A [g]	$c_{\text{Peroxid-A}}$ [%]	T [°C]	t [h]	$\eta_{\text{gemessen}}$ [mPa s]	$\eta$ [mPa s]
<b>T07</b>	414	44	10	160	4	1369	1400
<b>T08</b>	414	44	10	160	4	972	970
<b>T09</b>	414	44	10	160	4	680	680
<b>T10</b>	414	44	10	160	4	1100	1100

**Tabelle 10-16:** Übersicht der Versuche von HOSO mit den Initiatoren Peroxid-E, Peroxid-F, Peroxid-G und Peroxid-H. Aufgrund der Fehlergrenze des AR-G2 Rheometers wurden für die dynamische Viskosität  $\eta$  von  $\eta_{\text{gemessen}}$  nur zwei signifikante Stellen angegeben.

Ver-such	HOSO	Initiator	Initia-tor [g]	$c_{\text{Initiator}}$ [%]	T [°C]	t [h]	$\eta_{\text{gemessen}}$ [mPa s]	$\eta$ [mPa s]
-		Peroxid-B		10	185	6	530 <sup>87</sup>	530 <sup>87</sup>
-		Peroxid-C		10	135	3	170 <sup>87</sup>	170 <sup>87</sup>
-		Peroxid-D		10	145	3	437 <sup>87</sup>	440 <sup>87</sup>
<b>FH36-A</b>	20.21	Peroxid-E	0.51	2.5	150	6	-	-
<b>FH36-B</b>	27.06		1.40	5	150	6	-	-
<b>FH36-C</b>	24.04		1.83	7.5	150	6	-	-
<b>FH37</b>	198.93		19.58	10	150	7	110	110
<b>FH38</b>	220.30		44.11	20	155	1.25	Feststoff	
<b>FH28</b>	39.47	Peroxid-F	3.90	10	130	3	61	61
<b>FH29</b>	200.21		20.00	10	120	6	-	-
<b>FH33-A</b>	19.54	Peroxid-G	0.49	2.5	110	6	-	-
<b>FH33-B</b>	20.05		1.01	5	110	6	-	-
<b>FH33-C</b>	20.29		1.53	7.5	110	6	-	-
<b>FH35</b>	202.03		20.90	10	110	7	47	47
<b>FH40</b>	179.44		22.40	12.5	115	8	-.	-.
<b>FH41</b>	132.44		20.00	15	115	7	-	-
<b>FH42</b>	128.78		25.98	20	115	7	60	60
<b>FH32-C</b>	12.48		0.35	2.5	170	6	61	61
<b>FH32-B</b>	20.39		1.04	5	170	6	104	100
<b>FH32-A</b>	20.64		Peroxid-H	1.55	7.5	170	6	202
<b>FH34</b>	236.48		23.36	10	170	3	361	360
<b>FH34</b>	236.48		23.36	10	170	7.5	388	390
<b>FH39-A</b>	37.68		3.79	10	170	5	293	290

<b>FH39-B</b>	39.71	5.95	15	170	1.25	Feststoff
<b>FH39-C</b>	44.44	8.90	20	170	1.25	Feststoff

**Tabelle 10-17:** Übersicht der Versuche FH08-C, FH08-A und FH08-B zwischen HOSO und den wasserlöslichen Initiatoren Azo-1, Azo-2 und Azo-3. Aufgrund der Fehlergrenze des AR-G2 Rheometers wurden für die dynamische Viskosität  $\eta$  von  $\eta_{\text{gemessen}}$  nur zwei signifikante Stellen angegeben.

Versuch	HOSO [g]	Initiator [g]	$c_{\text{Initiator}}$ [%]	$\eta_{\text{gemessen}}$ [mPa s] <sup>Q</sup>	
<b>FH08-C</b>	39.98	AZO-1	2.10	5	39
<b>FH08-B</b>	40.33	AZO-2	2.08	5	39
<b>FH08-A</b>	40.14	AZO-3	2.00	5	40

<sup>Q</sup>  $\eta_{\text{gemessen}}$  [mPa s] =  $\eta$  [mPa s]: aufgrund der Angabe von zwei signifikanten Stellen

**Tabelle 10-18:** Zusammenfassung der Versuche von HOSO mit den öllöslichen Initiatorn Azo-4, Azo-5 und Azo-6. Aufgrund der Fehlergrenze des AR-G2 Rheometers wurden für die dynamische Viskosität  $\eta$  von  $\eta_{\text{gemessen}}$  nur zwei signifikante Stellen angegeben.

Versuch	HOSO [g]	Initiator [g]	$c_{\text{Initiator}}$ [%]	T [°C]	t [h]	$\eta_{\text{gemessen}}$ [mPa s] <sup>Q</sup>	
<b>FH07-A</b>	30.31	AZO-4	0.03	0.1	80	5	-
<b>FH07-B</b>	30.07		0.30	1	80	5	-
<b>FH07-C</b>	30.28		0.76	2.5	80	5	-
<b>FH07-D</b>	30.37		1.55	5	80	5	-
<b>FH08-D</b>	39.69		1.97	5	75	5	37
<b>FH01-A</b>	49.37	AZO-5	0.07	0.15	78	2	-
<b>FH01-B</b>	52.52		0.52	1	78	2	-
<b>FH02-A</b>	40.00		2.01	5	78	3	-
<b>FH02-B</b>	40.83		3.95	10	78	3	37
<b>FH03-A</b>	51.16	AZO-6	0.05	0.1	66	5	39
<b>FH03-B</b>	52.11		0.52	1	66	5	40
<b>FH03-C</b>	52.75		2.64	5	66	5	40
<b>FH03-D</b>	50.91		5.09	10	66	5	-

<sup>Q</sup>  $\eta_{\text{gemessen}}$  [mPa s] =  $\eta$  [mPa s]: aufgrund der Angabe von zwei signifikanten Stellen

**Tabelle 10-19:** Übersicht der Versuche der HOSO-Analoga FA-X, FA-Y, technischer Ölsäure und Methyloleat mit den öllöslichen Initiatoren Azo-6 und Azo-5. Aufgrund der Fehlergrenze des AR-G2 Rheometers wurden für die dynamische Viskosität  $\eta$  von  $\eta_{\text{gemessen}}$  nur zwei signifikante Stellen angegeben.

Versuch	HOSO-Analoga [g]	Initiator [g]	$c_{\text{Initiator}}$ [%]	T [°C]	t [h]	$\eta_{\text{gemessen}}$ [mPa s] <sup>Q</sup>		
<b>FH04-A</b>	FA-X	39.98	0.97	2.5	66	4	19	
<b>FH04-B</b>	FA-Y	40.03	AZO-6	1.02	2.5	66	4	15
<b>FH04-C</b>	Ölsäure*	40.05		1.00	2.5	66	4	19
<b>FH04-D</b>	Methyloleat*	39.89		1.03	2.5	66	4	13
<b>FH06-A</b>	FA-X	40.24		0.99	2.5	77	5	18
<b>FH06-B</b>	FA-Y	40.57	AZO-5	0.98	2.5	77	5	17
<b>FH06-C</b>	Ölsäure*	40.29		1.01	2.5	77	5	18
<b>FH06-D</b>	Methyloleat*	40.20		1.09	2.5	77	5	10

\*technischer Grad

<sup>Q</sup>  $\eta_{\text{gemessen}}$  [mPa s] =  $\eta$  [mPa s]: aufgrund der Angabe von zwei signifikanten Stellen

**Tabelle 10-20:** Übersicht der Versuche von HOSO mit DVB. Die dynamische Viskosität  $\eta$  konnte aufgrund inhomogener Produkte nur für die Versuche FH05-D und FH09-E erfolgen. Aufgrund der Fehlergrenze des AR-G2 Rheometers wurden für die dynamische Viskosität  $\eta$  von  $\eta_{\text{gemessen}}$  nur zwei signifikante Stellen angegeben.

Versuch	HOSO [g]	DVB [g]	$C_{\text{DVB}}$ [%]	T [°C]	t [h]	$\eta_{\text{gemessen}}$ [mPa s] <sup>Q</sup>
<b>FH05-B</b>	4.50	0.045	1	180	1.5	-
<b>FH05-D</b>	4.50	0.114	2.5	180	1.5	50
<b>FH09-C</b>	8.89	0.228	2.5	180	1.5	-
<b>FH09-E</b>	12.04	0.483	4	180	0.75	79
<b>FH05-C</b>	4.53	0.225	5	180	0.5	Feststoff
<b>FH09-B</b>	9.00	0.450	5	180	0.5	Feststoff
<b>FH09-D</b>	11.92	0.910	7.5	180	0.5	Feststoff
<b>FH05-A</b>	4.52	0.450	10	180	0.5	Feststoff
<b>FH09-A</b>	-	1.97	100	180	0.25	Feststoff

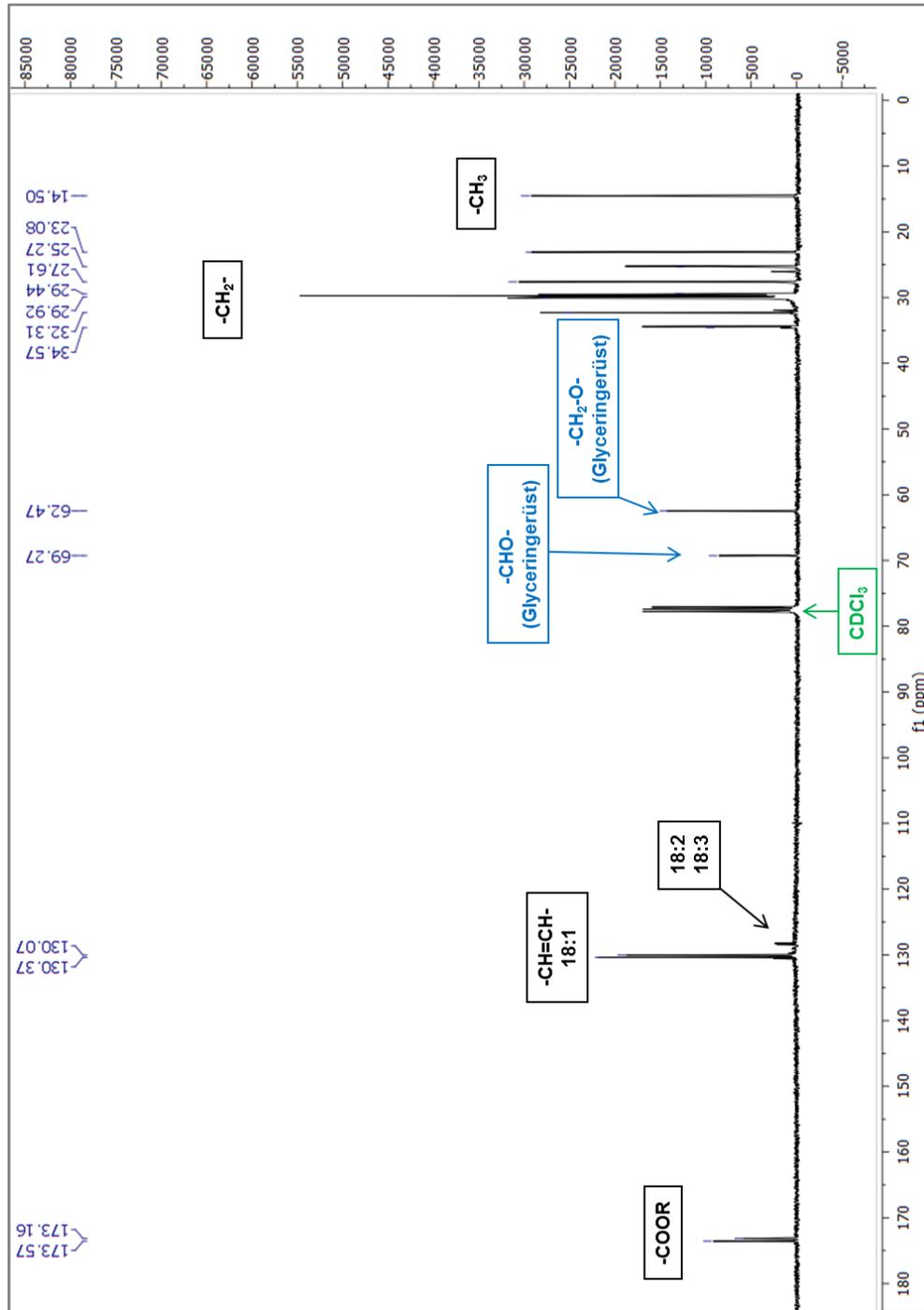
<sup>Q</sup>  $\eta_{\text{gemessen}}$  [mPa s] =  $\eta$  [mPa s]: aufgrund der Angabe von zwei signifikanten Stellen

**Tabelle 10-21:** Übersicht der Versuche von HOSO mit unterschiedlichen Massenanteilen EDMA. Aufgrund der Fehlergrenze des AR-G2 Rheometers wurden für die dynamische Viskosität  $\eta$  von  $\eta_{\text{gemessen}}$  nur zwei signifikante Stellen angegeben.

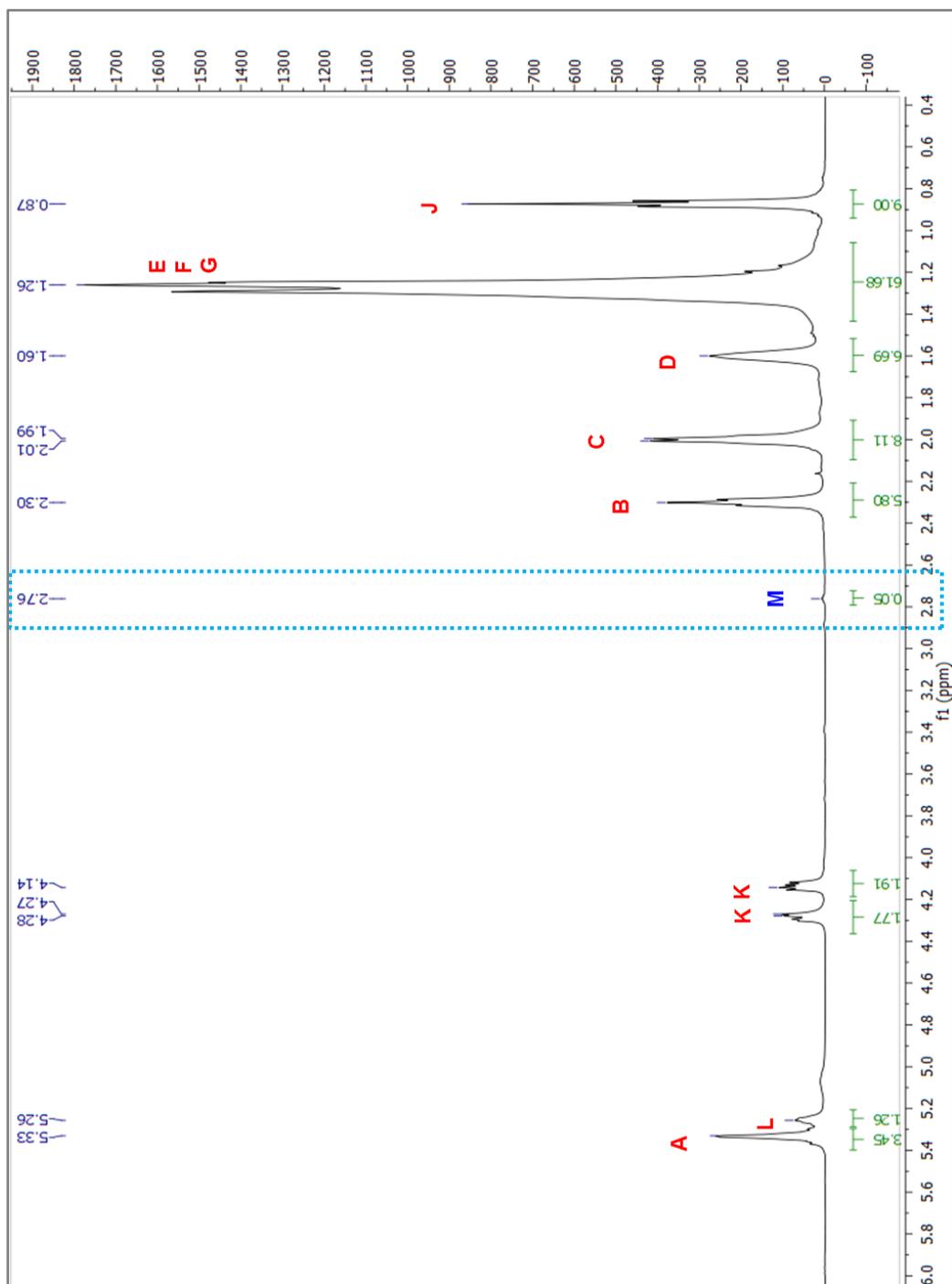
Versuch	HOSO [g]	EDMA [g]	$C_{\text{EDMA}}$ [%]	T [°C]	t [h]	$\eta_{\text{gemessen}}$ [mPa s] <sup>Q</sup>
<b>FH19</b>	141.73	3.55	2.5	85	8	36
<b>FH16</b>	38.31	1.60	5	50	4	32
<b>FH18</b>	136.84	6.82	5	85	7	-
<b>FH22</b>	122.22	7.32	6	85	8	
<b>FH21</b>	139.11	9.71	7.5	85	7	260
<b>FH17</b>	43.08	4.35	10	85	8	Inhomogen, bis 41780 mPa s

<sup>Q</sup>  $\eta_{\text{gemessen}}$  [mPa s] =  $\eta$  [mPa s]: aufgrund der Angabe von zwei signifikanten Stellen

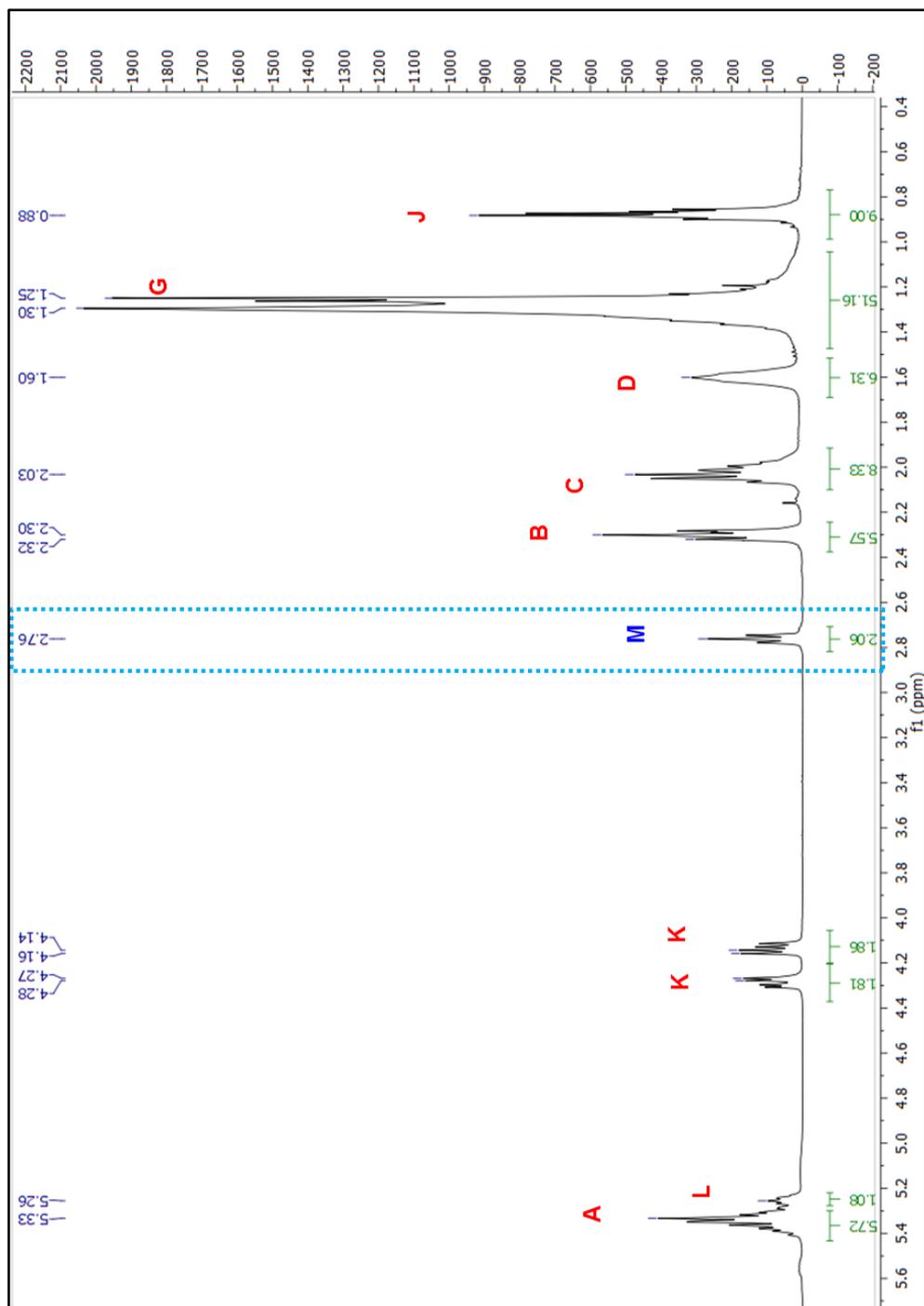
## 10.3 NMR-Spektren



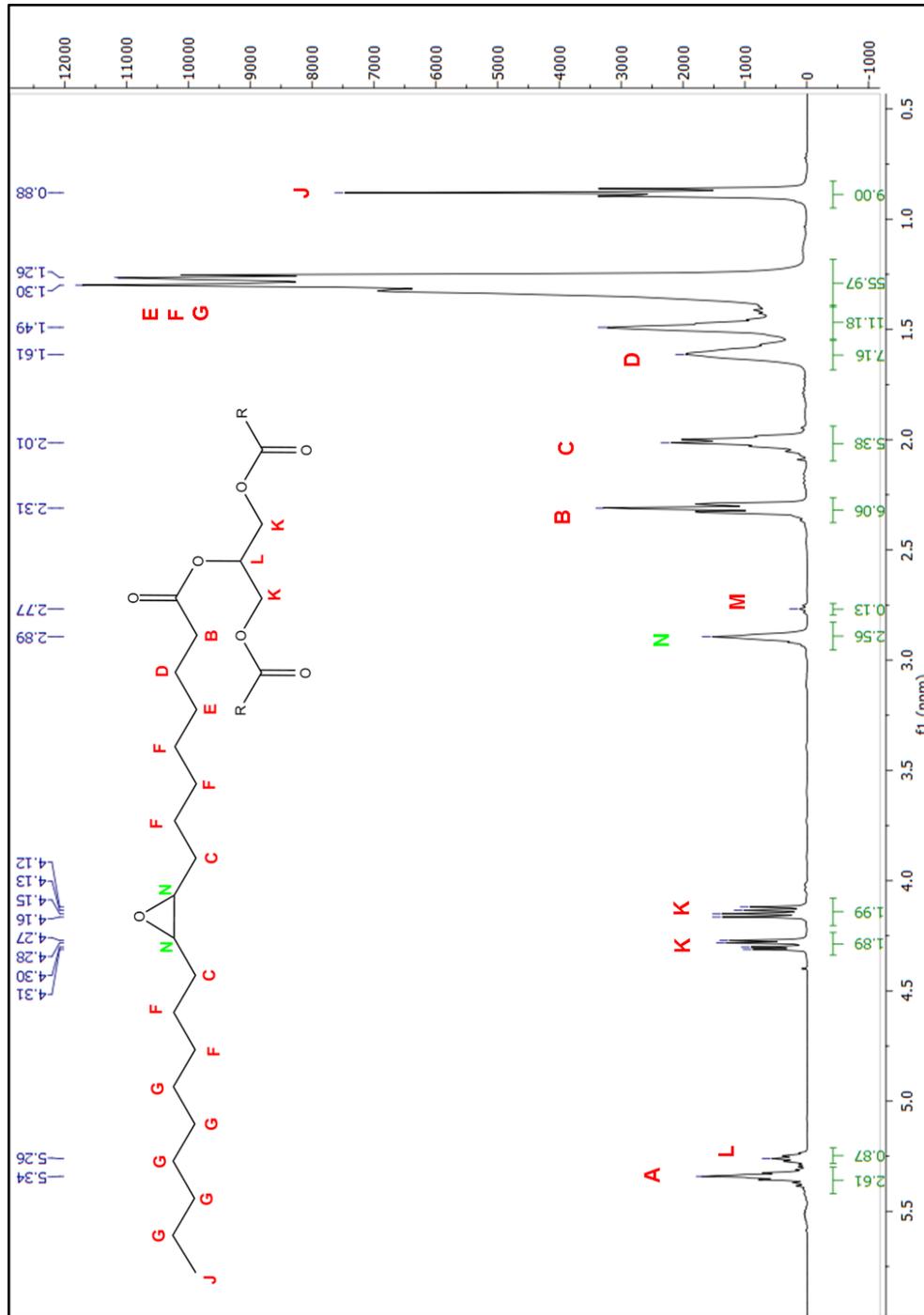
**Abbildung 10-2:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von HOSO. Die Carbonyl-C weisen eine chemische Verschiebung von 173.57 ppm auf, gefolgt von den olefinischen C-Atomen bei 130.37 ppm. Das Hauptsignal stammt von der Doppelbindung der Ölsäureester (18:1) und die kleineren Signale bei etwas kleinerer chemischer Verschiebung von Linolensäureester (18:2) und Linolensäureester (18:3). Die Signale des Glyceringerüsts liegen bei 69.27 ppm und 62.47 ppm. Die Peaks der Methylene-Gruppen liegen zwischen 34.57 ppm und 23.08 ppm. Die terminale Methylgruppe weist eine chemische Verschiebung von 14.50 ppm auf.



**Abbildung 10-3:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von C-HOSO mit einem Massenanteil von 10 % Peroxid-A bezogen auf das Monomer HOSO. Die Reaktion (B34) wurde im Rührkesselreaktor bei 155 °C und einer Reaktionsdauer acht Stunden durchgeführt. Die integrale Intensität des Peaks bei 2.76 ppm betrug 0.05 nach Abschluss der Reaktion.



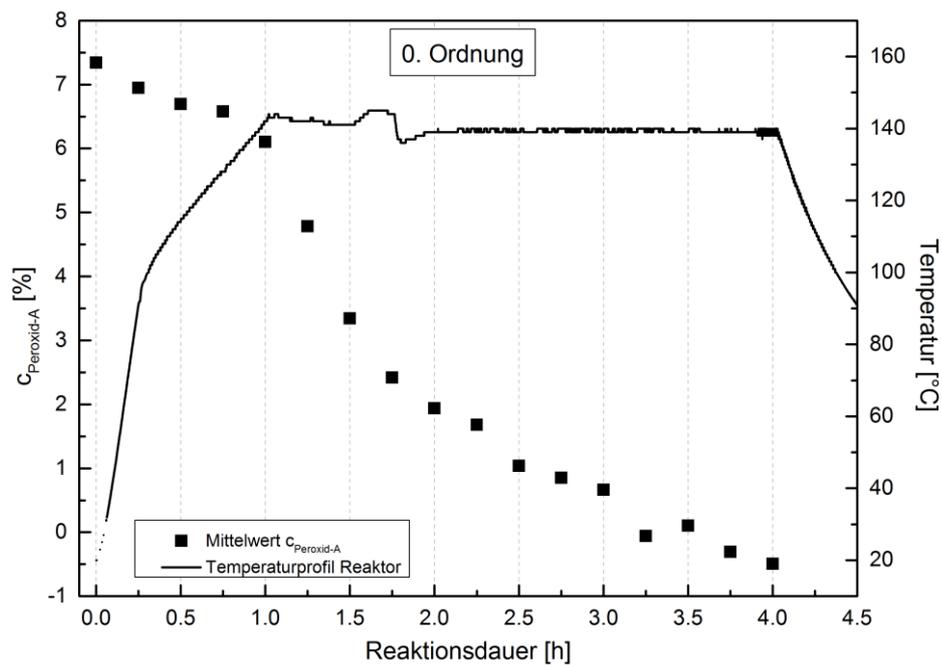
**Abbildung 10-4:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von C-SO mit einem Massenanteil von 10 % Peroxid-A bezogen auf das Monomer SO. Die Reaktion (FH63) wurde in einem Glas-Rührkesselreaktor bei 155 °C, unter Schutzgasatmosphäre und bei einer Rührgeschwindigkeit von 380 rpm durchgeführt. Die Reaktionsdauer betrug vier Stunden. Die integrale Intensität des Peaks bei 2.76 ppm betrug 2.06 nach Beendigung der Reaktion.



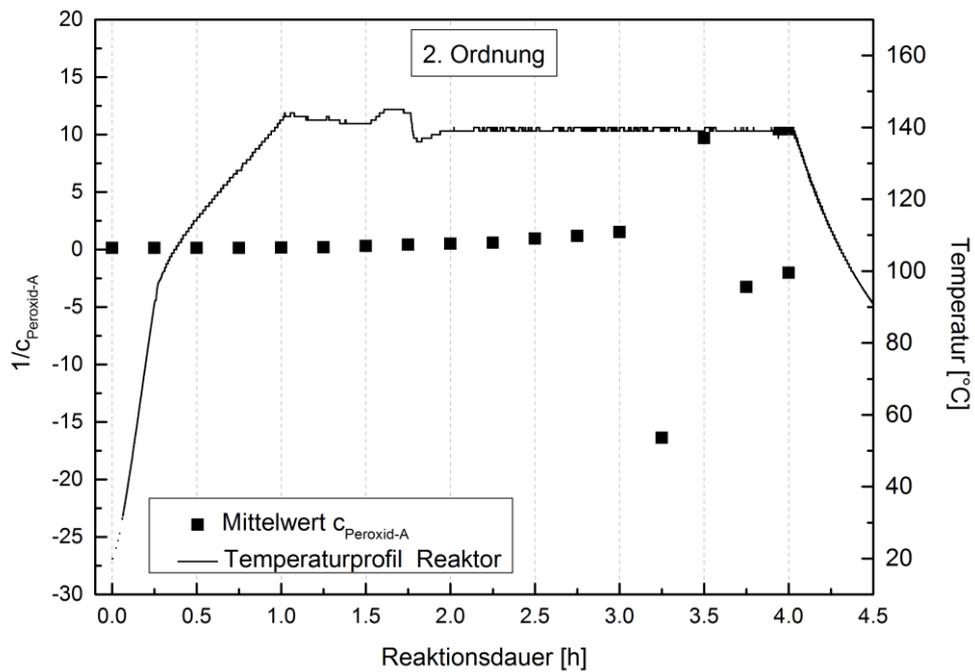
**Abbildung 10-5:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von E-HOSO. Die Epoxidierung zwischen HOSO und n-Hexan, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Essigsäure und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erfolgte nach EICHHOLZ<sup>33</sup> wie in 6.3.3 beschrieben. Die Zuordnung der Signale erfolgte wie in 7.5.1, wobei ein zusätzliches Signal bei 2.89 ppm (N) detektiert wurde. Das Signal N konnte der Epoxid-Gruppe zugeordnet werden.

## 10.4 Spektroskopische Bestimmung der Reaktionsordnung

Die beiden folgenden Abbildungen 10-2 und 10-3 zeigen die Auftragungen zur Bestimmung der Reaktionsordnung aus den Daten, die mittels der ATR-FTIR-Spektroskopie gewonnen wurden. Die Bestimmung des Massenanteils des Initiators Peroxid-A wurde in Kapitel 7.6 beschrieben. In Abbildung 10-2 ist die Auftragung des ermittelten Massenanteils gegen die Zeit, also nach 0. Ordnung, gezeigt. In Abbildung 10-3 erfolgte die Auftragung als Kehrwert des Massenanteils gegen die Zeit, also nach 2. Ordnung.



**Abbildung 10-6:** Temperaturprofil sowie zeitlicher Verlauf des mittleren Massenanteils Peroxid-A für die Reaktion B27 ( $c_{\text{Peroxid-A}}$  [Start] = 10%,  $T = 140\text{ °C}$ ,  $t = 4\text{ h}$ ) aus dem Rührkesselreaktor. Die Bestimmung des Massenanteils Peroxid-A erfolgte mittels der ATR-FTIR-Methode.



**Abbildung 10-7:** Temperaturprofil sowie zeitlicher Verlauf des mittleren Massenanteils Peroxid-A für die Reaktion B27 ( $c_{\text{Peroxid-A}} [\text{Start}] = 10\%$ ,  $T = 140 \text{ °C}$ ,  $t = 4 \text{ h}$ ) aus dem Rührkesselreaktor aufgetragen als Kehrwert des Massenanteils Peroxid-A gegen die Zeit  $t$ . Die Bestimmung des Massenanteils Peroxid-A erfolgte mittels der ATR-FTIR-Methode.

## 10.5 Auflistung der eingesetzten Chemikalien

**Tabelle 10-22:** CAS-Nummern, Molmassen und Hersteller von HOSO, HOSO-Analoga und den Initiatoren.

Bezeichnung	CAS	Molmasse	Hersteller
<b>HOSO</b>	8001-21-9	885.43	Klüber Lubricants
<b>SO</b>			Gut und Günstig (Edeka)
<b>Methyloleat*</b>			Sigma Aldrich
<b>Ölsäure*</b>			Sigma Aldrich
<b>FA-Y</b>			CRODA
<b>FA-X</b>			CRODA
<b>Peroxid-A</b>	78-63-7	290.439	Pergan
<b>Peroxid-C</b>	34443-12-4	246.343	
<b>Peroxid-B</b>	80-15-9	152.19	
<b>Peroxid-B</b>	614-45-9	194.227	
<b>Peroxid-E</b>	995-33-5	334.448	AkzoNobel
<b>Peroxid-F</b>	6731-36-8	302.449	
<b>Peroxid-G</b>	13052-09-0	430.618	
<b>Peroxid-H</b>	1068-27-5	286.407	
<b>AZO-4</b>	13472-08-7	192.26	Wako
<b>AZO-5</b>	4419-11-8	248.37	
<b>AZO-6</b>	15545-97-8	308.42	
<b>AZO-1</b>	27776-21-2	323.33	
<b>AZO-3</b>	2997-92-4	351.32	
<b>AZO-2</b>	118585-13-0	411.37	
<b>Divinylbenzol</b>	1321-74-0	131.194	
<b>Ethylenglykoldimethacrylat</b>	97-90-5	198.22	

\*technischer Grad

**Tabelle 10-23:** Zusammenfassung der Sicherheitsdaten aller verwendeter Edukte und Initiatoren.

Chemikalien	Gefahren- piktogramm	H-Sätze	P-Sätze
<b>HOSO</b>	-	-	-
<b>SO</b>	-	-	-
<b>Methyloleat*</b>	-	-	-
<b>Ölsäure*</b>	-	-	-
<b>FA-Y</b>	-	-	-
<b>FA-X</b>	-	-	-
<b>Peroxid-A</b>		242, 315	210, 220 234, 243, 264, 280, 321, 410, 411+235, 420, 501
<b>Peroxid-B</b>		242, 315, 317, 332, 400	210, 220, 234, 264, 273, 280, 321, 401, 410, 411+235, 420, 501
<b>Peroxid-C</b>		242, 412	210, 220, 234, 264, 280, 410, 411+235, 420, 501
<b>Peroxid-D</b>		242, 302, 312, 314, 331, 373, 411	303+361+353, 305+351+338, 320, 361, 405, 410, 501
<b>AZO-4</b>		302	264, 301+312, 330, 501
<b>AZO-5</b>		unbekannt	
<b>AZO-6</b>		unbekannt	
<b>AZO-1</b>		unbekannt	
<b>AZO-2</b>		unbekannt	
<b>AZO-3</b>		302, 317	261, 264, 280, 301+312, 302+352, 321, 330, 333+313, 363, 501
<b>DVB</b>		315, 319, 335, 411	273, 302+352, 304+340, 305+351+338
<b>EDMA</b>			

**Tabelle 10-24:** Zusammenfassung der Sicherheitsdaten aller weiteren verwendeten Chemikalien.

Chemikalien	Gefahren- piktogramm	H-Sätze	P-Sätze	Entsorgung
KI	-	-	-	-
Wijs-Lösung		226-290-314	210-280-303+361+353, 301+330+331, 305+351+338, 310	
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		271, 332, 302, 314	220, 261, 280- 305+351+338, 310	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		314, 290	280, 301+330+331, 309, 310, 305+351+338	
HBF <sub>4</sub>		314	260, 301+330+331, 303+361+353, 305+351+338, 405, 501	
Essigsäure		226, 314	280, 301+330+331, 307+310, 305+351+338	
Ameisensäure		226, 314	260, 280, 301+330+331, 305+351+338, 309, 310	
MgSO <sub>4</sub>	-	-	-	-
n-Hexan		225, 361f, 304, 373, 315, 336, 411	210, 240, 273, 301+310, 331, 302+352, 403+235	
Ethanol		225	210, 403+233	
Aceton		225, 319, 336	210, 261, 280, 305+351+338, 403+233	
THF		225, 319, 335, 351; EUH: 19	210, 233, 243, 305+351+338	
Stickstoff		280	403	
Argon		280	403	

## 10.6 Auflistung der verwendeten Geräte

### **Rheometer:**

TA INSTRUMENTS AR-G2 Rheometer (Motor magnetgelagert)

Kegel-Platte Geometrie: Kegeldurchmesser = 60 mm

Kegelwinkel  $\beta = 2^\circ$

Spalt = 54  $\mu\text{m}$ .

### **IR-Spektrometer:**

NICOLET™ iS™10 FT-IR Spektrometer (THERMO SCIENTIFIC)

Smart iTR diamond ATR

### **NMR-Spektrometer:**

BRUKER AVANCE, 400 MHz Spektrometer

## **10.7 Aus der Dissertation hervorgegangene Publikationen**

### **Poster:**

#### **Syntheses and Characterization of Crosslinked High-Oleic Sunflower Oil for Biolubricant Applications**

Franziska Huß, Werner Pauer, Hans-Ulrich Moritz

*Workshop on Fats and Oils as Renewable Feedstock for the Chemical Industry, 2015*