

# Methoden zur Untersuchung der Belags- bildung in chemischen Reaktoren

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

an der

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

vorgelegt von  
Christian Bernstein

Hamburg

2017



Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von Januar 2013 bis September 2016 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. H.-U. Moritz angefertigt.

Datum der Disputation und Druckfreigabe der Dissertation: 21.04.2017

Erstgutachter: Prof. Dr. Hans-Ulrich Moritz

Zweitgutachter: Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlichst bei allen bedanken, die mich unterstützt haben und die meine Promotion zu einer schönen Zeit gemacht haben. Besonders meiner Familie, die mich in meinem ganzen Studium immer unterstützt hat.

Herrn Prof. Dr. H.-U. Moritz und Herrn Dr. Werner Pauer danke ich für die Betreuung und für die Freiheit das Thema frei zu erforschen und in die Richtung zu lenken, die mich interessierte sowie für die Ausflüge und Fortbildungen, die keine Selbstverständlichkeit sind. Prof. Dr. G. Luinstra danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und der BASF SE danke ich für die Unterstützung durch die Bereitstellung von Chemikalien.

Dem gesamten Arbeitskreis Moritz und besonders den Leuten in meinem Büro möchte ich für die gute Arbeitsatmosphäre danken und dafür, dass man immer Hilfe bekam, wenn man sie brauchte.

Meinen Praktikanten Philip Idzikowski, Sven Lohmann und Henrik Stahmer möchte ich für die Unterstützung im Labor danken. Michael Gröger, Susanne Grieser, Mania Madani und Renate Walter danke ich für die Unterstützung bei der Analytik sowie Holger Stockhusen, Peter Harry und den Leuten aus der Forschungswerkstatt für ihre technische Hilfe.

Adrian Ketelsen, Aleksandra Baljak, Baldur Schroeter, Dimitrie Bloch, Doris Wong, Eugen Fomenko, Julian Koch, Kristina Rossow, Malte Junk, Michael Gröger, Nathalie Meisel, Nicole Monien und Sergej Diez danke ich (alphabetisch) für ihre Korrekturen.

Ein spezieller Dank geht an alle Mitglieder des Arbeitskreises für die schönen Abende und an den Arbeitskreis Luinstra, mit denen ich ebenfalls schöne Abende verbringen durfte.

Und ein besonderer Dank geht an Aleksandra Baljak, Elina Oks, Julian Koch und Nicole Monien (alphabetisch) für ihre besondere Unterstützung und ihre Gesellschaft, die ich immer sehr genossen habe.



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Summary</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>4</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>11</b>
<b>5</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>12</b>
5.1	Multivariate Analyse zur Auswertung spektroskopischer Daten.....	12
5.1.1	Unterschied zwischen klassischer univariater und multivariater Auswertung	12
5.1.2	Hauptkomponentenanalyse (PCA).....	14
5.2	Statistische Versuchsplanung bei der Untersuchung der Belagsbildung.....	21
5.2.1	Besonderheit der statistischen Versuchsplanung .....	21
5.2.2	Grundlagen und Erstellung von Plänen .....	21
5.2.3	Auswertung von statistischen Versuchsplänen .....	25
5.3	Eigenschaften von Reaktionsmedien und Oberflächen .....	32
5.3.1	Viskosität als Produkteigenschaft .....	32
5.3.2	Oberflächenenergie und Einfluss der Rauheit .....	37
<b>6</b>	<b>Stand des Wissens</b>	<b>44</b>
6.1	Fachliteratur und Patentsituation zur Belagsbildung .....	44
6.2	Modelle zur Entstehung der Belagsbildung .....	47
6.3	Quantifizierung und Analyse von Belägen oder Belagsbildung .....	53
6.4	Ansätze zur Vermeidung der Belagsbildung .....	58
6.5	Anwendung und Toxikologie von Polyvinylpyrrolidon.....	62
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>66</b>
7.1	Aufbau des 1,4 L und des 28 mL Reaktors .....	66
7.2	Vorschrift zur Polymerisation von <i>N</i> -Vinylpyrrolidon in Wasser .....	67
7.3	Vorschrift zur Quantifizierung von Belag auf Prüfkörpern .....	69
7.4	Vorschrift zur Online-Aufnahme von IR- und NIR-Spektren .....	71
7.5	Vorschrift zur Bestimmung des Kontaktwinkels, der Oberflächenspannung und -energie von Prüfkörpern und Flüssigkeiten.....	72
7.6	Vorschrift zur Messung der Fließkurve und Viskosität .....	74

<b>8</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>75</b>
8.1	Wässrige Lösungspolymerisation von <i>N</i> -Vinylpyrrolidon als Modellreaktion und mögliche Einflussgrößen auf die Belagsbildung .....	75
8.2	Apparative Systeme zur Quantifizierung der Belagsbildung im 28 mL und 1,4 L Maßstab (Scale-up) .....	82
8.3	Mögliche Einflussgrößen auf die Belagsbildung von Polyvinylpyrrolidon .....	90
8.4	Einfluss von Monomer- und Initiatorgehalt auf die Belagsbildung .....	91
8.5	Einfluss der Temperatur auf die Belagsbildung und Produkteigenschaften .....	99
8.6	Einfluss der Rührerdrehgeschwindigkeit und der Anwesenheit von Sauerstoff.....	103
8.7	Einfluss der Viskosität und der Molmasse auf die Belagsbildung .....	108
8.8	Einfluss der Oberflächenspannung der Produktlösung auf die Belagsbildung .....	117
8.9	Einfluss der Rauheit und Oberflächentextur auf die Belagsbildung.....	120
8.10	Einfluss der Oberflächenenergien der Prüfkörper auf die Belagsbildung .....	130
8.11	Veränderung von Oberflächen durch Reaktion und Belagsbildung .....	133
8.12	Online/Inline-Beobachtung der Belagsbildung mittels Spektroskopie und multivariater Datenanalyse (PCA).....	143
8.13	Online/Inline-Umsatzverfolgung der Polymerisation von <i>N</i> -Vinylpyrrolidon .....	159
8.14	Simulation von Umsatz-Zeit-Verläufen mit Predici® anhand eines literaturbekannten Modells im 1,4 L Maßstab .....	165
8.15	Simulation von Temperaturverläufen und Wärmeübergängen im 1,4 L Maßstab .	171
<b>9</b>	<b>Ausblick</b>	<b>178</b>
<b>10</b>	<b>Sicherheit und Entsorgung</b>	<b>179</b>
<b>11</b>	<b>Literatur</b>	<b>182</b>
<b>12</b>	<b>Anhang</b>	<b>189</b>
12.1	Verwendete Geräte und Software.....	189
12.2	Gemessene Belagsmengen und weitere Ergebnisse .....	190
12.3	Ergebnisse und Modelle der statistischen Versuchsplanungen .....	195
12.4	Ergebnisse der Messungen zu Oberflächeneigenschaften.....	208
12.5	Details zur Untersuchung mittels multivariater Datenanalyse (PCA).....	211
12.6	Details zur Online-Umsatzverfolgung und kinetischen Studien .....	216
12.7	Details zur Simulation der Polymerisation von <i>N</i> -Vinylpyrrolidon durch Predici® ..	217
12.8	Details zur Produkt- und Polymeranalytik sowie spektroskopische Daten .....	219



# 1 Zusammenfassung

Die Belagsbildung (englisch: fouling) ist das Auftreten von unerwünschten Anhaftungen an Oberflächen und im weiteren Sinne auch das Auftreten von Verunreinigungen in Produkten durch Belagsmaterial. Sie ist in industriellen Prozessen ein verbreitetes Problem und tritt in Zuleitungen, Reaktionsbehältern, Wärmetauschern oder Sensoren auf. Die Belagsbildung senkt die Ausbeute, weil der Belag nicht als Produkt verkauft werden kann. Die Reinigung der Produkte und der Anlagen verursacht zusätzliche Kosten. Damit erhöht die Belagsbildung die Produktionskosten und verringert die Raum-Zeit-Ausbeute chemischer Anlagen.

Obwohl das Problem weit verbreitet ist, gibt es kaum allgemeine Modelle zur Entstehung der Belagsbildung. Nur Teilbereiche wie die Belagsbildung in Pipelines, auf Filtrationsmembranen oder durch Organismen sind gut untersucht und verstanden.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher eine übertragbare Methode zu entwickeln, mit der die Belagsbildung untersucht werden kann. Als Modellsystem diente dafür die wässrige Lösungspolymerisation von *N*-Vinylpyrrolidon (NVP) zu Polyvinylpyrrolidon (PVP) in einem ungerührten 28 mL und einem gerührten 1,4 L Reaktor. Die Produkte sind viskos, klebrig und filmbildend und daher gut zur Untersuchung von Belagsbildung geeignet. Prüfkörper in den Reaktoren dienten zur Untersuchung der Belagsbildung. Als Prüfkörpermaterialien wurden unter anderem kalt gewalzter Edelstahl, elektropolierter Edelstahl, Aluminium, Glas und PTFE gewählt.

Es wurden 10 bis 30 % Massenanteil NVP mit 0,2 bis 1,6 % Molanteil Initiator VA-044 (bezogen auf das Monomer) bei 60 bis 80 °C in Wasser polymerisiert. Dabei wurden Molmassen von  $M_n = 19$  bis 294 kg/mol und  $M_w = 140$  bis 1130 kg/mol erhalten und die Produktpalette von kommerziell erhältlichem PVP erfolgreich nachgebildet.

Im vorliegenden Modellsystem bleibt nach dem Entleeren des Reaktors eine feuchte transparente Schicht der Produktlösung auf den Oberflächen haften. Diese trocknet und bildet einen homogenen, transparenten, spröden Belag mit glatter Oberfläche.

Um die Belagsmengen im gerührten 1,4 L Reaktor zu quantifizieren, wurde eine Halterung entworfen, bei der Schrauben an Haltestangen angeschweißt wurden. Die Prüfkörper (75 × 25 mm) wurden mit einem Loch versehen und mit Muttern auf den Schrauben fixiert. Der Aufbau kann an verschiedene Rührer angepasst werden und ist für Produkte mit Viskositäten über 1 Pa·s geeignet. Auf diese Art können im 1,4 L Reaktor (DN110) bis zu 6 Prüfkörper gleichzeitig in einer Reaktion verwendet werden. Allerdings ist die Verwendung von Prüfkörpern aus Glas aufgrund des Anpressdrucks der Schrauben schwierig. Die Anwesenheit der Prüfkörper beeinträchtigte den Wärmetransport im Reaktor nicht.

Für das vorliegende System wurde eine Einflussgrößen-Zielgrößen-Matrix erstellt. Sie enthielt neben unabhängig variierbaren Größen, wie dem Monomer- und Initiatorgehalt, auch nicht unabhängig variierbare Größen, wie die Viskosität oder Molmassenverteilung. Mittels statistischer Versuchsplanung wurde der Einfluss aller Größen auf die Belagsbildung untersucht. Insbesondere wurde eine neue Methode gezeigt, wie korrelierende, nicht unabhängig variierbare Einflussgrößen anhand der Modelle der statistischen Versuchsplanung untersucht werden können.

Im 28 mL Reaktor wurden in einem Screening die wichtigsten Einflussgrößen auf die Belagsbildung identifiziert. Zur Quantifizierung wurden Prüfkörper ( $50 \times 25$  mm) in den Reaktor ( $54 \times 26$  mm) gelegt und nach der Reaktion an der Luft getrocknet. Auf den Edelstahlprüfkörpern trat zwischen 10,7 und 352,2 mg Belag auf einer Eintauchfläche von etwa  $10 \text{ cm}^2$  auf. Der Monomergehalt hatte den stärkeren Einfluss auf die Belagsbildung. Die Temperatur und der Initiatorgehalt beeinflussten die Belagsbildung und die Produkteigenschaften auf dieselbe Art und Weise. Sowohl eine Erhöhung des Initiatorgehalts als auch der Temperatur erhöht im gleichen Maße die Radikalbildungsgeschwindigkeit, sodass nur eine der beiden Größen variiert werden musste. Die Temperatur war ersetzbar und wurde für die Versuchsreihen im 1,4 L Reaktor auf den ökonomisch günstigsten Wert von  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  eingestellt.

Im gerührten 1,4 L Reaktor wurde auf Edelstahlprüfkörpern zwischen 24,7 und 390,6 mg Belag auf einer Fläche von 55,5 bis  $65,5 \text{ cm}^2$  und bei einer konstanten Rührergeschwindigkeit von  $200 \text{ min}^{-1}$  gemessen. Bei geringeren Rührergeschwindigkeiten trat weniger Belag auf. Der Grund ist eine kleinere mit Belag bedeckte Fläche. Abhängig von der Viskosität der Reaktionsmasse und der Rührergeschwindigkeit erzeugt der Ankerrührer eine unterschiedlich große Bugwelle. Die Bugwelle erhöht die Kontaktfläche der Prüfkörper mit der Reaktionsmasse und damit die mit Belag bedeckte Fläche auf den Prüfkörpern. Die Schichtdicke des Belages und die Produkteigenschaften bleiben gleich.

Die Anwesenheit von Sauerstoff hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Belagsbildung, die Reaktionsgeschwindigkeit oder die Molmassenverteilung. Die Belagsbildung und die Produkteigenschaften verhielten sich im 1,4 L Reaktor und 28 mL Reaktor ähnlich, sodass die Ergebnisse beider Maßstäbe vergleichbar sind. Die Analyse des Einflusses des Monomer- und Initiatorgehalts sowie der Temperatur ergab keinen plausiblen Mechanismus für die Bildung des Belags. Die mechanistischen Ursachen der Belagsbildung mussten daher bei den Produkteigenschaften liegen.

Die Masse des Belags korrelierte stark mit der Viskosität der Produktlösung (Faktor: 0,85), die bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  zwischen 0,030 und  $9,3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  lag. Die doppelt-logarithmische Auftragung ergab einen linearen Zusammenhang zwischen der Belagsbildung und der Viskosität. Damit wurde die Viskosität als wichtigste Einflussgröße identifiziert. Allerdings war die Streuung der Messwerte sehr hoch und konnte nicht mit statistischen Abweichungen erklärt werden. Daraus wurde geschlossen, dass es eine weitere Einflussgröße geben muss.

Aus der statistischen Versuchsplanung ergeben sich Modelle, die die Messdaten beschreiben. Nachdem die Belagsbildung auf die Oberfläche und den Polymergehalt normiert wurde, deckten sich die Verläufe der Belagsmenge und der Viskosität innerhalb der Modelle. Der Polymergehalt wurde damit als weitere Einflussgröße identifiziert. Der Polymergehalt in der feuchten Produktschicht bestimmt die Masse der getrockneten Belagsschicht. Die mittlere Molmasse hatte außer über die Viskosität keinen Einfluss auf die Belagsbildung. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Methode gezeigt, wie mit statistischer Versuchsplanung auch korrelierende, nicht unabhängig variierbare Größen erfolgreich untersucht werden können.

Zusätzlich wurde der Einfluss der Oberflächenstruktur der Prüfkörper untersucht. Prüfkörper, die mit tiefen Rillen versehen wurden ( $\sim 0,5$  mm), wiesen eine signifikant höhere Menge Belag auf. Die Vertiefungen wurden mit Belagsmaterial aufgefüllt und haben keinen weiteren Einfluss auf die Belagsbildung. Die mikroskopische Rauheit, zum Beispiel von kalt gewalzttem oder elektropoliertem Edelstahl, hatte keinen Einfluss auf die Belagsbildung. Auf REM-Aufnahmen von der Unterseite einer Belagsschicht war die Oberflächenstruktur des Prüfkörpermaterials zu erkennen. Die Vertiefungen im Mikrometermaßstab wurden ebenfalls mit Belagsmaterial aufgefüllt. Beim Abtrennen des Belages vom Prüfkörper wird das aufgefüllte Material mit entfernt. Es gab keine Hinweise auf eine chemische Bindung zwischen Belag und Prüfkörper.

Die Oberflächenenergien der Reaktormaterialien hatten einen signifikanten Einfluss auf die Belagsbildung (Korrelation 0,95). Auf Materialien mit geringerer Oberflächenenergie war die Belagsbildung geringer. Die hydrophile Produktlösung fließt von hydrophoben Oberflächen schneller ab als von hydrophileren Oberflächen. Die Oberflächenspannung der Produktlösung lag zwischen 65,6 und 67,6 mN/m und hatte keinen signifikanten Effekt auf die Belagsbildung. Sie änderte sich in einem zu kleinen Bereich und korrelierte kaum mit der Belagsbildung.

Nach Durchführung mehrerer, konsekutiver Reaktionen unter Verwendung derselben Prüfkörper wurden Änderungen der Oberflächenenergien der Prüfkörper beobachtet. Die polaren Anteile der Oberflächenenergien erhöhten sich und die dispersen Anteile blieben etwa gleich. Der Effekt war bei Edelstahl reversibel und die Oberflächenenergie kehrte innerhalb von 4 Wochen auf den Ausgangswert zurück. Möglicherweise wurde die Passivierungsschicht des Edelstahls in dem Bereich, der mit der Reaktionslösung in Kontakt kam, entfernt und regenerierte sich an der Luft wieder. Bei Aluminium wurde durch EDX eine Oxidation der Oberfläche nachgewiesen. Die durch REM gemessene Oberflächenstruktur änderte sich bei keiner Oberfläche. Aufgrund der für die Belagsbildung typischen großen Streuung der Belagsmengen, konnte keine signifikante zeitliche Veränderung der Belagsbildung gemessen werden.

Ein anderer Teil der Untersuchungen war der Nachweis und die Strukturaufklärung des Belags mittels Online/Inline IR-Spektroskopie und multivariater Datenanalyse. Es wurde erfolgreich eine Methode demonstriert, wie chemisch-strukturelle Unterschiede zwischen Produkt

und Belag identifiziert werden können. Die Methode wurde auf das vorliegende System angewendet. Während der Reaktion trat kein identifizierbarer Belag auf. Die Bildung des Belages aus der feuchten Produktschicht, die nach dem Entleeren des Reaktors an den Oberflächen haftet, wurde mittels IR-Spektroskopie beobachtet. Der Belag ist die getrocknete Produktlösung und unterscheidet sich ansonsten nicht vom Produkt.

Aus den Beobachtungen wurde für das vorliegende System ein Mechanismus zur Belagsbildung entwickelt. Bei der wässrigen Lösungspolymerisation entstehen viskose Produkte. Während der Reaktion findet keine Belagsbildung statt. Beim Entleeren des Reaktors bleibt eine feuchte Schicht des Produkts an den Oberflächen zurück. Die Dicke dieser Schicht hängt von der Viskosität des Produkts ab. Die Schicht trocknet an der Luft und bildet den Belag. Die Masse der Belagschicht wird sowohl vom Polymergehalt, als auch von der Dicke der feuchten Produktschicht bestimmt. Zusätzlich zur Rührergeschwindigkeit hängt die Größe der mit Belag bedeckten Fläche von der Oberflächenenergie des Reaktormaterials ab. Je hydrophober die Oberfläche ist, desto schneller fließt das hydrophile Produkt ab, bevor sich der Belag bildet, was die mit Belag bedeckte Fläche verkleinert. Vertiefungen werden vom Belag ausgefüllt und erhöhen damit die Belagsmenge, haben aber keinen weiteren Einfluss auf die Belagsbildung.

Die Belagsbildung kann die Wärmeleitung durch eine Reaktorwand verringern und den thermischen Verlauf einer Reaktion ungünstig beeinflussen. Dagegen tritt bei Teflon kaum Belagsbildung auf. Teflon hat aber nur eine geringe Wärmeleitfähigkeit. Ziel war es, im 1,4 L Maßstab Umsatz-Zeit- und Temperaturverläufe in Predici zu simulieren. Ein literaturbekanntes Modell wurde erweitert, indem die Simulation eines Wärmeübergangs für nicht-isotherme Reaktionsbedingungen hinzugefügt wurde. Der Wärmeübergang war von der Viskosität der Reaktionsmischung abhängig, die durch das Drehmoment am Rührer online gemessen werden kann. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Formel zur online Berechnung des zeitlichen Verlaufs des Wärmeübergangs anhand gemessener Daten entwickelt und dem Modell hinzugefügt. Mit dem erweiterten Modell war es möglich die Temperaturverläufe von Reaktionen bei verminderter Wärmeleitung zu simulieren und eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten zu erreichen.

## 2 Summary

Fouling is the formation and accumulation of unwanted material on surfaces or in products. It occurs in pipes, on reactor surfaces, in heat exchangers or sensors and is a common issue in industrial processes. Fouling reduces the yield, because the fouled material cannot be sold as a product. The cleansing of the products and reactors causes additional costs. Therefore, fouling increases the total production costs and reduces the space-time-yield of chemical plants.

Although it is a widespread problem, there are few common models for the formation of fouling. Only subsections like fouling in pipelines, filtration membranes or biofouling are well examined and understood.

The aim of the present work was the development of a transferable method for examining fouling. The aqueous solution polymerisation of *N*-vinylpyrrolidone (NVP) to polyvinylpyrrolidone (PVP) in an unstirred 28 mL and a stirred 1.4 L reactor was used as a model system. The obtained products are viscous, sticky and film-forming and therefore, well suited for studies on fouling. Test surfaces inside the reactors were used for the investigation of fouling behaviour. Cold-rolled stainless steel, electro-polished stainless steel, aluminium, glass and PTFE were chosen as surface materials.

Mass fractions of 10 to 30 % NVP and molar fractions of 0.2 to 1.6 % initiator VA-44 (related to monomer) were polymerised in water at 60 to 80 °C. Products with average molar masses of  $M_n = 19$  to 294 kg/mol and  $M_w = 140$  to 1130 kg/mol were obtained and thus, the product range of commercially available PVP successfully reproduced.

After draining the reactor a wet transparent layer of product solution remains on the reactor and test surfaces. The layer dries and leaves a homogeneous, transparent and brittle facing behind.

To quantify the amount of fouling in the stirred 1.4 L reactor a holding device was designed using bolts welded on holding rods. Holes were added to the test surfaces (75 × 25 mm), which then were mounted on screws and fastened with nuts. The setup can be adjusted to different stirrers and is suitable for products with a viscosity above 1 Pa·s. Up to 6 test surfaces can be used simultaneously in a single reaction in the 1.4 L reactor. However, the use of test surfaces made of glass is challenging due to contact pressure exerted by the screw-nuts. The presence of test surfaces does not impair the heat transfer within the reactor.

A matrix of factors and targets concerning the fouling of the model system was compiled. It contained independently adjustable factors, like monomer and initiator content, as well as non-independent adjustable factors, such as viscosity and average molar masses. Using Design of Experiments the impact of all factors was analysed. A method for investigating corre-

lating, non-independent variable factors using the models resulting of Design of Experiments was shown as well.

At the 28 mL scale the most important influences on fouling were identified in a screening. To quantify the amount of fouling test surfaces ( $50 \times 25$  mm) were placed inside the reactor ( $54 \times 26$  mm) and air dried after the reaction. Between 10.7 and 352.2 mg of fouling were formed on about  $10 \text{ cm}^2$  of surface area when using stainless steel as test surface. The monomer content had the biggest influence on fouling. The temperature affected the fouling behaviour in the same way as the initiator content. An increase of either the temperature or the initiator content increases the rate of radical formation equally. Therefore, only one of the factors needed to be varied. The temperature was substitutable and was set to  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , the economically most favourable value for the 1.4 L scale test series.

Between 24.7 and 390.6 mg of fouling were formed and covered a surface between 55.5 and  $65.5 \text{ cm}^2$  of surface area when using the 1.4 L reactor, a constant stirring speed of  $200 \text{ min}^{-1}$  and stainless steel as test surface. At lower stirring speeds less fouling occurred. The reason is a smaller fouled surface. Depending on the viscosity of the product and the stirring speed, the anchor stirrer creates bow waves of different sizes. The bow wave increases the contact surface between the test surfaces and the reaction mixture and consequently increases the fouled surface. The thickness of the fouled layer and the product properties remain roughly the same.

The presence of oxygen had no measurable impact on the fouling behaviour, the reaction speed or the molar mass distribution. The fouling behaviour and the product properties acted similar at the scale of 1.4 L and 28 mL. Hence, both scales are comparable. By analysing the influence of monomer content, initiator content and temperature no plausible mechanism for fouling formation could be deduced. Thus, the mechanistic causes had to be in the product properties.

The mass of the fouling material correlated strongly with the viscosity of the product solution (factor: 0.85). The viscosity was between 0.030 and  $9.3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  at a reaction temperature of  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . There was a linear relation between the mass of fouled material and the viscosity in the double logarithmic display. Hence, the viscosity was identified as the most important factor. However, the deviation in the measured values was very high and could not be explained by statistic deviation. It was concluded, that there has to be another influence factor. Design of Experiments results in models, which fit the experimental data. When relating the mass of fouling material to the covered surface and the polymer content, the graphs of fouling and viscosity matched within the models. Thus, the polymer content was identified as another factor for fouling. The polymer content of the wet product layer determines the mass of the dried fouling layer. The average molar mass had no influence on fouling except for its influence on the viscosity. The development of a method, which allows for the investigation of correlating, non-independent adjustable factors by means of Design of Experiments was successful.

Furthermore the influence of the surface structure of the test surfaces was investigated. Test surfaces with deep grooves (~0.5 mm) showed significantly higher fouling. The deepenings were filled with fouling material. The microscopic roughness of the test materials had no impact on the fouling behaviour. In SEM images of the back of a fouling layer, the surface structure of the test surface was visible. At the micrometre scale deepenings were also filled with fouling material. When separating the fouled layer from the test surface, this material is also removed. There was no indication of a chemical bond between the fouled material and the test surface.

The surface energy of the test materials had a significant influence on the fouling behaviour (correlation 0.95). Materials with lower surface energy showed less fouling. The hydrophilic product solution flows off faster on hydrophobic surfaces. The surface tension of the product solutions was between 65.5 and 67.6 mN/m. It had no significant influence on fouling, since the tension did not change considerably and had little correlation with fouling.

After performing several consecutive reactions using the same specimen as a test surface, a change in the surface energy of the specimen was observed. The polar fractions of the surface energies increased, while the disperse fractions remained approximately the same. The observed effect is reversible for stainless steel. The surface energy reached the initial values within 4 weeks. The passivation layer on the surface area made of stainless steel, which was in contact with the reaction solution was probably removed and regenerated by exposure to air. On aluminium EDX proved an oxidation of the surface. The surface structure recorded by SEM did undergo any changes. Due to typically high variation in the fouling formation the temporal development of fouling behaviour could not be measured.

A further part of this work was the detection and structure determination of fouled material via online/inline IR-spectroscopy and multivariate data analysis. A method, which enables the determination of chemical and structural differences between product and fouling, was successfully demonstrated. No identifiable fouling was formed during the reaction. The formation of fouling from the wet product layer, which adheres to surfaces after draining the reactor, was observed using IR spectroscopy. The fouled material is dried product solution and does not have any further differences compared to the product.

Based on these observations a mechanism for the fouling formation was developed. The aqueous solution polymerisation of NVP results in viscous products. During the reaction fouling does not occur. After draining the reactor a layer of product remains on its surfaces. The thickness of the layer depends on the viscosity of the product solution. The layer dries in the air and forms the fouling layer. The mass of the fouled layer is defined by the polymer content as well as the thickness of the wet product layer. In addition to the stirring speed the size of the fouled surface area depends on the surface energy of the reactor material. The more hydrophobic a surface is, the easier the product flows off from the surface and consequently the

fouled surface area decreases. Deepenings are filled with fouled material and thus, increase fouling, but have no further influence on the fouling behaviour.

Fouling can reduce the thermal conduction through the reactor wall and can adversely influence the thermal profile of a reaction. On the contrary, PTFE shows only little fouling, but it has a small thermal conductivity. The aim was to simulate conversion-time and temperature profiles in Predici at a 1.4 L scale. A simulation of heat transfer for non-isothermal reaction conditions was added to a model known in literature resulting in a new extended model. The heat transfer was affected by the viscosity of the reaction mixture, which can be measured online by the torque at the stirrer. In the present work a formula for calculating the temporal development of the heat transfer using experimental data was developed. Using the extended model it was possible to simulate the temperature profiles of reactions at a reduced heat transfer and to achieve a very good agreement with experimental data.



### 3 Einleitung

Die Belagsbildung (englisch: fouling) ist das unerwünschte Auftreten von Anhaftungen an Oberflächen und im weiteren Sinne auch das Auftreten von Verunreinigungen durch Belagsmaterial im Produkten. Sie ist in industriellen Prozessen ein verbreitetes Problem und tritt unter anderem in Zuleitungen, Reaktionsbehältern, Wärmetauschern oder Sensoren auf.

Die Belagsbildung senkt die Ausbeute, weil der Belag nicht als Produkt verkauft werden kann. Die Reinigung der Produkte und der Anlagen verursacht zusätzliche Kosten. Die Belagsbildung erhöht damit insgesamt die Produktionskosten und verringert die Raum-Zeit-Ausbeute chemischer Anlagen. Außerdem senkt die Belagsbildung den Wirkungsgrad von Wärmetauschen und verschlechtert die Effizienz bei Dampferzeugern, Heizelementen oder bei der Rückgewinnung von Wärme für eine ökologischere und ökonomischere Prozessführung. Für die nötige Überdimensionierung von Wärmetauschen sind bis zum Jahr 2000 in den USA geschätzt 7 Milliarden US\$ zusätzliche Kosten entstanden [1]. Aufgrund von mariner Biobelagsbildung zum Beispiel an Schiffen werden jährlich mehrere Milliarden US\$ an Kosten verursacht [2]. Die Gesamtkosten für Belagsbildung wurden im Jahr 2000 auf 0,25 % des Bruttonationalprodukts für entwickelte Länder geschätzt [1].

Die Forschung und Technik konzentriert sich auf die Vermeidung und die Entfernung von Belägen. Allgemeine Maßnahmen gegen Belagsbildung sind zum Beispiel Beschichtungen von Oberflächen, andere Oberflächenstrukturen, der Einsatz von Reinigungsrobotern oder optimierten Reinigungszyklen.

Obwohl das Problem weit verbreitet ist, gibt es jedoch kaum allgemeine Modelle zur Entstehung der Belagsbildung. Gut untersucht ist sie bei der Behandlung von Rohöl in Pipelines und Raffinerien, bei Wärmetauschern und auf Membranen zur Filtration. In der Literatur gibt es mehrere Einteilungen der Belagsbildung. Zum einen wird anhand der Herkunft eingeteilt:

- Anorganische Belagsbildung:
  - Korrosion
  - Salze
- Organische Belagsbildung:
  - Polymeranhaftungen
  - Koagulation von Partikeln
  - chemische Reaktionen
- Biologische Belagsbildung:
  - Proteine
  - Mikroorganismen
  - Meereslebewesen.

Zum anderen wird die Belagsbildung nach dem Gebiet eingeteilt, in dem sie auftritt. Unter anderem sind eigene Gebiete der Forschung die Belagsbildung:

- auf Wärmetauschern oder Dampferzeugern
- auf Membranen zur Filtration
- in der Ölindustrie durch verschiedene Erdölfraktionen
- im marinen Bereich durch Organismen
- in der Lebensmittelindustrie zum Beispiel durch Proteine
- in der chemischen Industrie zum Beispiel durch Polymere.

Nach der mechanistischen Ursache wird die Belagsbildung zum Beispiel von Asua et. al. eingeordnet [3], wie in Abbildung 1 nachempfunden. Das Modell von Asua et. al. wurde um die Alterung von Belagsschichten erweitert.

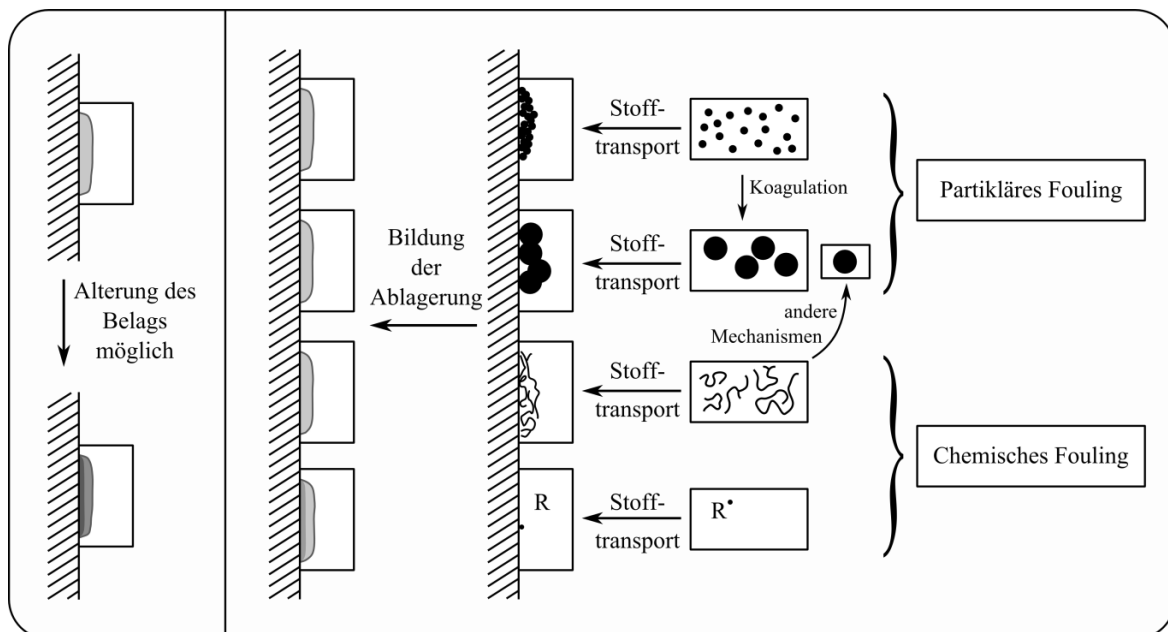


Abbildung 1: Eine Einordnung von Belagsbildung von Asua et. al. anhand unterschiedlicher Mechanismen. Nachempfunden aus [3]. Das Modell wurde in dieser Arbeit um die Alterung des Belages (Links) erweitert.

Für die Ursachen der Belagsbildung spielen Phänomene wie Strömungsverhältnisse, Scherkräfte und Partikelstabilität, Adhäsion, Stofftransport zu und von einer Oberfläche, Löslichkeiten, Temperaturen und chemische Reaktionen mit Oberflächen eine Rolle. Bei verschiedenen Polymerisationstechniken sind unterschiedliche Phänomene von Bedeutung. Diese Vielfalt macht die Entwicklung eines allgemein gültigen Modells zur Entstehung der Belagsbildung schwierig. Der Fokus dieser Arbeit liegt daher auf der Methodik zur Untersuchung der Belagsbildung anhand des homogenen Systems der wässrigen Lösungspolymerisation von *N*-Vinylpyrrolidon.

## 4 Aufgabenstellung

Die Belagsbildung ist in der Industrie ein weitverbreitetes Problem. Sie kann den Wärmetransport in Reaktoren oder Wärmetauschern verschlechtern, zu Verschlüssen in Rohren führen und Messtechnik oder Produktqualität beeinträchtigen. Die Reinigung und Ausbeuteverminderung erhöht die Produktionskosten und senkt die Raum-Zeit-Ausbeute chemischer Anlagen. Obwohl das Problem weit verbreitet ist, sind nur Teilbereiche, wie die Belagsbildung auf Membranen zur Filtration, in Pipelines oder durch Organismen gut verstanden und es gibt kaum allgemeine Ansätze zur Beschreibung der Belagsbildung.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher eine übertragbare Methode zu zeigen, mit der die Belagsbildung untersucht werden kann, um die Ursachen der Belagsbildung und Ansätze zur Verminderung zu finden. Die Methode soll sich auf andere Bereiche übertragen lassen.

Als Modellsystem sollte die wässrige Lösungspolymerisation von *N*-Vinylpyrrolidon (NVP) zu Polyvinylpyrrolidon (PVP) verwendet werden. Die Produkte der Polymerisation sind viskos, klebrig und filmbildend und daher gut zur Untersuchung von Belagsbildung geeignet.

Die Methode sollte sich vor allem auf die Bereiche der statistischen Versuchsplanung, der Spektroskopie und multivariaten Datenanalyse sowie der Simulation von Reaktionen konzentrieren. Darüber hinaus sollten verschiedene Prüfoberflächen (Metalle, Glas, Teflon) charakterisiert und die Belagsbildung auf ihnen untersucht werden.

Es sollte ein apparatives System entworfen werden, mit dem im 28 mL und 1,4 L Maßstab die Belagsbildung auf verschiedenen Prüfkörpern quantifiziert werden kann. Im 28 mL Maßstab sollten dann mittels statistischer Versuchsplanung die wichtigsten Einflussgrößen auf die Belagsbildung identifiziert werden. Anschließend sollte ein Scale-up auf 1,4 L erfolgen. In diesem Maßstab sollten alle vermuteten Einflussgrößen untersucht werden. Die Modelle aus der statistischen Versuchsplanung sollten zur mechanistischen Betrachtung genutzt werden, um auch Einflussgrößen, wie Produkteigenschaften, zu untersuchen, die nicht unabhängig variierbar sind. Es sollte der Einfluss von verschiedenen Oberflächenenergien und -strukturen von verschiedenen Prüfkörpern auf die Belagsbildung diskutiert werden. Mittels IR- und NIR-Spektroskopie sollten Polymerisationen verfolgt werden und eine Methode zur Untersuchung der Belagsbildung durch multivariate Auswertung von Spektren gezeigt werden. Die Belagsbildung kann die Wärmeleitung durch eine Reaktorwand verringern und somit den thermischen Verlauf einer Reaktion ungünstig beeinflussen. Es sollte daher in Predici ein Modell zur Simulation der Polymerisation von NVP erstellt werden, das den Wärmeübergang berücksichtigt und neben Umsatz-Zeit-Verläufen auch Temperatur-Zeit-Verläufe exakt simuliert. Mit dem Modell sollten thermische Verläufe von Reaktionen mit schlechterem Wärmeübergang simuliert werden, um den Einfluss von Belag oder anderen Reaktormaterialien zu simulieren und zu vergleichen.

## 5 Theoretische Grundlagen

### 5.1 Multivariate Analyse zur Auswertung spektroskopischer Daten

#### 5.1.1 Unterschied zwischen klassischer univariater und multivariater Auswertung

Die multivariate Datenanalyse ist ein Werkzeug, das insbesondere für die Analyse von sehr großen Datensätzen geeignet ist. Die Art der Daten ist dabei beliebig, sodass die multivariate Datenanalyse nicht nur in der Chemie, sondern auch in der Biologie, Psychologie und Ökonomie eingesetzt wird. In der Chemie ist ein Einsatzgebiet die Analyse von Serien von Spektren, welche jeweils aus vielen Datenpunkten bestehen.

Der Kernunterschied zwischen uni- und multivariater Auswertung ist die Menge an verwendeten Daten und die Anzahl an Einflussgrößen (Dimensionen), die sinnvoll ausgewertet werden können. Auswertungen mit mehr als drei Dimensionen entziehen sich oft dem Vorstellungsvermögen und einer univariaten Auswertung.

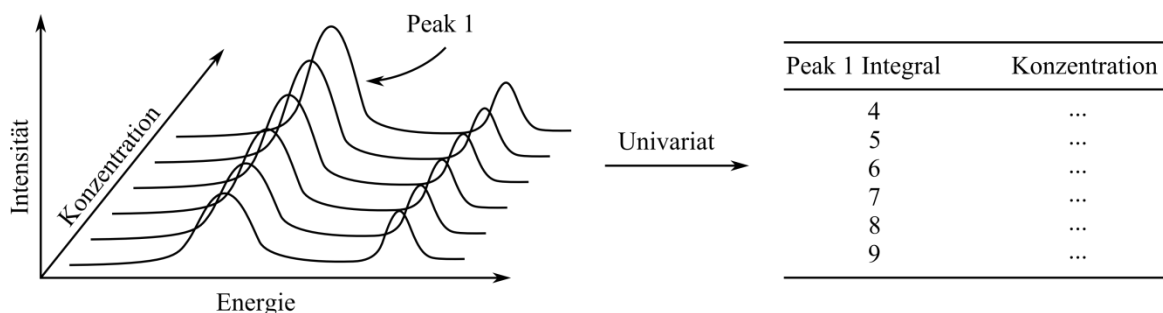


Abbildung 2: Beispiel einer univariaten Methode. Peak 1 wird integriert und als eine einzige Variable (univariat) einer Konzentration gegenübergestellt.

Eine multivariate Auswertung bewirkt durch Verwendung von sogenannten Hauptkomponenten (principal components) eine Datenreduktion, die komplexe Sachverhalte interpretierbar macht und eine sogenannte explorative Datenanalyse ermöglicht. Abbildung 2 skizziert eine klassische univariate Auswertung eines dreidimensionalen Problems. Eine multivariate Auswertung analysiert nicht ein einzelnes – im schlimmsten Fall per Hand – bestimmtes Integral, sondern alle (ausgewählten) Daten. Für eine Regression werden die Anteile der Hauptkomponenten, die zur Beschreibung der Daten benötigt werden, einer Konzentration gegenübergestellt, wie Abbildung 3 zeigt. Das Verfahren zur Bestimmung der Hauptkomponenten und der Anteile ist im folgenden Kapitel 5.1.2 beschrieben. Details zur Analyse von Spektren sind in Kapitel 5.1.2 (Seite 17) zu finden.

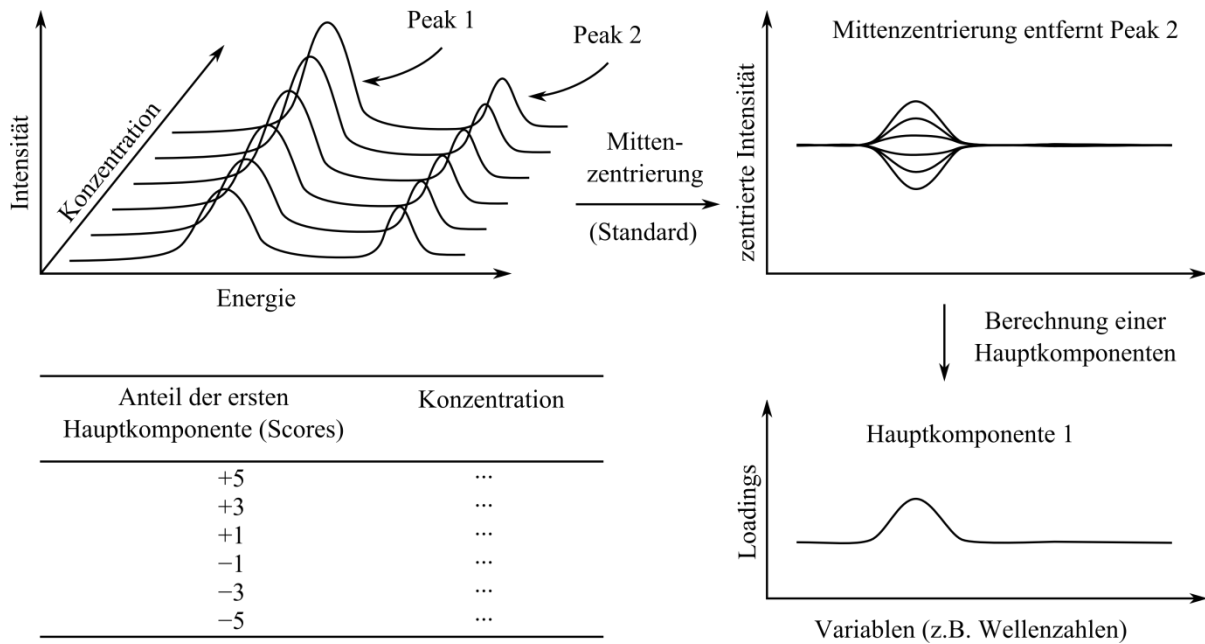


Abbildung 3: Beispiel einer multivariaten Methode. Ganze Spektren, repräsentiert durch einen Anteil einer Hauptkomponente am jeweiligen Spektrum, werden einer Konzentration gegenübergestellt. Details zur Bildung der Hauptkomponente und der Bedeutung von Scores und Loadings sind in Kapitel 5.1.2 beschrieben.

Alle Datenpunkte (Intensitäten bei Wellenlängen und Konzentrationen), die die Gesamtheit der Daten sind, wurden zu einer Hauptkomponente reduziert und die Spektren durch einen Anteil der Hauptkomponenten beschrieben. Es genügt bereits eine Hauptkomponente, um alle Datenpunkte aller Spektren zu erklären. Die Hauptkomponente kann in diesem Fall wie ein Spektrum interpretiert werden. Je nach Art der Daten und des Problems können mehr Hauptkomponenten nötig sein, alle Daten zu erklären.

Für diese Arbeit war nur die Methode der Hauptkomponentenanalyse (principal components analysis, PCA) relevant, sodass nur auf diesen Aspekt näher eingegangen wird. Andere Methoden, wie die in Abbildung 3 gezeigte Regression (principal components regression, PCR; partial least square regression, PLS), sind eine Erweiterung der PCA. Ein weiteres Gebiet ist die multilineare Regression (MLR), die sich teilweise mit der statistischen Versuchsplanung überschneidet, und daher in dieser Arbeit nicht verwendet wurde. In [5] wird insbesondere die Analyse von Spektren mit dem in dieser Arbeit verwendeten Programm „Unscrambler X“ diskutiert und in [6] wird auf die Mathematik und allgemeiner auf chemische Anwendungen eingegangen. Ein Artikel über die Kombination aus multivariater Datenanalyse und statistischer Versuchsplanung ist in [7] zu finden.

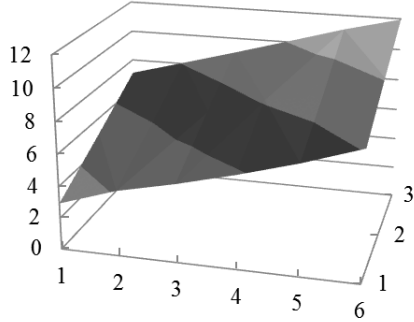
### 5.1.2 Hauptkomponentenanalyse (PCA)

Ziel einer Hauptkomponentenanalyse (PCA) ist die Beschreibung einer Gesamtheit an Daten durch Hauptkomponenten. Dadurch wird eine Datenreduktion erreicht und eine explorative Analyse der Daten erleichtert. Die Anteile der Hauptkomponenten, die zur Beschreibung der Daten nötig sind, können zum Beispiel auf eine Konzentration oder jede beliebige Produkteigenschaft bezogen werden (PCR). Die Grundannahme ist, dass die Hauptkomponenten auch die Essenz der Daten beinhalten. Dies ist nicht immer gegeben. Eine gründliche Analyse und fachkundige Interpretation der Daten ist notwendig, um Erkenntnisse zu gewinnen, die über die reine Statistik hinausgehen.

#### Prinzip der Hauptkomponentenanalyse:

Im Beispiel aus Tabelle 1 ist ein dreidimensionales Problem gezeigt und grafisch dargestellt. Das Problem ist jedoch *nicht* dreidimensional, weil die grafische Darstellung dreidimensional ist, *sondern* weil zu jedem Objekt drei Eigenschaften (Variablen) gehören. Im Beispiel ist jedes Objekt/Sample (zum Beispiel ein Spektrum) in einer Zeile und jede Variable beziehungsweise Eigenschaft (zum Beispiel eine Wellenlänge) in einer Spalte.

Tabelle 1: Beispieldatensatz mit eingestreutem Rauschen für eine Hauptkomponentenanalyse. Rechts: Klassische grafische Darstellung.

Objekt	Variable 1	Variable 2	Variable 3	Grafische Darstellung (Ausschnitt)
Sample 1	2,94	4,98	7,09	
Sample 2	4,12	5,96	8,06	
Sample 3	4,92	7,07	9,04	
Sample 4	5,85	8,12	10,05	
Sample 5	6,89	8,85	11,08	
Sample 6	8,10	10,08	11,96	

Jede Variable ist eine eigene Dimension und der Wert für die Eigenschaft ist die Koordinate des Objekts in dieser Dimension. Für die multivariate Datenanalyse stellt sich das in Tabelle 1 gezeigte Problem wie in Abbildung 4 dar. Jedes Objekt hat eine Position im hier dreidimensionalen Raum, dessen Koordinaten durch den Zahlenwert der Variablen bestimmt sind. Das Prinzip kann auf beliebig viele Variablen und damit Dimensionen erweitert werden.

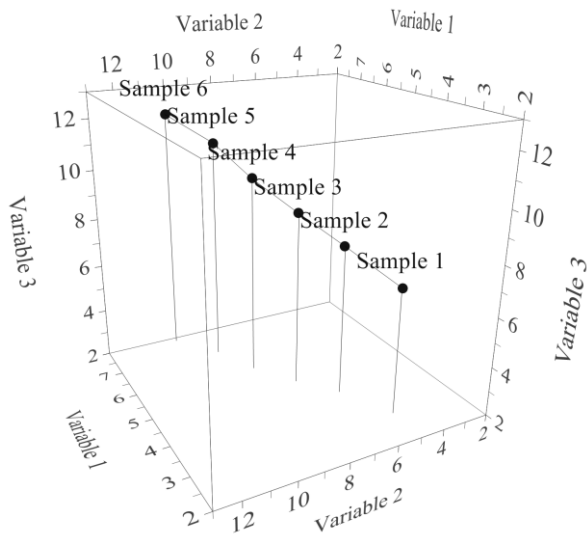


Abbildung 4: 3D-Scatter Plot als alternative Darstellung des in Tabelle 1 gezeigten Datensatzes. Jede Variable ist eine eigene Dimension. Die Koordinaten eines Objekts werden durch die Werte der entsprechenden Variablen bestimmt.

Eine Hauptkomponente soll die Werte aller Variablen aller Objekte möglichst gut beschreiben. Sie verläuft daher möglichst nah durch alle Koordinaten der Objekte. Die Hauptkomponente enthält alle Variablen und wird als Achse für ein neues Koordinatensystem interpretiert. Im Beispiel in Abbildung 4 beschreibt eine Hauptkomponente die Werte der Variablen aller Samples sehr genau. Weitere Hauptkomponenten beschreiben nur noch Rauschen. Alle Objekte (mit allen Eigenschaften) werden jeweils durch einen einzelnen Punkt auf der neuen Hauptkomponente beschrieben. Es hat also eine Datenreduktion stattgefunden. Die Koordinate eines Samples auf einer Hauptkomponente beziehungsweise der Achsenabschnitt auf der neuen Koordinatenachse wird *Score* genannt. Die Punkte werden klassischerweise in einem „Bi-Plot“ dargestellt. Abbildung 5 zeigt die Koordinaten der Samples aus Abbildung 4 auf den Achsen der ersten und zweiten Hauptkomponente.

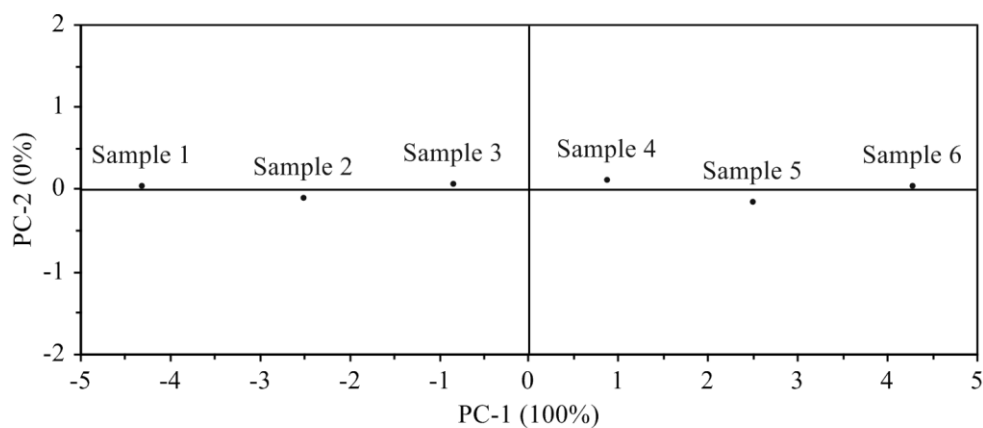


Abbildung 5: Bi-Plot der Anteile (Scores) der ersten (PC-1) und zweiten (PC-2) Hauptkomponente an der Varianz der Daten. Mittelwerte und Offset sind durch Mittenzentrierung beseitigt worden.

Die Samples liegen nicht exakt auf der neuen Achse der ersten Hauptkomponente. Die Abweichungen kommen durch eingestreutes Rauschen zustande. Das Rauschen ist die Grundlage zur Bildung der zweiten Hauptkomponente.

Die Stärke, mit der eine Variable die jeweilige Richtung der Hauptkomponente in ihrer Dimension bestimmt, wird *Loading* genannt. Sie ist ein Maß für den Einfluss einer Variablen gegenüber allen anderen. Für die Berechnung der Loadings wird auf die Fachliteratur verwiesen. Je größer der Zahlenwert einer Variablen im Verhältnis zu den Werten *aller* anderen ist, desto mehr wird das Loading gegen +1 oder -1 streben. Je kleiner der Zahlenwert einer Variablen im Verhältnis zu anderen ist, desto mehr wird das Loading gegen 0 streben. Im Beispiel in Abbildung 4 sind die Loadings für jede Variable ungefähr gleich.

Die Produkte aus *Scores* eines Objekts und *Loadings* einer Variablen ergeben in der Summe über alle Hauptkomponenten den ursprünglichen Wert der Variablen des Objekts zuzüglich eines nicht erklärten Rests. Der Score eines Objektes für eine Hauptkomponente gibt an, wie oft das Loading jeder Variablen der jeweiligen Hauptkomponente benötigt wird, um die Zahlenwerte der Ausgangsdaten bestmöglich zu beschreiben. Das Vorzeichen des Variablenwertes wird durch die Vorzeichen von Loading und Score bestimmt. Hat eine Variable ein negatives Loading und das Sample einen negativen Score bei einer Hauptkomponente, so ist der (mittenzentrierte) Wert positiv.

Eine Methode zur Bestimmung der Hauptkomponenten ist der NIPALS Algorithmus (non-linear iterative partial least squares), der auch im Unscrambler X Anwendung findet. Details dazu sind in der Literatur [5] zu finden.

Wie bereits beschrieben, ist bei der multivariaten Datenanalyse jedes Objekt eine Zeile und jede Variable beziehungsweise Eigenschaft eine Spalte. Der Datensatz ist eine Matrix aus  $N$  Zeilen (Anzahl der Objekte) mit  $M$  Spalten (Anzahl der Variablen). Die gesamte Datenmatrix wird bei der Hauptkomponentenanalyse in Loadings der Hauptkomponenten und aller Scores der Objekte für die jeweilige Hauptkomponente zerlegt. Übrig bleibt ein Rest aus nicht beschriebenen Daten, die Residuen genannt werden. Die Residuen sind Ausgangspunkt für die Bildung einer weiteren Hauptkomponente. Ein Loadingvektor besteht aus  $M$  Loadings (für jede Variable ein Loading) und der Scorevektor aus  $N$  Scores (für jedes Objekt ein Score). Die Anzahl  $A$  an Loadings- und Scorevektoren entspricht der Anzahl der Hauptkomponenten. Abbildung 6 zeigt den Zusammenhang.

Der NIPALS Algorithmus geht iterativ vor. Es werden für eine Hauptkomponente alle Loadings der Variablen bestimmt und für alle Objekte die dazugehörigen Scores, die zusammen die Datenmatrix  $D$  am besten beschreiben. Die übrig bleibende Residuenmatrix  $R$  beinhaltet den durch Scores und Loadings der Hauptkomponente nicht erklärbaren Anteil. Die Residuenmatrix ist die Datenmatrix für die Bestimmung der jeweils nächsten Hauptkomponente.



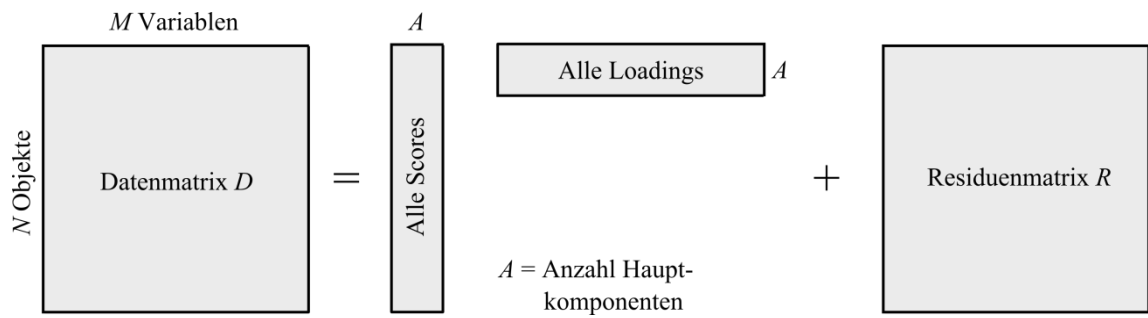


Abbildung 6: Das Produkt der Loadings aller Hauptkomponenten  $A$  und den Scores aller Samples auf allen Hauptkomponenten ergibt den erklärten Anteil der Datenmatrix  $D$ . Die Residuenmatrix  $R$  enthält die nicht erklärten Varianzen, die Informationen oder Rauschen enthalten können.

Für eine sinnvolle Hauptkomponentenanalyse ist eine korrekte Datenvorbereitung nötig. Wenn sich die Skalen der Zahlenwerte einiger Variablen stark unterscheiden, wird die Hauptkomponentenanalyse schwer interpretierbare Ergebnisse liefern. Eine Variable mit hohen Zahlenwerten und im Zahlenwert starkem Rauschen, das keine Information enthält, wird als wichtigste Variable zur Berechnung der Hauptkomponente herangezogen und überdeckt die Wichtigkeit von Variablen, deren Varianz tatsächliche Information enthält.

### Bestimmung von Hauptkomponenten bei Spektren

Auch wenn Spektren oft gleichartige Daten enthalten, stehen verschiedene Methoden zur Datenvorbereitung zur Verfügung, um leichter interpretierbare PCAs zu erhalten: Die spaltenbasierte Mittenzentrierung der Variablen subtrahiert den Mittelwert einer Variablen aller Samples vom Variablenwert jeweils eines Samples. Sie ist in Abbildung 7 gezeigt und die Standardtransformation und entfernt Offsets oder Mittelwerte, die keine Information enthalten.

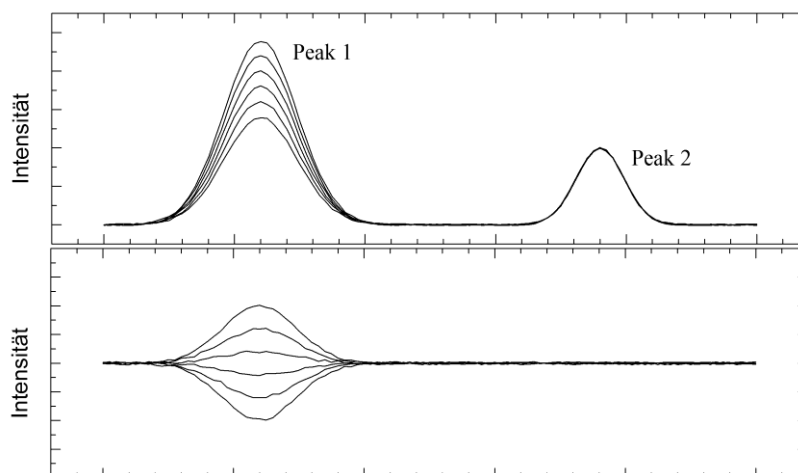


Abbildung 7: Beispiel einer Mittenzentrierung von Spektren mit eingestreutem Rauschen. Der linke Peak enthält Varianz und die Information bleibt nach Mittenzentrierung erhalten. Der rechte Peak enthält keine Varianz und wurde entfernt.

Mittels Basislinienkorrektur wird der Einfluss von messwertabhängigen Offsets zum Beispiel durch Streuung entfernt. Die SNV (standard normal variate), auch z-Transformation genannt, ist zeilenbasiert und transformiert auf Mittelwert und Standardabweichung des Samples. Dies ist für Daten geeignet, deren Zahlenwerte in verschiedenen Größenordnungen liegen.

Wie erwähnt, können die Variablen jedes Objekts unterschiedlicher Natur sein. Bei Spektren korrelieren die Werte für nah beieinanderliegende Messpunkte miteinander, weil Peaks eine gewisse Breite haben. Daher korrelieren auch die Loadings für nah aneinander liegende Messpunkte und der Loadings-Plot kann wie ein Spektrum interpretiert werden. Wird mit den in Abbildung 7 (Unten) gezeigten mittenzentrierten Daten eine Hauptkomponentenanalyse durchgeführt, wird sie nur die Informationen aus dem linken Peak enthalten und eine Hauptkomponente wird ausreichen. Wird keine Mittenzentrierung durchgeführt (Abbildung 7 Oben), müssen beide Peaks durch Loadings und Scores beschrieben werden. Eine Erläuterung der Interpretation von Scores und Loadings ist anhand *nicht* mittenzentrierter Daten sinnvoller. In den Beispielspektren (Abbildung 7) hat im linken Peak Sample 1 die höchste Intensität und Sample 6 die niedrigste Intensität. Abbildung 8 zeigt die Scores der Beispielspektren und Abbildung 9 die Loadings für die ersten drei Hauptkomponenten.

Der NIPALS-Algorithmus verwendet das Maximum des linken Peaks (Abbildung 7) als Ausgangspunkt für die erste Hauptkomponente (Abbildung 9 Oben) verwenden. Der Score eines Spektrums sagt, wie oft die Loadings benötigt werden, um das ursprüngliche Spektrum möglichst gut zu beschreiben. Daher bilden die Loadings beide Peaks ab. In Abbildung 8 ist zu sehen, dass Sample 1 zu einem hohen Anteil durch Hauptkomponente 1 (PC-1) erklärt wird, da der ausschlaggebende linke Peak eine hohe Intensität hat. Die Daten von Sample 6, das eine geringe Intensität im linken Peak hat, werden durch weniger Anteil an PC-1 erklärt. Für die im Beispiel gewählten nicht mittenzentrierten Daten ist in PC-1 auch der rechte Peak enthalten (Abbildung 9 Oben). Das ist notwendig, da die Produkte aus Scores und Loadings die Variablenwerte ergeben müssen. Da der rechte Peak in allen Samples die gleiche Intensität hat, werden die Ausgangsdaten durch die erste Hauptkomponente schlecht wiedergeben. Sample 1 wird mit einem hohen Score bei PC-1 einen zu großen rechten Peak ergeben und Sample 6 mit einem niedrigen Score bei PC-1 einen zu niedrigen rechten Peak. Die Residuen weisen nach Bildung der ersten Hauptkomponente große Varianzen im Bereich des rechten Peaks auf, die nach dem NIPALS-Algorithmus Grundlage zur Bildung der zweiten Hauptkomponente (PC-2) sind (Abbildung 9, Mitte). In PC-2 ist der linke Peak kaum enthalten und korrigiert nur Abweichungen, die sich aus dem NIPALS-Algorithmus ergeben. Die Loadings des rechten Peaks sind positiv. Sample 1 hat einen negativen Score auf PC-2 (unterdurchschnittlich) und der durch PC-1 zu hohe Peak 2 wird nach unten korrigiert. Sample 6 hat einen positiven Score bei PC-2 (überdurchschnittlich) und der zu kleine rechte Peak wird nach oben korrigiert. Die Residuen, die Ausgangspunkt für die Bildung der dritten Hauptkomponente (PC-3) sind, enthalten nur noch Rauschen und keinerlei Struktur. Es genügen zwei Hauptkomponenten, um den Datensatz zu beschreiben.

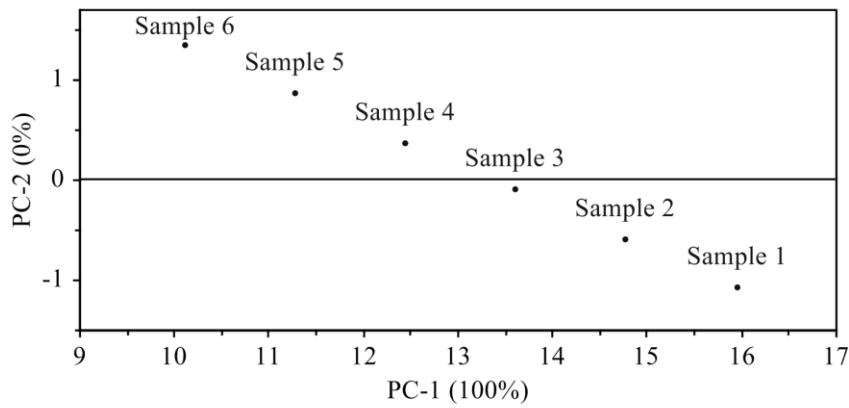


Abbildung 8: Scores der sechs Beispielspektren für die erste (PC-1) und zweite (PC-2) Hauptkomponente.

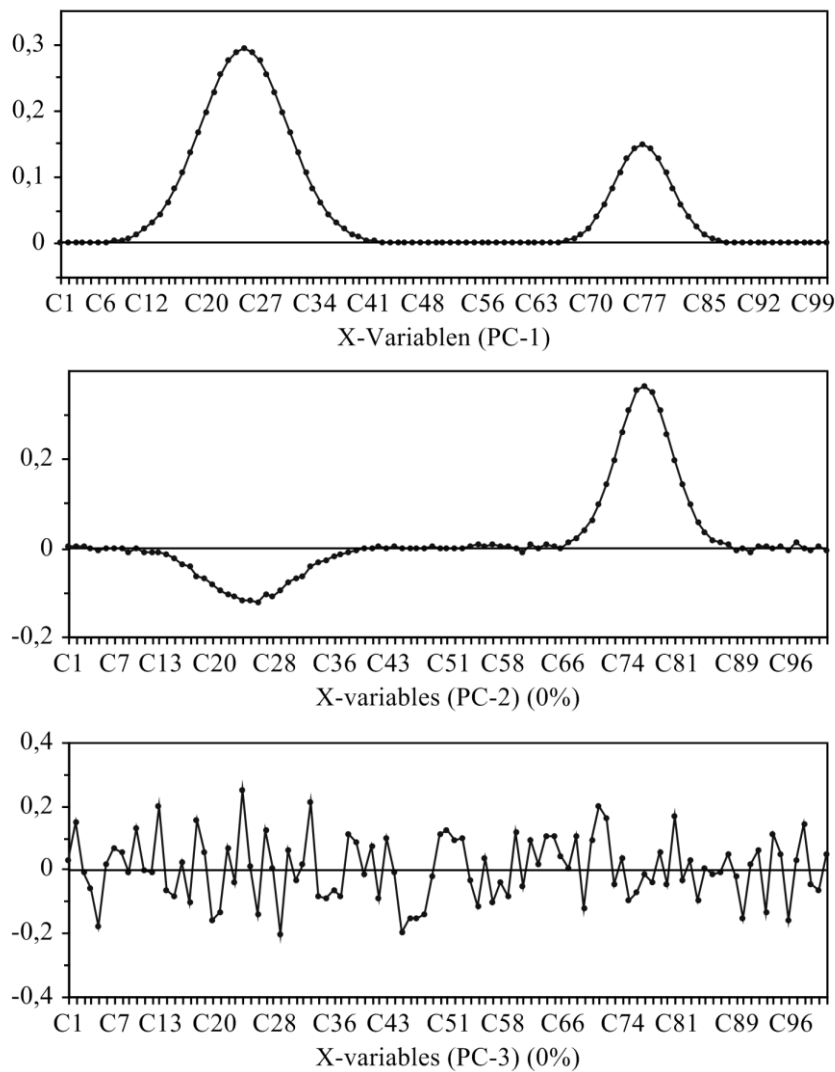


Abbildung 9: Darstellung der Loadings der ersten drei Hauptkomponenten.

### Bewertung der Qualität der Hauptkomponentenanalyse:

Zur Bewertung der Qualität einer Hauptkomponentenanalyse und den darauf aufbauenden Regressionsmethoden wie PCR oder PLS stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Ziel der Bewertung ist eine Unteranpassung durch zu wenige Hauptkomponenten (underfitting) oder eine Überanpassung an Rauschen (overfitting) zu verhindern. Außerdem sollen Ausreißer in den Daten erkannt und dann bereinigt oder entfernt werden können.

Hauptkomponenten, deren Loadings nur noch statistische Abweichungen enthalten sorgen für overfitting. Ein Modell, das solche Hauptkomponenten enthält, täuscht eine hohe Anpassungsgenauigkeit vor. Die Auftragung der erklärten Varianz beziehungsweise der Residuen gegen die Hauptkomponenten zeigt an, wie viel Prozent der Daten durch eine Hauptkomponente zusätzlich erklärt werden und gibt Aufschluss darüber, ob die Hauptkomponente einen nennenswerten Einfluss hat. Das Weglassen von Hauptkomponenten mit wenig Einfluss macht das Modell robuster. Ein robustes Modell ist unempfindlicher gegen Fehler in neuen Daten.

Darüber hinaus stehen einige mathematische Kriterien zur Qualitätsbewertung zur Verfügung. Die Hotelling- $T^2$ -Verteilung ist eine Verallgemeinerung der Student-t-Verteilung und entspricht dem Student-t-Test. Für Regressionen stehen zum Beispiel mit RMSE (root mean square error), RMSEC (root mean square error of calibration) Werte zur Anpassungsgenauigkeit zur Verfügung, die an dieser Stelle nicht näher beschrieben werden sollen.

Bei Regressionen kann das Modell mittels separater Proben validiert werden. Das in der Arbeit verwendete Programm Unscrambler hat Funktionen zum automatischen Abgleich von Kalibrierung und Validierung. Die Kreuzvalidierung ist eine Methode, die auch für die Hauptkomponentenanalyse anwendbar ist. Bei der Kreuzvalidierung wird mit zum Beispiel 90 % der Daten die Hauptkomponentenanalyse durchgeführt und mit den verbleibenden 10 % das Modell validiert. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis alle Daten einmal ausgelassen wurden und das Ergebnis mit der vollständigen Hauptkomponentenanalyse verglichen. Zur Erkennung von Ausreißern unter den Samples ist die Auftragung der Residuen pro Sample gegen die Leverage der Samples nützlich. Diese ist der Einfluss der Daten eines Samples auf die Modellerstellung. Je größer der Einfluss eines Samples auf das Modell ist, desto kleiner sollten die Residuen dieses Samples sein. Anderenfalls hätte das Sample einen hohen Einfluss auf das Modell, ohne dass das Sample gut zum Modell passt. Treten Samples mit hohen Restvarianzen und hohem Einfluss auf das Modell auf, müssen diese eventuell entfernt werden, um ein robustes Modell zu erhalten.

## 5.2 Statistische Versuchsplanung bei der Untersuchung der Belagsbildung

### 5.2.1 Besonderheit der statistischen Versuchsplanung

Die statistische Versuchsplanung (DoE, Design of Experiments) ist eine vielseitige Methode zur statistischen Untersuchung von Systemen. Sie bietet die Möglichkeit mit möglichst wenigen Versuchen möglichst viele, statistisch relevante Informationen zu erhalten. Statistische Versuchsplanung berechnet auch, welche Versuche nötig sind.

Eine dieser Informationen ist, ob eine Größe einen signifikanten Einfluss auf eine Zielgröße hat oder nicht. Auch ergibt sich die Stärke eines Einflusses einer Größe auf eine Zielgröße im Verhältnis zu anderen Größen. Es lassen sich also wichtige und weniger wichtige Einflüsse unterscheiden. Im Gegensatz zu klassischen einfaktoriellen Versuchsreihen, bei denen stets nur eine Größe verändert wird (one factor at a time), lassen sich mit statistischer Versuchsplanung auch mitunter wichtige Interaktionen zwischen Einflussgrößen feststellen. Interaktionen bewirken, dass die Stärke eines Einflusses vom Wert einer anderen Größe abhängt.

Belagsbildung kann von vielen Einflüssen abhängig sein. Der Einsatz statistischer Versuchsplanung ist daher von besonderer Bedeutung, da sie die Stärke und Interaktionen zwischen den Einflüssen untereinander aufdeckt und zum Verständnis des Mechanismus der Belagsbildung beiträgt. Wenn Belagsbildung erst bei einer Optimierung bestehender Prozesse in den Fokus gerät, ermöglicht die statistische Versuchsplanung eine Reduzierung der Anzahl der dann besonders teuren und zeitintensiven Versuche.

Die zusammengefassten Grundlagen für die in dieser Arbeit verwendeten Teile der statistischen Versuchsplanung sind in der Literatur in [8] [9] im Detail beschrieben, wobei sich [8] mehr auf die Grundlagen konzentriert und [9] eher auf praktische Umsetzung. Ein Artikel über die Kombination aus multivariater Datenanalyse und statistischer Versuchsplanung ist in [7] zu finden.

### 5.2.2 Grundlagen und Erstellung von Plänen

Jedes nicht statische, also dynamische, System reagiert auf Veränderungen seiner Umgebung. Größen, die das System beeinflussen, werden Einflussgrößen genannt. Oft sind nicht alle wesentlichen Einflüsse bekannt oder es ist nicht bekannt, ob eine Einflussgröße überhaupt einen Einfluss auf Zielgrößen hat. Daher sind alle auf das System wirkende Größen zunächst Eingangsgrößen. Alle Eingangsgrößen, bei denen ein Einfluss auch nur vermutet wird, werden in

der statistischen Versuchsplanung Einflussgrößen genannt. Einflussgrößen können also auf das System

- keinen Einfluss haben,
- keinen signifikanten Einfluss haben,
- einen signifikanten Einfluss haben.

Ein Ziel der statistischen Versuchsplanung ist es, diese drei Fälle mit genügender Genauigkeit zu unterscheiden. Größen, die keinen Einfluss haben, können bei weiteren Untersuchungen unberücksichtigt bleiben. Größen, die einen signifikanten Einfluss haben, sollen als solche erkannt und von zufälligen Änderungen einer Größe unterschieden werden.

Die Grundlage der statistischen Versuchsplanung ist die Nullhypothese. Sie geht davon aus, dass ein Einfluss nicht vorhanden ist. Sie kann prinzipiell nicht bestätigt, sondern nur durch Falsifikation widerlegt werden. Die Durchführung einer Versuchsreihe dient dazu die Nullhypothese zu widerlegen, also zu zeigen, dass ein Effekt tatsächlich vorhanden und signifikant ist. Aufgrund ihrer statistischen Natur haben diese Entscheidungen eine (schätzbare) Fehlerwahrscheinlichkeit. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Nullhypothese falsch ist, kann berechnet werden.

Die tatsächlichen Einflussgrößen auf ein System können

- nicht bekannt sein,
- gezielt veränderbar sein,
- nicht gezielt veränderbar sein.

Die Messergebnisse sind in der statistischen Versuchsplanung die Zielgrößen, die auch Antworten (responses) genannt werden. Unbekannte Einflussgrößen können für eine nicht erklärte Varianz der Zielgröße sorgen oder unentdeckt bleiben, sofern sie im Experiment (zufällig) konstant gelassen werden. Es ist daher nötig alle möglichen Einflussgrößen zu benennen und konstant zu lassen, wenn sie nicht Teil der Versuchsreihe sind. In dieser Arbeit waren gezielt veränderbare Einflussgrößen zum Beispiel der Monomer- und Initiatorgehalt. Auch nicht gezielt veränderbare Größen können einen Einfluss auf das System haben. Dazu gehören Größen, die durch andere Einflussgrößen festgelegt sind. In dieser Arbeit wurde zum Beispiel der Einfluss der mittleren Molmasse des Polymers, die durch Monomer und Initiatorgehalt bestimmt wird, auf die Belagsbildung untersucht. Andere nicht gezielt änderbare Einflussgrößen können Störgrößen sein. Hierzu zählen Abweichungen zwischen Chargen oder Toleranzen bei verwendeten Rohstoffen. Die in einer Versuchsreihe untersuchten Einflussgrößen heißen Faktoren. Sie können numerisch oder kategorial (zum Beispiel Ja/Nein) sein. Abbildung 10 zeigt die beschriebenen Zusammenhänge.

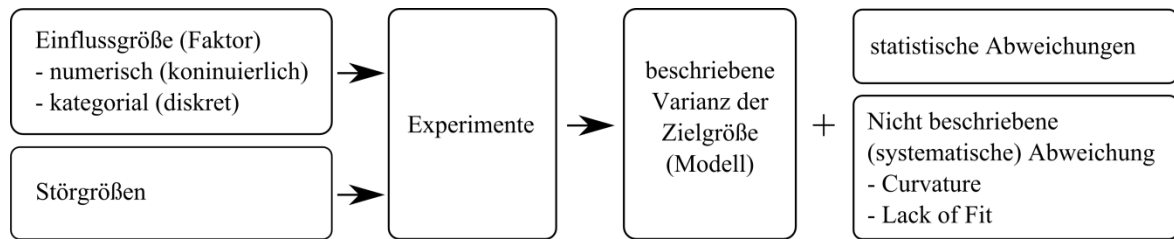


Abbildung 10: Zusammenhang zwischen Einflussgrößen und Zielgrößen

Für die Erstellung eines Versuchsplans ist es nötig, alle mutmaßlichen Einflussgrößen zu finden und ihre Wichtigkeit in Bezug auf die Aufgabenstellung zu bewerten. Dies geschieht durch eine Einflussgrößen-Zielgrößen Matrix, wie sie in Tabelle 2 gezeigt ist.

Tabelle 2: Beispiel einer Einflussgrößen-Zielgrößen-Matrix, über den *vermuteten* Einfluss von Eingangsgrößen.

		Zielgrößen		
		Belagsbildung	Umsatz	Molmasse
Einflussgrößen	Monomergehalt	+	+	○
	Initiatorgehalt	+	++	+
	Temperatur	-	++	+
	Oberflächenspannung	++	-	-

++ starker vermuteter Einfluss; + vermuteter Einfluss; ○ schwacher vermuteter oder unbekannter Einfluss; - vermutlich kein Einfluss

Besonders ist, dass in Tabelle 2 die Oberflächenspannung als Einflussgröße aufgeführt ist, welche nicht gezielt verändert werden kann, weil sie mit den anderen Einflussgrößen korreliert. Die Problematik korrelierender Einflussgrößen wird in Kapitel 5.2.3 näher erläutert. Sind die zu untersuchenden Einflussgrößen festgelegt, wird mit statistischer Versuchsplanung (automatisch) ein Plan erstellt, mit dem mit möglichst wenigen Versuchen die gewünschten Informationen erhalten werden. In klassischen Versuchsplänen, bei denen jede Faktorkombination enthalten ist, steigt der Aufwand durch die Anzahl der Versuche  $n$  exponentiell mit der Menge an Faktoren  $f$  und der Stufen  $s$  pro Faktor (Gleichung 1).

$$n = s^f \quad (1)$$

Wenn nur lineare Effekte untersucht werden sollen, ist  $s = 2$ . Wenn auch quadratische Effekte bestimmt werden sollen, werden mindestens 3 Stufen pro Faktor benötigt. Je mehr Faktoren untersucht werden sollen, also je größer der Versuchsraum ist, desto größer sind die möglichen Einsparungen durch DoE.

Es wurden verschiedene Arten entwickelt, wie Versuchspläne konstruiert werden können. Sie haben individuelle Stärken und Schwächen, auf die im Folgenden zusammenfassend eingegangen wird. Eine Auswahl an Versuchsplänen ist in Abbildung 11 gezeigt. Weitergehende Informationen sind in der Fachliteratur zu finden [8] [9]. Zweistufige teil- oder vollfaktorielle Pläne eignen sich gut als Screening-Pläne zur Aufdeckung wichtiger, weniger wichtiger und nicht wichtiger Parameter. Zu diesen gehören zum Beispiel Plackett-Burman-Pläne. Zentralzusammengesetzte Pläne (central composite) zeichnen sich dadurch aus, dass sie aus einem zweistufigen würfelförmigen Plan und einem darin liegenden vom Mittelpunkt ausgehenden Stern bestehen (Abbildung 11, Mitte). Er kann also nach einem Screening zu einem zweistufigen faktoriellen Plan hinzugefügt (zusammengesetzt) werden. Wenn die äußeren Punkte auf die Flächen des Würfels gelegt werden, entsteht ein flächenzentrierter zentral-zusammengesetzter Plan, wie ihn zum Beispiel Design Expert anbietet. In Ecken-Zentroid-Plänen liegen die Versuchspunkte auf den Ecken, Kanten, Flächen und dem Mittelpunkt des Versuchsraums. Sie eignen sich zur Aufdeckung der wichtigsten Faktoren und sind ansonsten den flächenzentrierten zentral-zusammengesetzten Plänen ähnlich. Box-Behnken-Pläne vermeiden extreme Kombinationen auf den Ecken der Versuchspläne und legen die Versuchspunkte auf die Kanten des Versuchsraums. Die Pläne beschreiben die Extrema des Versuchsraums schlecht und eignen sich dann, wenn extreme Kombinationen problematisch sind oder wenn sich der Versuchsraum in der Nähe des Optimums befindet, da die Mitte des Versuchsraums gut beschrieben wird. Eine Auswahl an Versuchsplänen ist in Abbildung 11 gezeigt.

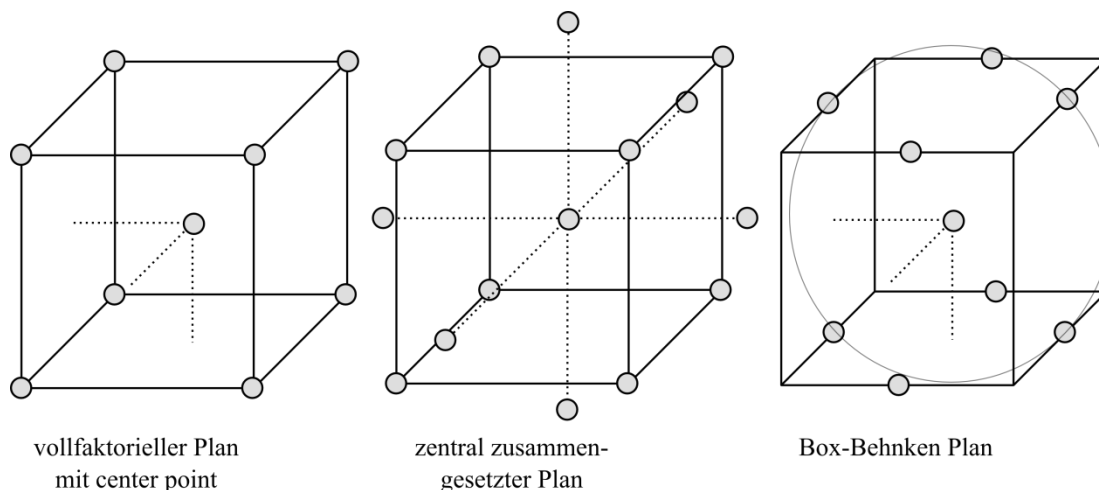


Abbildung 11: Darstellung einer Auswahl von Versuchsplänen.

Falls Effekte höherer Ordnung oder kategoriale Faktoren vorliegen und gegebenenfalls Einschränkungen des Versuchsraums nötig sind (constrains), können „optimale benutzerdefinierte Designs“ gewählt werden. Sie gehören zu den response-surface Plänen. Der gesamte Versuchsraum wird mit ausreichend vielen und statistisch „gut“ verteilten Versuchspunkten versehen, die aus zufälligen Startwerten berechnet werden. Diese Pläne sind gut zur Modellierung geeignet.



Zur Verbesserung der Modellgenauigkeit, können Punkte in der Mitte des Versuchsraums (center points), zusätzliche Modellpunkte und Punkte zur Ermittlung der Anpassungsgenauigkeit (lack of fit) hinzugefügt werden. Klassischerweise werden die zentralen Punkte öfter wiederholt, um die Schätzung der Genauigkeit zu verbessern. Mit ihnen lässt sich auch abschätzen, wie groß ein Anteil an Nicht-Linearität bei (linearen) zweistufigen Plänen ist (Krümmung, curvature). Lack-of-fit-Punkte werden gezielt in den Plan eingestreut, um Fehler durch schlechte mathematische Anpassung (schlechter fit) oder Effekte höherer Ordnung aufzudecken. Mögliche Fehldeutungen und Probleme durch unzureichende mathematische Anpassung sind in Kapitel 5.2.3 beschrieben.

Zur Vermeidung von systematischen Fehlern werden die Versuchspläne randomisiert, das heißt, die Reihenfolge der Versuche ist zufällig. Systematische Fehler, wie stetig ändernde Raumtemperatur, Verschleiß oder zunehmende Routine bei der Durchführung werden auf diese Weise auf den Versuchsplan verteilt und täuschen keine echten Einflüsse vor. Auf eine strikte Zufälligkeit kann verzichtet werden, wenn zum Beispiel ein Faktor nur schwer zu ändern ist oder viele Versuche bei einer Einstellung eines Faktors gleichzeitig durchgeführt werden können.

### **5.2.3 Auswertung von statistischen Versuchsplänen**

Für die Analyse von statistischen Versuchsplänen stehen mehrere Möglichkeiten zu Verfügung, die von Computerprogrammen beherrscht und grafisch aufgearbeitet werden. Hierfür wird wie folgt vorgegangen.

- Analyse der Qualität des Plans
- Modellerstellung
- Schrittweise wiederholte Verbesserung des Modells durch
  - o Reduktion der Modellkomplexität zu einem robusteren Modell
  - o Transformation von Ziel oder Einflussgrößen
  - o Bewertung der Modellqualität
- Analyse der Aussagen des Modells

#### Analyse der Qualität eines Versuchsplans:

Zur Bewertung der Qualität eines Versuchsplans stehen mehrere Werkzeuge zur Verfügung. Eine Korrelationsmatrix zeigt an, ob Faktoren untereinander korrelieren. Für Details wird auf die Fachliteratur verwiesen [8]. Korrelation von mehreren Faktoren kann die Ergebnisse unsicher bis falsch werden lassen. Die Problematik dabei besteht, dass wenn zwei Faktoren miteinander korrelieren, bei der Analyse die Effekte auf eine Zielgröße nicht getrennt bestimmt

werden können. Die Bestimmung der Einflüsse wird dann beliebig („instabil“) und nur mathematisch, aber nicht mechanistisch richtig. Eine Alternative zur Bewertung der Qualität ist der Varianzinflationsfaktor (variance inflation factor, VIF). Der VIF-Wert gibt an, um welchen Faktor sich die Unsicherheit der Ergebnisse durch Multikollinearität verschlechtert. Anstatt einer Matrix ergibt sich nur ein Wert für jeden Faktor. Werte ab 4 sind problematisch und Werte ab 10 sind kritisch. Der VIF-Wert ist kein Maß für die Genauigkeit, aber ein Maß für die Ausgewogenheit des Planes.

Der FDS-Graph (fraction of design) zeigt an, wie sich die Standardabweichung in der Mitte des Versuchsraums (fraction of design space = 0) zum Rand (fraction of design space = 1) entwickelt. Die Genauigkeit nimmt in der Regel am Rand ab. Er erlaubt eine Aussage darüber, wie sich die Genauigkeit ändert, wenn zum Beispiel nicht alle Versuche durchgeführt werden konnten (und ein neuer FDS-Graph berechnet wurde) oder wenn über den Versuchsraum hinaus interpoliert wird.

Der Hebelwert (leverage) macht eine Aussage über den Einfluss eines Messpunktes auf das Modell. Er sollte so klein wie möglich sein. Werte nahe 1 sind problematisch. Punkte mit hoher leverage sollten am besten mehrmals durchgeführt werden, damit sich Fehler an diesen Punkt nicht zu stark auf das Modell auswirken.

### Modellerstellung:

Die Erstellung eines Modells wird von Computerprogrammen durchgeführt. Sie ist eine in der Fachliteratur viel beschriebene Methode. Daher wird hier nur auf die für diese Arbeit notwendigen Teile eingegangen.

Je nachdem in wie vielen Stufen ein Faktor variiert wurde, können lineare oder quadratische Modelle oder Modelle höherer Ordnung erzeugt werden. Die Anpassung an die Messdaten geschieht nach der Methode der kleinsten Quadrate. Hierbei wird nur die Abweichung in Richtung der Zielgröße betrachtet, da nur diese vom Modell vorhergesagt werden soll. Bei der Modellbildung werden im Wesentlichen drei für diese Arbeit relevante Informationen erhalten: die Stärke eines Effekts, die Stärke einer Interaktion und die Genauigkeit beziehungsweise Signifikanz dieser Angaben.

Der Effekt einer Einflussgröße, hier A, ist proportional zur Steigung des Graphen, wie in Abbildung 12 dargestellt. Eine detailliertere mathematische Herleitung findet sich in [9].

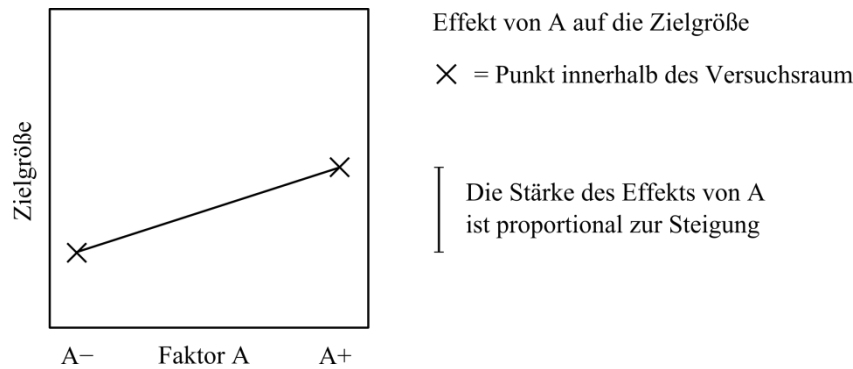


Abbildung 12: Vereinfachte Darstellung eines Effektes von A auf die Zielgröße.

In der Regel wird mehr als nur ein Faktor untersucht. Bei Variation von zwei Faktoren, hier A und B, kommt neben den Effekten der einzelnen Faktoren noch der Effekt der Interaktion hinzu. Eine Interaktion ist vorhanden, wenn die Stärke des Effektes von A davon abhängt, welche Einstellung bei B vorgenommen wurde. Abbildung 13 zeigt den Einfluss einer Interaktion auf A, wenn B einen niedrigen Wert (–) oder einen hohen Wert (+) hat.

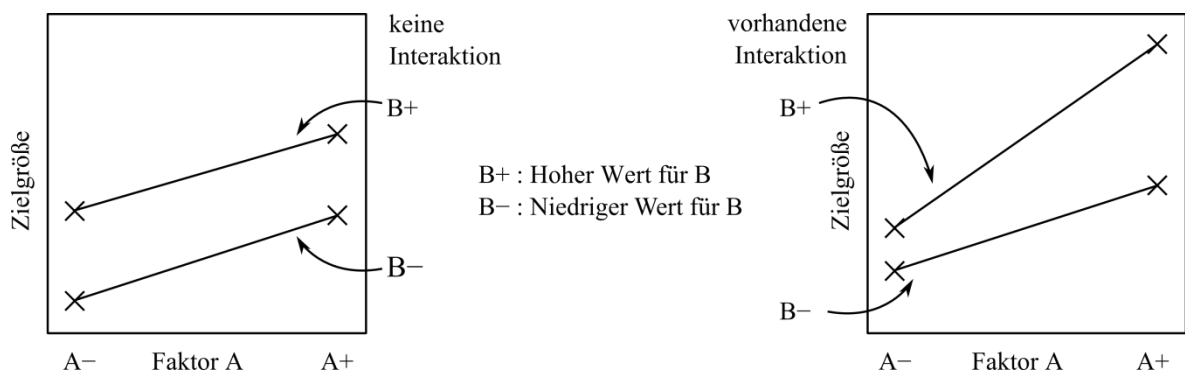


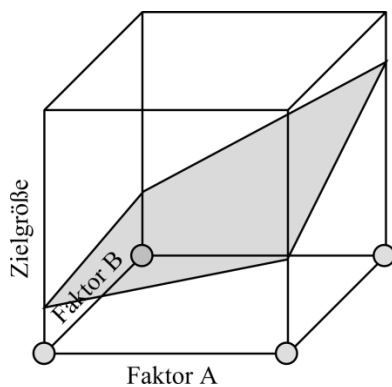
Abbildung 13: Darstellung über den Effekt einer Interaktion. Der Effekt von A auf die Zielgröße ist durch B beeinflusst.

Wenn keine Interaktion durch B vorhanden ist (Abbildung 13 Links), ist der Effekt von A auf die Zielgröße immer gleich. Abbildung 13 (Rechts) zeigt ein Beispiel für eine Interaktion. Wenn B auf einen höheren Wert eingestellt ist, ist die Stärke des Effektes von A größer, als wenn B auf einen niedrigen Wert eingestellt ist. Die Interaktion ist gegenseitig, sodass sie durch den Effekt durch  $A \cdot B$  ausgedrückt wird. Wenn für das Beispiel in Abbildung 13 die Zielgröße stark verändert, aber nur A variiert werden soll, sollte eine hohe Einstellung von B verwendet werden. Soll im Gegensatz die Zielgröße nur wenig von A abhängen (robuster Prozess), sollte eine niedrige Stufe von B verwendet werden.

Der dritte für diese Arbeit relevante Punkt ist die Genauigkeit beziehungsweise Signifikanz der Effekte und Interaktionen. Computerprogramme berechnen aus angegebenen Signal-Rausch-Verhältnissen, Abweichungen bei Versuchswiederholungen oder aus den Modellabweichungen bei mehrstufigen Versuchsplänen mit mehr Faktoren den Fehler des Modells.

Aus den Fehlern werden die Genauigkeit der Modellangaben und die Signifikanz von Effekten berechnet. Im Beispiel in Abbildung 13 (Links) ist zu sehen, wie der Graph von A bei B+ eine etwas geringere Steigung hat als bei B-. Es hängt von der Genauigkeit der Ergebnisse ab, ob diese Abweichung auf eine tatsächlich vorhandene Interaktion oder auf statistische Abweichung zurückzuführen ist. Hierfür stehen mit dem F-Wert (F-Quotient) und p-Wert Kriterien zu Verfügung, die weiter unten (Seite 29) bei der Bewertung der Modellqualität erläutert werden.

Durch die Anpassung eines Modells an die Messwerte wird eine Gleichung erzeugt, mit der sich im Versuchsraum die Stärke der Effekte vergleichen und die Werte der Zielgröße vorher-sagen lassen. Die Gleichung wird in zwei Formen angegeben. Mit einer Gleichung wird aus den tatsächlichen Werten der Faktoren die Zielgröße berechnet. Mit der anderen Gleichung wird die Zielgröße mit sogenannten codierten Faktoren berechnet. Mit ihr lassen sich die Stärken der Effekte untereinander vergleichen. Abbildung 14 zeigt den sich aus Abbildung 13 ergebenden 3D-Graphen und ein Beispiel für eine Modellgleichung mit kodierten Faktoren.



Zielgröße =	
3 +	Abschnitt
2 · A +	Effekt von A
4 · B +	Effekt von B
1 · AB +	Interaktion
(Formel)	(Erklärung)

Abbildung 14: Links: Darstellung des 3D-Plots aus dem Beispiel aus Abbildung 12 und Abbildung 13. Die Krümmung der Oberfläche durch die Interaktion ist nicht zu erkennen. Rechts: Das sich aus dem Beispiel ergebene Modell.

Wenn die Zahlenwerte der Faktoren in unterschiedlichen Skalen liegen, beeinflusst das die Zahlenwerte der Vorfaktoren, sodass diese nicht vergleichbar sind. Bei kodierten Faktoren werden die jeweils niedrigsten Werte auf -1 und die höchsten auf +1 gesetzt. Dadurch werden die Skalen der Zahlenwerte gleich groß und die entsprechenden Vorfaktoren, die proportional zu der Stärke der Effekte sind, werden vergleichbar. Je mehr ein Effekt von 0 verschieden ist, desto stärker ist er. Das Vorzeichen bestimmt die Richtung des Effekts.

In dem in Abbildung 14 gezeigten Modell ist der Einfluss von B doppelt so stark als der von A. Der Einfluss von A ist doppelt so stark wie der Einfluss der Interaktion AB. Aus diesen Verhältnissen können Rückschlüsse über Mechanismen und Zusammenhänge gezogen werden. Es können wichtige und unwichtige Faktoren identifiziert und bei Bedarf aus zukünftigen Plänen ausgeschlossen werden. Diese Überlegungen müssen mit fachlichem Sachverstand durchgeführt werden, denn es gilt: Korrelation ist nicht gleich Kausalität.

Bewertung der Modellqualität und schrittweise Verbesserung des Modells:

Es gibt zwei generelle Kenngrößen zur Bewertung der Modellqualität: Zum einen die Signifikanz und zum anderen die Anpassungsgenauigkeit. Die Signifikanz des Modells oder eines Effekts ist die Wahrscheinlichkeit, dass das Modell tatsächlich vorhandene Effekte beschreibt und nicht zufällige Variationen. Die Anpassungsgenauigkeit wird durch das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  beschrieben und gibt an, wie gut das gesamte Modell die gegebenen Werte vorhersagen kann. Eine Problematik dabei ist, dass einerseits ein sehr komplexes Modell auch zufällige Modellwerte sehr gut anpassen kann (overfitting) und andererseits ein einfaches Modell sehr signifikant sein kann, aber eine schlechtere Vorhersagegenauigkeit haben kann, als möglich wäre (underfitting). Es wurden Bewertungsmethoden entwickelt, die diese Problematik angehen.

Obwohl [8] und [9] nur untergeordnet davor warnen, ist ein wichtiger Punkt bei der Bewertung der Qualität eines Modells die Überanpassung an statistische Modellabweichungen (overfitting). Die Einbindung nicht signifikanter Effekte täuscht eine zu gute Anpassungsgenauigkeit vor. Es gibt zwei Strategien, um dies zu verhindern. Zum einen der Ausschluss von nicht signifikanten Effekten und zum anderen eine Abwertung der Anpassungsgenauigkeit bei zu komplexen Modellen.

Neben dem Bestimmtheitsmaß  $R^2$  wurde ein korrigiertes Bestimmtheitsmaß  $R^2_{adj}$  eingeführt, das einen Strafterm mit der Menge an verwendeten (unabhängigen) Variablen  $f$  enthält (Gleichung 2). Die Werte  $R^2$  und  $R^2_{adj}$  sollten möglichst hoch sein.

$$R^2_{adj} = 1 - \left( \frac{n-1}{n-f-1} (1 - R^2) \right) \quad (2)$$

Wobei  $n$  die Anzahl an Messwerten (beziehungsweise Versuchen) ist. Je mehr Faktoren und Interaktionen  $f$  für die Konstruktion des Modells verwendet werden und die Genauigkeit  $R^2$  nur wenig zunimmt, desto kleiner wird  $R^2_{adj}$  ( $n - f - 1$  wird kleiner,  $n$  bleibt konstant,  $n > f$ ). Solange die Genauigkeit  $R^2$  genügend steigt, also noch kein overfitting stattfindet, sinkt  $R^2_{adj}$  nicht. Die Korrektur des Bestimmtheitsgerades zeigt an, wenn zu viele Faktoren im Modell eine gute Anpassung vortäuschen.

Die zweite (gleichzeitige) Herangehensweise ist der sukzessive Ausschluss nicht signifikanter Effekte. Die mathematische Analyse der Varianzen (ANOVA, analysis of variance) bestimmt die Signifikanz der Effekte und errechnet die Wahrscheinlichkeit mit der der errechnete Effekt nur eine statistische Streuung beschreibt. Kriterien für die Signifikanz sind der F-Wert und der p-Wert. Der F-Wert (F-Quotient) gibt den Quotienten aus der Effektstärke und Stärke der Abweichungen im Modell an. Er ist das Signal-Rausch-Verhältnis aus erklärter und nicht erklärter Varianz. Grundvoraussetzung ist, dass die Modellabweichungen der F-Verteilung folgen. Dies muss bei der Modellerstellung überprüft werden. Wenn dies gilt, kann die Wahr-

scheinlichkeit errechnet werden, dass dieser F-Wert durch zufällige Variation gefunden wird, woraus sich der p-Wert ergibt. Je nach Anforderung muss der p-Wert unter 5 % (signifikant), unter 1 % (hoch signifikant) oder unter 0,1 % (höchst signifikant) liegen, um genügend signifikant zu sein. Für eine Herleitung wird auf die Literatur [8] verwiesen.

Eine andere Methode, signifikante und nicht signifikante Effekte zu unterscheiden, ist der Halb-Normal-Plot (manchmal als Normal-Plot dargestellt). Nicht signifikante Effekte werden durch zufällige Abweichungen erzeugt, die einer Gaußverteilung folgen. Durch eine spezielle Skalierung der Y-Achse erscheinen alle Effekte, die der Gaußverteilung folgen, auf einer Linie. Effekte, die hiervon abweichen, sind signifikant und nicht durch zufällige Fehler erklärbar. Der Pareto-Chart trägt die Effektstärke gegen die studentisierte Abweichung auf, die sich mit der Anzahl an ausgewählten Effekten ändert und so die Auswahl einer Gruppe signifikanter Effekte erlaubt.

Mit Hilfe der Signifikanz und dem korrigierten Bestimmtheitsmaß  $R_{korrigiert}^2$  wird Schritt für Schritt das Modell reduziert, bis das Bestimmtheitsmaß noch möglichst gut ist und das Modell keine Effekte mehr enthält, die mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht signifikant sind. Sind einige Faktoren oder Interaktionen nicht signifikant (oder besser: nur fast signifikant), aus fachlicher Sicht jedoch sinnvoll, können sie im Modell verbleiben. Es ist Konvention, dass Modelle hierarchisch gestaltet werden. Wenn also A nicht signifikant ist, aber AB signifikant ist, bleibt A im Modell enthalten. Die Vorgehensweise erzeugt ein Modell, das keine zu hohe Genauigkeit vortäuscht und dadurch nicht durch zufällige Störgrößen beeinflusst wird.

Die Auswertung durch Varianzanalyse geht davon aus, dass die Fehler einer Normalverteilung folgen. Des Weiteren müssen die Ergebnisse durch quadratische oder kubische Funktionen anpassbar sein. Beides ist nicht immer gegeben. Zum einen kann die Größe des Fehlers vom Wert der Größe selbst abhängen, also mit steigendem Wert der Zielgröße selbst auch zunehmen. Zum anderen treten auch andere Zusammenhänge wie  $y = 1/x$  oder  $y = \log(x)$  auf, die nur sehr schlecht durch quadratische Funktionen abgebildet werden können. Eine mathematische Transformation der Eingangsgröße oder der Zielgröße kann die Probleme lösen oder erst überhaupt für eine Auswertbarkeit sorgen, wie Abbildung 15 zeigt. Eine Entscheidungshilfe, welche Transformation zu einem besseren Modell führt, bietet der Box-Cox-Plot, der die logarithmischen Modellabweichungen gegen eine Transformationsgröße  $\alpha$  aufträgt. Durch eine einzige Größe  $\alpha$  sind viele Transformationen zugänglich (Gleichung 3). Sie muss nach jeder Modellanpassung überprüft werden. Der Empfehlung des Box-Cox-Plots muss nicht exakt gefolgt werden.

$$y' = \begin{cases} y^\alpha & \alpha \neq 0 \\ \ln(y) & \alpha = 0 \end{cases} \quad (3)$$

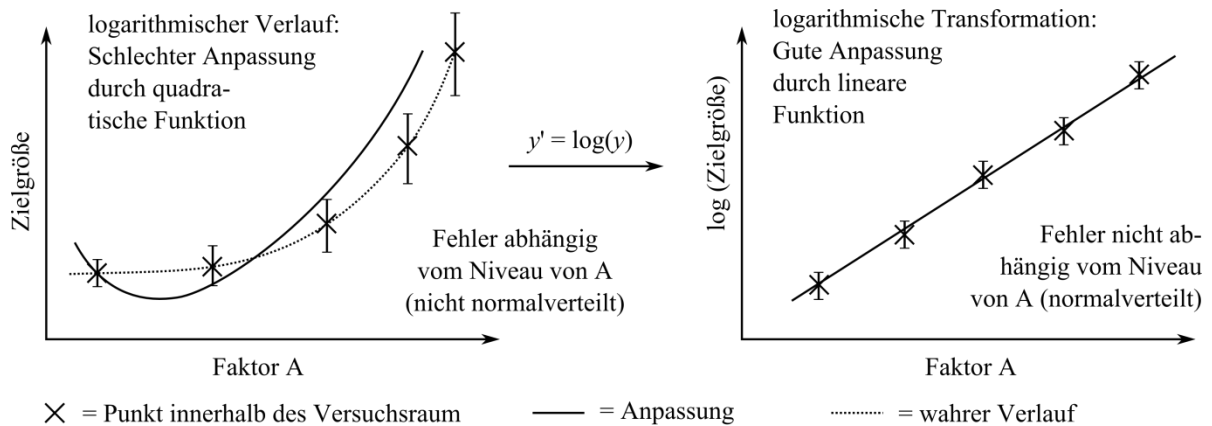


Abbildung 15: Darstellung einer logarithmischen Transformation, die dazu führt, dass die Anpassung durch eine lineare Funktion sehr gut ist und dass die Fehler unabhängig vom Faktor-Niveau, also normalverteilt, sind.

Messfehler folgen in der Regel einer Gaußschen Normalverteilung. Wenn sie nicht der Normalverteilung folgen, deutet das auf eine schlechte Modellanpassung oder fehlende Transformation hin. Im sogenannten Normal-Plot ist die Y-Achse speziell skaliert, sodass die Abweichungen, die der Gaußverteilung folgen, auf einer Linie liegen. Vereinzelt Abweichungen deuten auf Ausreißer hin und generelle Abweichungen oder ein wellenförmiger Verlauf deuten auf schlechte Anpassung oder fehlende Transformation hin. Ziel ist es, das Modell so zu gestalten, dass die Fehler möglichst normalverteilt sind.

Ausreißer können in der Auftragung der Modellabweichung gegen die Größe des vorhergesagten Wertes aufgedeckt werden. In dieser Auftragung ist auch zu erkennen, ob der Fehler von der Höhe (Niveau) der Zielgröße abhängt. Die Auftragung der Modellabweichung gegen die Versuchsnummer (run) deckt auf, ob systematische Fehler aufgetreten sind. Dies ist eines der Vorteile durch Randomisierung.

Nach mehreren Anpassungen entsteht ein Modell, das genügend viele, aber möglichst wenige Faktoren enthält und einen möglichst guten korrigierten Bestimmtheitsgrad hat. Es hat Normalverteilte Fehler, keine Abhängigkeiten der Modellabweichungen vom vorhergesagten Wert (richtige Transformation) und es ist keine Abhängigkeit von der Versuchsnummer zu erkennen (keine systematischen Fehler).

## 5.3 Eigenschaften von Reaktionsmedien und Oberflächen

### 5.3.1 Viskosität als Produkteigenschaft

Die Rheologie ist die Wissenschaft von der Verformung und dem Fließen von Stoffen [10]. Eine Übersicht über Modelle und geschichtliche Entwicklung ist in [11] zu finden. Eine zentrale Eigenschaft realer Fluide ist die Viskosität. Sie ist ein Maß für die Zähflüssigkeit und ist eine von vier verschiedenen rheologischen Verhaltensweisen, die Flüssigkeiten und Feststoffe aufweisen können. Nach [10] und [12] gibt es:

- Ideal viskoses Fließverhalten
- Viskoelastisches Verhalten
- Elastisches Deformationsverhalten
- Plastisches (unelastisches) Deformationsverhalten

Abgesehen von einer plastischen Verformung bei Überbeanspruchung zeigen Feststoffe ein plastisches (viskoelastisches) oder elastisches Deformationsverhalten. Das in dieser Arbeit verwendete Produkt Polyvinylpyrrolidon ist eine viskose Flüssigkeit, sodass auf diese rheologische Eigenschaft näher eingegangen wird. Dieses Kapitel ist eine Zusammenfassung der Literatur aus [10] und [12], wobei sich beide auf für die Praxis nützliche Informationen konzentrieren.

#### Rheologische Parameter im Zwei-Platten-Modell:

Das Zwei-Platten-Modell ist ein Modell zur Beschreibung des Fließverhaltens von Flüssigkeiten, die nicht ideal sind und somit eine innere Reibung und eine Viskosität besitzen. Es gilt unter der Bedingung, dass die Flüssigkeit an der Wand haftet (kein Fluss direkt an der Wand) und dass eine laminare Strömung vorliegt. Es ist in Abbildung 16 gezeigt.

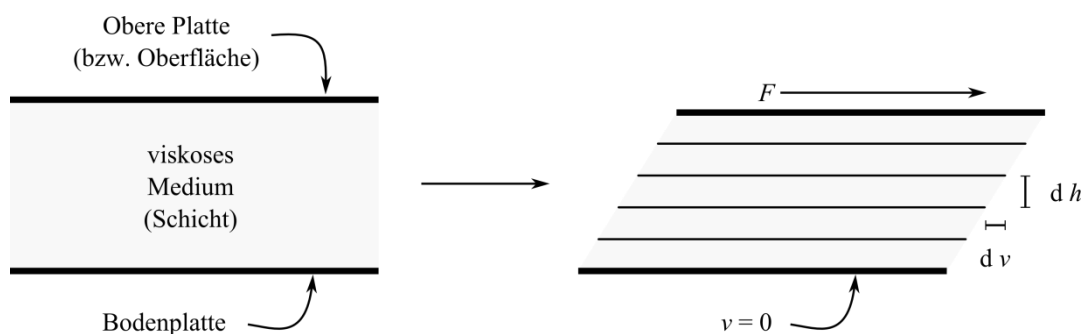


Abbildung 16: Darstellung des Zwei-Platten-Modells. Zwischen zwei Platten befindet sich ein viskoses Medium. Wird auf eine Platte eine tangential wirkende Kraft  $F$  (Schubspannung) angelegt und bewegt sie sich, deformiert sich das Medium durch Fließen. In einem Höhenabschnitt  $dh$  herrscht eine Geschwindigkeitsdifferenz  $dv$ .



In dem Modell wirkt auf die obere Platte durch Schub oder Scherung die Schubspannung  $\tau$ , auch Scherspannung (shear stress) genannt [12], und ist gegeben durch die Kraft  $F$ , die tangential auf eine Fläche  $A$ , wirkt (Gleichung 4).

$$\tau = F/A \quad (4)$$

Sie hat damit formal die Einheit des Drucks:  $\text{N/m}^2 = \text{Pa}$ , wirkt aber nicht entlang der Flächennormalen, sondern tangential entlang der Oberfläche. Aufgrund der Kraft bewegt sich die obere Platte mit einer Geschwindigkeit  $v$ . Die Scherrate  $\dot{\gamma}$  (shear rate) ist die auf die Schichtdicke  $h$  bezogene Geschwindigkeitsdifferenz  $v$  (Gleichung 5).

$$\dot{\gamma} = v/h \quad (5)$$

Sie hat formal die Einheit  $\text{s}^{-1}$  und ist im idealen Fall innerhalb des Mediums gleich groß. Die Schicht an der Bodenplatte hat eine Geschwindigkeit von 0 (laminarer Fluss). Sobald die Schubspannung  $F$  nicht mehr wirkt, beziehungsweise keine Geschwindigkeitsdifferenz innerhalb des Mediums mehr herrscht, findet keine weitere Deformation statt. Es wird zwischen elastischem und ideal viskosem Verhalten unterschieden. Bei viskosem Verhalten ist die Deformation irreversibel. Die Viskosität  $\eta$  ist der Proportionalitätsfaktor zwischen der Schubspannung  $\tau$  und der Scherrate  $\dot{\gamma}$  (Gleichung 6).

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (6)$$

Dabei handelt es sich um die sogenannte dynamische Viskosität mit der Einheit  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ . Sie ist über die Dichte  $\rho$  mit der kinematischen Viskosität  $\nu$  verknüpft (Gleichung 7).

$$\nu = \rho \cdot \eta \quad (7)$$

Die kinematische Viskosität  $\nu$  hat die Einheit  $\text{m}^2/\text{s}$  und ist auf die Dichte normiert, also nicht mehr vom Druck abhängig. Beide Viskositäten sind allerdings von der Temperatur abhängig. Die dynamische Viskosität ist in Scherexperimenten direkt zugänglich.

#### Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate und der Zeit:

Ideale Flüssigkeiten haben keine innere Reibung und keine Viskosität. Reale Flüssigkeiten besitzen eine Viskosität und damit ein rheologisches Verhalten. Flüssigkeiten, bei denen die Viskosität  $\eta$  (beziehungsweise  $\nu$ ) nicht von der Scherrate  $\dot{\gamma}$  oder der Zeit  $t$  abhängt, sind newtonsche Fluide. Alle anderen sind nicht-newtonsche Fluide. Abbildung 17 zeigt, welche Viskositäten bei unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten vorliegen. Diese Abhängigkeit wird Fließkurve genannt. Für gewöhnlich wird die Schergeschwindigkeit vorgegeben und die Schubspannung gemessen.

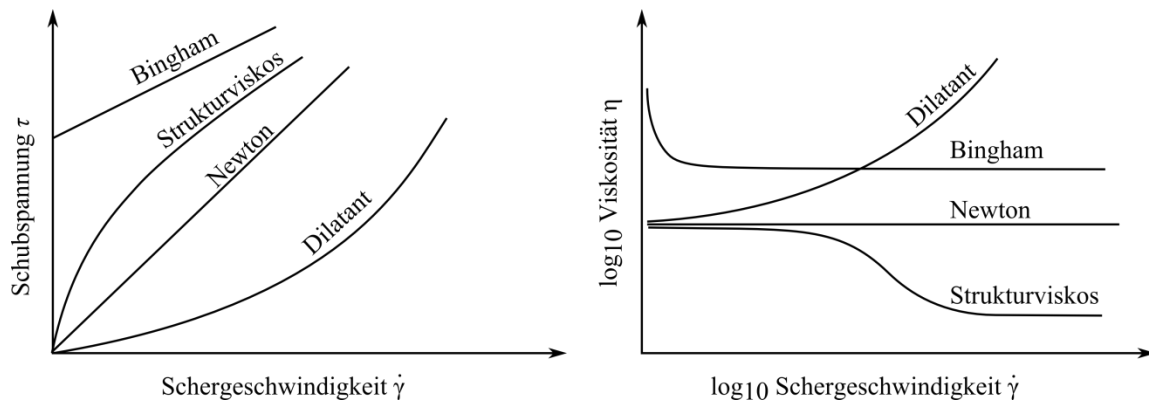


Abbildung 17: Verschiedene Verhaltensweisen von newtonschen und nicht-newtonschen Fluiden in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit (Scherrate). Die Viskosität wird üblicherweise in der doppelt logarithmischen Darstellung gegen die Schergeschwindigkeit aufgetragen. Nachgezeichnet aus [10].

Zu den newtonschen Fluiden gehören zum Beispiel Wasser und Luft. Viele Polymerlösungen oder -schmelzen sind strukturviskos. Ab einer bestimmten Schergeschwindigkeit wird die aus Polymerknäulen bestehende innere Struktur zerstört. Die Viskosität einer Polymerlösung ist niedriger, wenn die Polymerknäule durch Scherung lang gezogen werden, beziehungsweise die Schubspannung nicht mehr so stark steigt, wie die Schergeschwindigkeit. Daher können beim Pumpen oder Rühren andere Viskositäten auftreten können, als sie bei unendlich geringer Scherung gemessen werden. Dilatante Materialien zeigen ein entgegengesetztes Verhalten, bei dem die Viskosität bei hohen Schergeschwindigkeiten ansteigt. Ein Beispiel für dilatantes Verhalten ist eine Mischung aus Stärke und Wasser. Bei geringen Scherraten verhält sich die Mischung wie eine Flüssigkeit. Werden hohe Scherkräfte angewendet, verdickt sich die Mischung und verhält sich wie eine hochviskose Flüssigkeit oder ein Feststoff, solange die Scherkräfte wirken. Zu den Bingham-Fluiden gehören zum Beispiel Ketchup und Zahnpasta. Sie verhalten sich unterhalb einer bestimmten kritischen Schubspannung, die Fließgrenze genannt wird, wie Festkörper und weisen erst oberhalb ein Fließverhalten auf. Zahnpasta zum Beispiel wird nicht von allein aus einer Tube fließen und muss immer herausgedrückt werden. Reale Fluide weisen oft mehrere Verhaltensweisen gleichzeitig auf.

Neben der Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  (Scherrate) gibt es auch eine Abhängigkeit mit der Zeit  $t$ . Hierzu gehören das thixotrope und das rheopektische Verhalten. Unter Anwendung einer *konstanten* Scherrate sinkt (Thixotropie) oder steigt (Rheopexie) die Viskosität und kehrt ohne Scherung erst nach einer Zeit wieder zur Ausgangsviskosität zurück, wie Abbildung 18 zeigt.

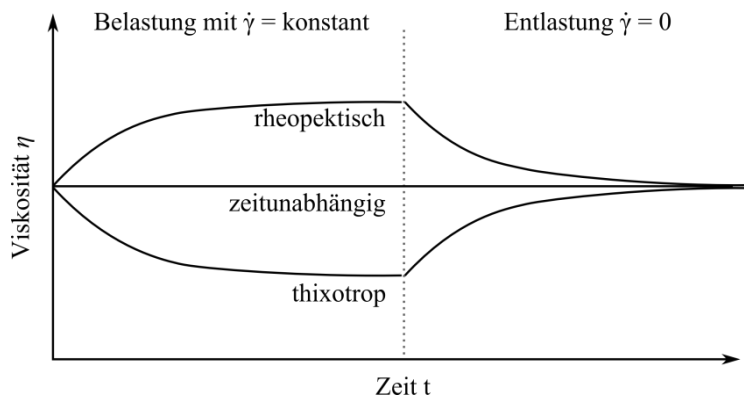


Abbildung 18: Zeitabhängige Verhaltensweisen unter Belastung mit konstanter Scherrate und Entlastung. Das zeitunabhängige Verhalten ist newtonisch, wenn gleichzeitig auch keine Abhängigkeit zur Schubspannung besteht.

Beispiele für rheopektisches Verhalten sind bestimmte Suspensionen aus Oxiden oder Gips-Wasser-Mischungen. Unter dem Einfluss von Scherung werden hierbei Strukturen aufgebaut. Ein bekanntes Beispiel für thixotropes Verhalten ist Ketchup. Er wird nach mehrmaligem Schlagen auf die Flasche flüssig genug, um schwallartig aus der Flasche zu fließen. Partiiell rheopektische oder thixotrope Fluide kehren auch nach langer Ruhezeit nicht vollständig zur Ursprungviskosität zurück, wenn beim Scheren Strukturen irreversibel zerstört oder aufgebaut werden.

#### Methoden zur Bestimmung der Viskosität:

Zur Bestimmung der Viskosität und der Fließkurve stehen zahlreiche Methoden zur Verfügung, die sich durch den apparativen Aufwand und den Informationsgehalt der Ergebnisse unterscheiden. Die Einstufung eines Geräts als Viskosimeter und Rheometer ist nicht festgelegt. Häufig zu finden sind:

- Durchfluss- oder Kapillarviskosimeter (Trichter, Ostwald, Ubbelohde)
- Koaxiale Rheometer
- Torsionsrheometer

Mit einfachen genormten Trichtern oder Auslaufbehältern kann sehr einfach die kinematische Viskosität in einer Ein-Punkt-Messung bestimmt werden. Mit klassischen Kapillarrheometern kann je nach Bauform der gesamte relevante Bereich von Viskositäten erfasst werden. Die bekannten Viskosimeter nach Ostwald oder Ubbelohde erfassen den Bereich niedriger Viskosität.

Koaxiale Rheometer bestehen im Wesentlichen aus einem Gefäß mit innenliegendem Zylinder. Die zu messende Flüssigkeit befindet sich im dazwischenliegenden Ringspalt. Bei gegebener Scherrate wird über das Drehmoment am genormten Zylinder die Schubspannung bestimmt. Bei Zylindern mit Kegelfende ist die Schergeschwindigkeit homogen. Durch die große Oberfläche können auch Flüssigkeiten niedriger Viskosität gemessen werden.

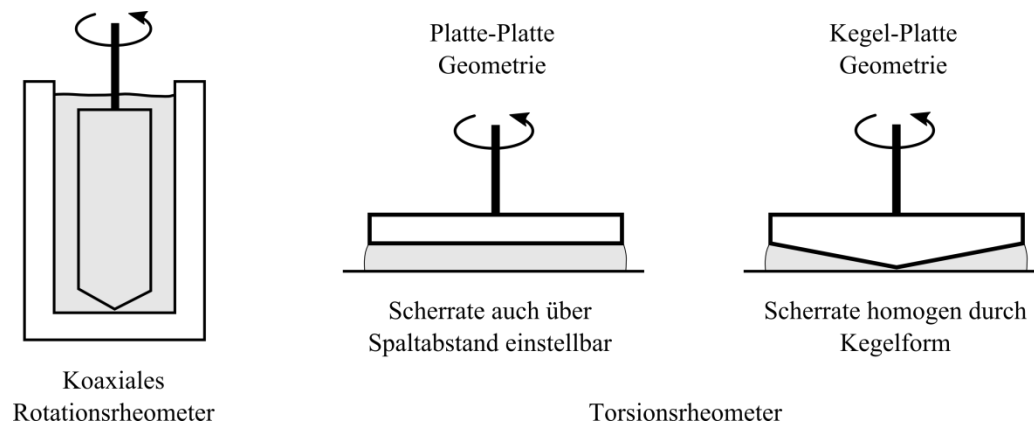


Abbildung 19: Links: Koaxiales Torsionsrheometer bestehend aus Hülse und innenliegendem Zylinder mit Kegelende, für eine homogene Scherrate. Mitte: Torsionsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie. Rechts: Torsionsrheometer mit Kegel-Platte-Geometrie. Die geringere Scherrate zur Mitte des Kegels wird durch einen geringeren Spaltabstand ausgeglichen.

Bei Torsionsrheometern werden hauptsächlich die Platte-Platte und Kegel-Platte Geometrie verwendet. Bei der Platte-Platte-Geometrie kann die Scherung sowohl über die Rotationsgeschwindigkeit als auch über den Plattenabstand eingestellt werden. Da bei gleicher Winkelgeschwindigkeit die Bahngeschwindigkeit in der Mitte der Platte kleiner ist, ist das Schergefälle nicht homogen. In der Kegel-Platte-Geometrie hingegen ist das Schergefälle homogen, da die unterschiedlichen Bahngeschwindigkeiten durch unterschiedliche Spaltabstände ausgeglichen werden. Aufgrund des geringeren Probenvolumens und der Möglichkeit bei homogenem Schergefälle Fließkurven aufzunehmen, wurde in dieser Arbeit ein Torsionsrheometer mit Kegel-Platte-Geometrie gewählt.

#### Mathematische Funktionen zur Beschreibung von Fließkurven:

Zur mathematischen Beschreibung von Fließkurven stehen verschiedene Funktionen zur Verfügung. Sie sollen den Verlauf der Fließkurve möglichst gut anpassen und dabei möglichst einfach sein [10]. Für verschiedene rheologische Verhaltensweisen und verschiedene Anwendungen sind jeweils andere Modellansätze geeignet. Eine Übersicht über die häufig verwendeten Modelle ist in [13] zu finden.

Das newtonsche Modell geht von newtonischem Verhalten aus und basiert auf dem linearen Ansatz (Gleichung 6). Neben einigen Potenzansätzen weisen empirische Ansätze von Ellis oder Sisko bei niedrigeren beziehungsweise höheren Scherraten eine bessere Anpassung auf. Aufbauend auf dem linearen newtonschen Ansatz, schlägt Carreau eine Gleichung vor, die mit drei Parametern den quasi-newtonschen Bereich und die Viskositätsverringering im strukturviskosen Bereich gut beschreibt (Gleichung 8).

$$\tau = \frac{\eta_0}{(1 + \dot{\gamma} / \dot{\gamma}_c)^c} \cdot \dot{\gamma} \quad (8)$$

In Gleichung 8 ist  $\eta_0$  die Anfangsviskosität auf dem Plateau bei geringen Scherraten (Abbildung 20, Nummer 1),  $c$  die Steigung der der Fließkurve im strukturviskosen Bereichs (2) und  $\dot{\gamma}_c$  die Scherrate, bei der sich die Anpassungsgerade des newtonschen Bereichs und die des strukturviskosen Bereichs schneiden (3).

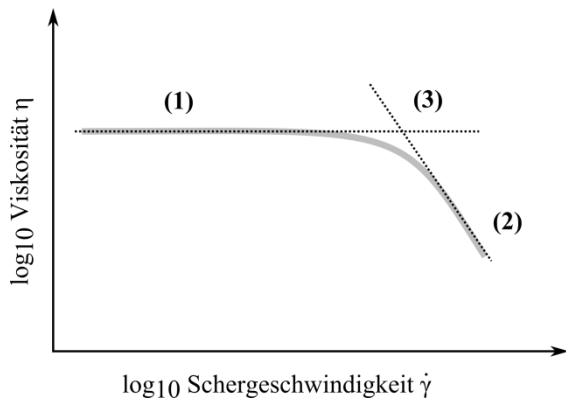


Abbildung 20: Skizze über die mathematische Beschreibung einer Fließkurve einer Substanz mit struktur-viskosen Eigenschaften. Nummerierung: Siehe Text.

Eine Erweiterung auf fünf Parametern ist das Carreau-Yasuda Modell (Gleichung 9), das durch zwei zusätzliche Freiheitsgrade eine noch bessere Anpassung ermöglicht.

$$\tau = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)[1 + (\lambda\dot{\gamma})^\alpha]^{n-1/\alpha} \cdot \dot{\gamma} \quad (9)$$

In dieser Arbeit wurde hauptsächlich die Anpassung durch Carreau-Yasuda Modell durchgeführt. Weitere Informationen über das Carreau-Yasuda Modell finden sich in [14].

### 5.3.2 Oberflächenenergie und Einfluss der Rauheit

Für die Belagsbildung sind die Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften sowie die Interaktionen an den Phasengrenzen von großer Bedeutung. In dieser Arbeit wird auf die Oberflächenstruktur und -energie beziehungsweise -spannung von Prüfkörpern und Reaktionsmischungen Bezug genommen. In [15] wird ausführlich auf diese und weitere Themen zu Grenzflächen eingegangen.

#### Oberflächenenergie und -spannung von Flüssigkeiten:

Flüssigkeiten tendieren dazu eine Kugelform auszubilden, um ihre Oberfläche und Oberflächenenergie zu minimieren. Die Oberflächenspannung, oder anders, die Phasengrenzflächen-spannung, ist dafür verantwortlich. Sie wirkt dem inneren Druck der Flüssigkeit und der Gra-

vation entgegen. Young [16] entwickelte ein Membranmodell, bei dem die Oberflächenspannung  $\sigma$  die Kraft  $F$  pro Länge  $l$  auf einer Oberfläche ist, mit der die Oberfläche zusammengehalten wird. Sie muss aufgewendet werden, um die Oberfläche entlang der Länge  $l$  aufzureißen. Die Einheit der Oberflächenspannung ist Arbeit pro Fläche. Die Oberflächenspannung kann als die Arbeit interpretiert werden, die geleistet werden muss, um neue Oberfläche zu erzeugen. In einer weiteren Interpretation ist die Oberflächenspannung die Änderung der freien Energie (Helmholtz-Energie) bei einer Änderung der Größe der Oberfläche. Die Einheit für die Oberflächenspannung beziehungsweise -energie  $\sigma$  ist mN/m oder mJ/m<sup>2</sup>. Sie ist temperaturabhängig und sinkt mit steigender Temperatur, wobei sie am kritischen Punkt den Wert 0 erreicht. Oberflächenaktive Substanzen, wie amphiphile Stoffe, können die Oberflächenspannung durch Bildung einer Monolage auf der Oberfläche stark reduzieren. Sie werden zum Beispiel in Spülmitteln eingesetzt.

### Ursachen der Oberflächenspannung:

Die Oberflächenspannung beziehungsweise -energie ergibt sich aus intermolekularen Bindungskräften zwischen Atomen oder Molekülen. Sie können von Komplexierung, Wasserstoffbrückenbindungen oder elektrostatischen Wechselwirkungen herrühren.

Neben den metallischen und den ionischen Wechselwirkungen, sorgen Van-der-Waals-Wechselwirkungen für die Oberflächenspannung von Festkörpern und Flüssigkeiten. Eine Gruppe Van-der-Waals-Wechselwirkungen sind die zwischen permanenten Dipolen in neutralen Molekülen, wie sie bei Wasser sehr ausgeprägt sind. Eine zweite Gruppe an Wechselwirkungen tritt auf, wenn ein Molekül mit permanentem Dipol ein Dipol in einem anderen Molekül induziert. Die letzte Gruppe sind Wechselwirkungen, bei denen in unpolaren Molekülen durch Fluktuationen der Elektronendichte ein temporärer Dipol entsteht. Sie werden auch London-Kräfte genannt und sorgen zum Beispiel dafür, dass auch einatomige Edelgase verflüssigt werden können. Die Stärke aller Van-der-Waals-Kräfte ist proportional zu  $1/r^6$ , wobei  $r$  der Abstand ist. Die Kräfte wirken also nur auf kurze Distanz zwischen einzelnen Molekülen. Die Folge dieser anziehenden Kräfte ist, dass Flüssigkeiten ihr Oberflächen-Volumen-Verhältnis minimieren. Es ist energetisch günstiger innerhalb eines Molekülverbands zu sein als an der Oberfläche, wo Bindungspartner und ihre Wechselwirkungen fehlen.

Der Anteil der Oberflächenspannung, der auf den polaren Wechselwirkungen beruht, wird polarer Anteil genannt. Dazu gehören die Wechselwirkungen zwischen permanenten oder induzierten Dipolen. Der Anteil, der auf Fluktuationen der Elektronendichte, also temporären Dipolen beruht (London-Kräfte), wird disperser (oder dispersiver) Anteil genannt. Die Summe beide Anteile ist die Oberflächenspannung.

Benetzungsverhalten einer Flüssigkeit und der Einfluss der Oberflächenstruktur:

Abbildung 21 zeigt die Kontaktwinkelmessung bei der Methode des liegenden Tropfens auf einer Oberfläche (sessile drop). Das Benetzungsverhalten einer Flüssigkeit auf einer Oberfläche wird durch den Kontaktwinkel  $\theta$  ausgedrückt. Die Benetzbarkeit ist umso besser, je kleiner der Kontaktwinkel ist. Bei  $0^\circ$  wird eine Oberfläche vollständig benetzt und bei  $\sim 180^\circ$  findet keinerlei Benetzung statt. Bei einer hohen Grenzflächenspannung ist eine Tropfenform mit großem Kontaktwinkel, also kleiner Phasengrenzfläche, energetisch günstiger.

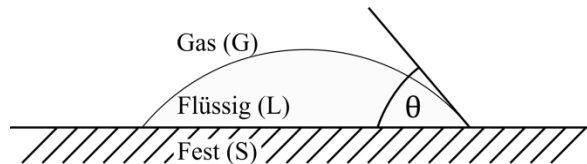


Abbildung 21: Beispiel für einen liegenden Tropfen, der den Kontaktwinkel  $\theta$  hat.

Für das Benetzungsverhalten ist sowohl die Oberflächenenergie als auch die Oberflächenstruktur von Bedeutung. Die Heterogenität und die Rauheit einer Oberfläche beeinflussen den Kontaktwinkel ebenfalls und sind auch die Ursache für viele dynamische Verhaltensweisen, wie die Hysterese oder das Verhalten auf geneigten Oberflächen. In der vorliegenden Arbeit werden keine dynamischen Verhaltensweisen untersucht.

Die Oberflächenstruktur hat einen Einfluss auf den makroskopisch gemessenen Kontaktwinkel. Abbildung 22 zeigt, wie Oberflächenrauheit den gemessenen Kontaktwinkel verfälscht. In [17] wird näher auf den Effekt eingegangen.

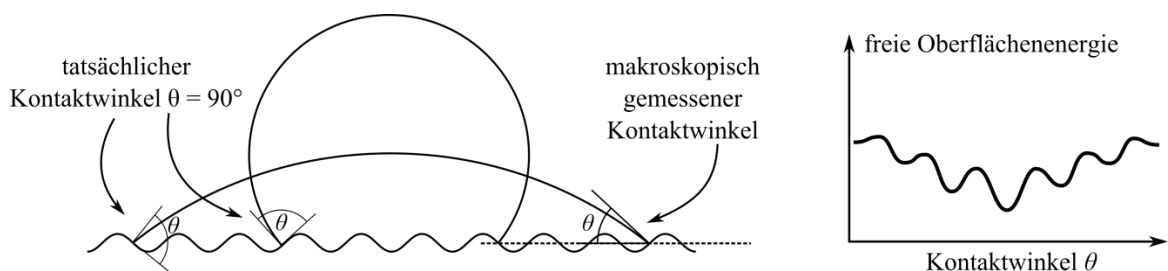
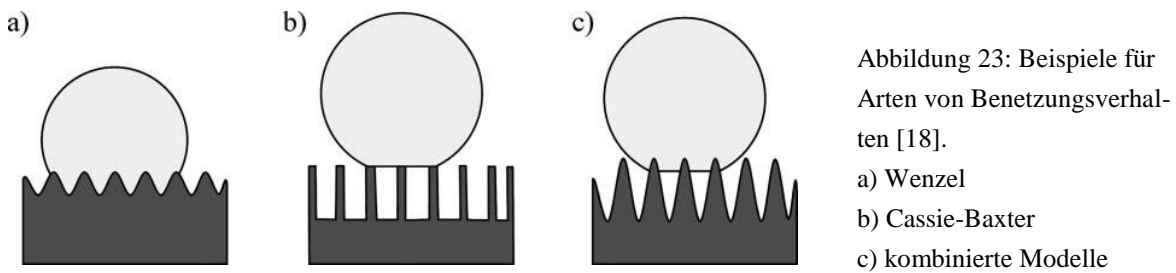


Abbildung 22: Links: Beispiel für den Einfluss von Mikrorauheit. Zwei Tropfen haben einen Kontaktwinkel von  $\theta = 90^\circ$  (linke Seite), aber eine vollkommen andere Tropfenkontur, sodass makroskopisch ein anderer Kontaktwinkel (rechte Seite) gemessen wird. Rechts: Skizze des Verlaufs der freien Oberflächenenergie mit dem Kontaktwinkel. Es ist ein globales und mehrere lokale Minima zu sehen. Nachempfunden von [17].

Bei idealen Oberflächen gibt es nur ein Minimum. Bei realen Oberflächen kann ein Tropfen mehrere Zustände zwischen den in Abbildung 22 gezeigten Extremen einnehmen. Die freie Oberflächenenergie hat nicht nur ein globales Minimum, das durch den Kontaktwinkel repräsentiert wird, sondern auch lokale Minima (Abbildung 22 Rechts). Um zwischen lokalen Minima zu wechseln, muss eine Energiebarriere der lokalen Maxima überwunden werden. Diese

Aktivierungsenergie ist bei kleinerem Abstand zum globalen Minimum größer. Der Tropfen kann in einem lokalen Energieminimum nahe dem globalen Minimum stabil sein, sodass nicht immer der Kontaktwinkel des globalen Minimums gemessen wird.

Abbildung 22 deutet an, dass die Unebenheiten unter dem Tropfen mit Flüssigkeit gefüllt sind. Das ist der Wenzel-Status, der dazu führt, dass Tropfen eher anhaften und in einem Rinnsal abfließen, wie es bei Regentropfen auf Fensterscheiben der Fall ist.



Darüber hinaus gibt es, wie Abbildung 23 zeigt, mit Cassie-Baxter und Kombinationen mit Wenzel andere Arten der Benetzung. Cassie-Baxter-Verhalten führt zu Tropfen, die leicht abrollen, wie es beim Lotuseffekt der Fall ist [18].

### Methoden zur Messung der Oberflächenspannung beziehungsweise -energie:

Zur Messung der Oberflächenspannung steht eine Vielzahl an Methoden zur Verfügung, die teilweise spezielle Anwendungsgebiete haben. In dieser Arbeit wurden drei Methoden angewendet. Die axialsymmetrische Tropfenkonturanalyse für Oberflächen von Prüfkörpern und die Wilhelmy-Platten-Methode sowie die Methode des hängenden Tropfens für flüssige Produktmischungen.

Die Methode der Tropfenkonturanalyse (drop shape analysis, DSA) wird kommerziell häufig eingesetzt. Sie kann auf liegende und hängende Tropfen sowie auf eingeschlossene Blasen angewendet werden. In dieser Arbeit wurde die Analyse liegender Tropfen angewendet, wie sie in Abbildung 24 gezeigt ist [19]. Young (1805) und Laplace (1806) entwickelten ein Modell, mit dem die Form von Phasengrenzen bei Druckdifferenzen berechnet werden kann. Sie ist auf Menisken, kleine Bläschen oder Tropfen anwendbar und wurde in dieser Arbeit zur Bestimmung der Kontaktwinkel eingesetzt. Das verwendete Auswerteprogramm kann mittels erweitertem Laplace-Young-Fit auch den Einfluss von geneigten Oberflächen und der Gravitation mit einberechnen. Für eine mathematische Betrachtung wird auf die Fachliteratur in [15] verwiesen.



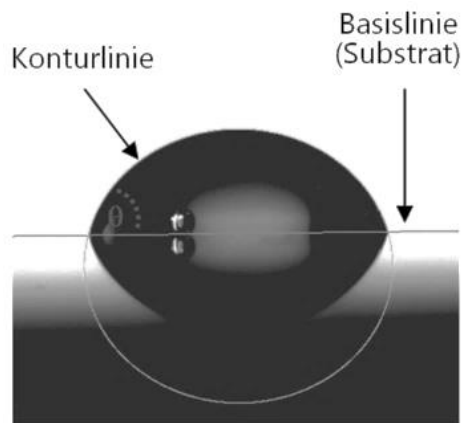


Abbildung 24: Beispiel für einen liegenden Tropfen, bei dem die Kontur und der Kontaktwinkel bestimmt werden. [19]

Bei bekannter Oberflächenspannung der Komponenten, kann die Oberflächenspannung der jeweils anderen Komponente berechnet werden. Hierzu wurde die Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK-Methode) angewendet. Mit der Kenntnis der dispersen und polaren Anteile der flüssigen Phase können die dispersen und polaren Anteile des Festkörpers zu berechnen. Die Grundlage ist die Young-Gleichung (Gleichung 10), bei der sich der Kontaktwinkel aus den Oberflächenspannungen der drei Phasengrenzen Fest-Gas (SG), Fest-Flüssig (SL) und Flüssig-Gas (LG) ergibt (siehe Abbildung 21).

$$\cos(\theta) = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}} \quad (10)$$

Gesucht ist die Oberflächenspannung  $\sigma_{SL}$  zwischen der festen und der flüssigen Phase. Nach Fawkes kann sie aus den dispersen und polaren Anteilen der Einzelkomponenten berechnet werden (Gleichung 11).

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2 \left( \sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L^D} + \sqrt{\sigma_S^P \cdot \sigma_L^P} \right) \quad (11)$$

Es werden mindestens die Kontaktwinkel von zwei Flüssigkeiten mit bekannten dispersen und polaren Anteilen benötigt, um die Anteile der festen Phase zu bestimmen [20]. In dieser Arbeit wurden zur besseren Genauigkeit drei Flüssigkeiten verwendet.

Eine einfache Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung einer homogenen Flüssigkeit ist die Wilhelmy-Plattenmethode. Wie in Abbildung 25 gezeigt, wird eine Platte in eine Flüssigkeit getaucht und die von der Oberflächenspannung erzeugte Zugkraft  $F$  gemessen.

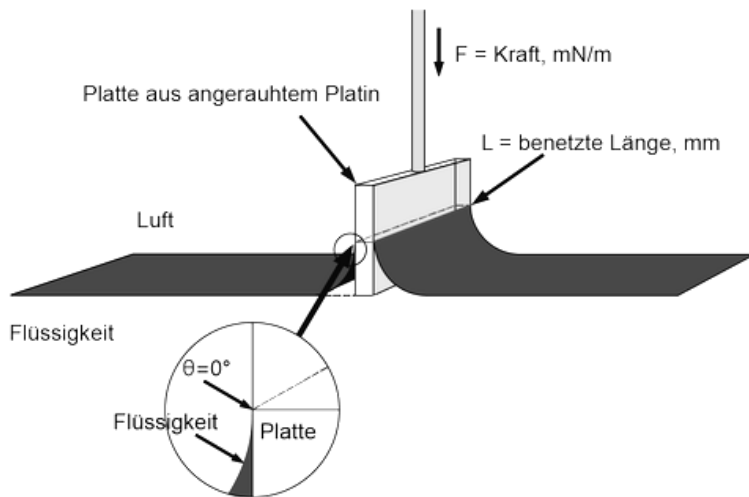


Abbildung 25: Skizze der Funktionsweise der Wilhelmy-Plattenmethode [21].

Die gemessene Kraft  $F_{net}$  setzt sich zusammen aus der Gewichtskraft, dem Auftrieb und dem durch die Oberflächenspannung erzeugten Anteil  $F = \sigma \cdot (2d + 2t)$ , wobei  $d$  die Länge und  $t$  die Dicke der Wilhelmy-Platte sind und zusammen die benetzte Länge  $L$  sind (Abbildung 25). Die Oberflächenspannung ist:

$$\sigma = \frac{F_{net}}{L \cdot \cos(\theta)} = \frac{F_{net}}{L} \quad (12)$$

Platin hat eine hohe freie Oberflächenenergie. Sie wird für eine noch bessere Benetzbarkeit zusätzlich angeraut. Eine hohe Benetzbarkeit ist notwendig, da der Kontaktwinkel im Aufbau nicht gemessen wird und angenommen wird, dass  $\theta = 0^\circ$  ist.

Eine andere Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung einer homogenen Flüssigkeit ist, die Methode des hängenden Tropfens (pendant drop). Die Form eines hängenden Tropfens wird vom Gleichgewicht aus der Oberflächenspannung, die den Tropfen zu einer Kugel formt, und der Gravitation, die den Tropfen in die Länge zieht, bestimmt. [22] [23] [24]

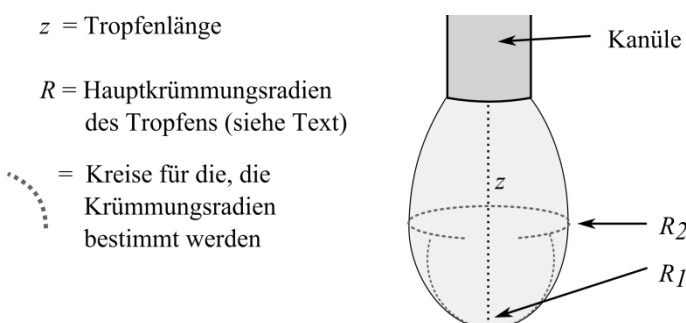


Abbildung 26: Bestimmung der Oberflächenspannung mittels der Methode des hängenden Tropfens. Der durch die Gravitation lang gezogene Tropfen mit der Länge  $z$  weist die Hauptkrümmungsradien  $R_1$  und  $R_2$  auf. Nachempfunden aus [24].

Abbildung 26 zeigt die Kontur eines hängenden Tropfens. Die Oberflächenspannung, die den Tropfen zu einer Kugelform zwingt, sorgt für einen inneren Druck, dem Laplace-Druck  $\Delta P_0$ .

Der Druck wird durch einen hydrostatischen Druck  $P_{ext}$  verringert, der durch die Gravitation hervorgerufen wird und den Tropfen in die Länge zieht. Die Tropfenform kann durch die Hauptkrümmungsradien  $R_1$  und  $R_2$  ausgedrückt werden. Der Radius  $R_1$  beschreibt die Krümmung an der Tropfenunterseite und der Radius  $R_2$  die Krümmung an der dicksten Stelle des Tropfens senkrecht zu  $z$ . Beide Radien sind am größten, wenn die Oberflächenspannung  $\sigma$  groß ist und die Tropfenform einer Kugel angenähert ist. Dies wird durch die Young-Laplace Gleichung beschrieben (Gleichung 13) [22] [23].

$$\Delta P = (P_o - P_{ext}) = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (13)$$

Die Radien  $R_1$  und  $R_2$  werden zusammen mit der Tropfenlänge  $z$  mittels Tropfenkonturanalyse durch ein Programm bestimmt. Die Druckdifferenz wird durch die Gravitation  $g$ , der Dichte der Flüssigkeit  $\rho$  und der Tropfenlänge  $z$  bestimmt und errechnet sich aus Gleichung 14 [24].

$$\rho \cdot g \cdot z = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (14)$$

Mit bekannter Dichte der Flüssigkeit lässt sich die Oberflächenspannung eines Tropfens aus der Tropfenkontur berechnen. Die Methode eignet sich auch für viskose Medien oder Polymerschmelzen bei hohen Temperaturen.

## 6 Stand des Wissens

### 6.1 Fachliteratur und Patentsituation zur Belagsbildung

Belagsbildung ist ein vorrangig industrielles Problem. Im Labormaßstab ist Belagsbildung weniger problematisch, weswegen es zum Beispiel in Richtung der Prozessüberwachung weniger Untersuchungen gibt [25]. Akademische Forschung ist dort häufig, wo Fortschritte gesellschaftlich erwünscht sind, wie bei Membranen, die zur Reinigung und Entsalzung zur Trinkwassererzeugung eingesetzt werden. Belagsbildung im Bereich der Seefahrt (maritime Belagsbildung) oder auf Wärmetauschern sind weitere industrielle Probleme. Belagsbildung durch Proteine (Biobelagsbildung) tritt zum Beispiel in der Nahrungsmittelindustrie und Medizin auf.

Dieses Kapitel behandelt die zeitliche Entwicklung der Veröffentlichungen und zeigt die Zusammensetzung aus wissenschaftlichen Veröffentlichungen und Patenten. Abschließend werden einige Übersichtsartikel vorgestellt, die die Belagsbildung allgemein und in einigen ausgewählten Teilbereichen behandeln.

Die folgenden Recherchen wurden mit der Datenbank SciFinder durchgeführt. Alle einzelnen Wörter der jeweiligen Suchbegriffe wurden mit „with“ verknüpft, um auch Einträge zu finden, bei denen die Einzelwörter in enger Beziehung stehen. Bei den Suchbegriffen wurden andere Schreibweisen, Abkürzungen und themengleiche Begriffe mit einbezogen. So schließt „marine fouling“ Begriffe wie „ocean fouling“ ein. Letzte Aktualisierung der Daten war am 01.05.2016.

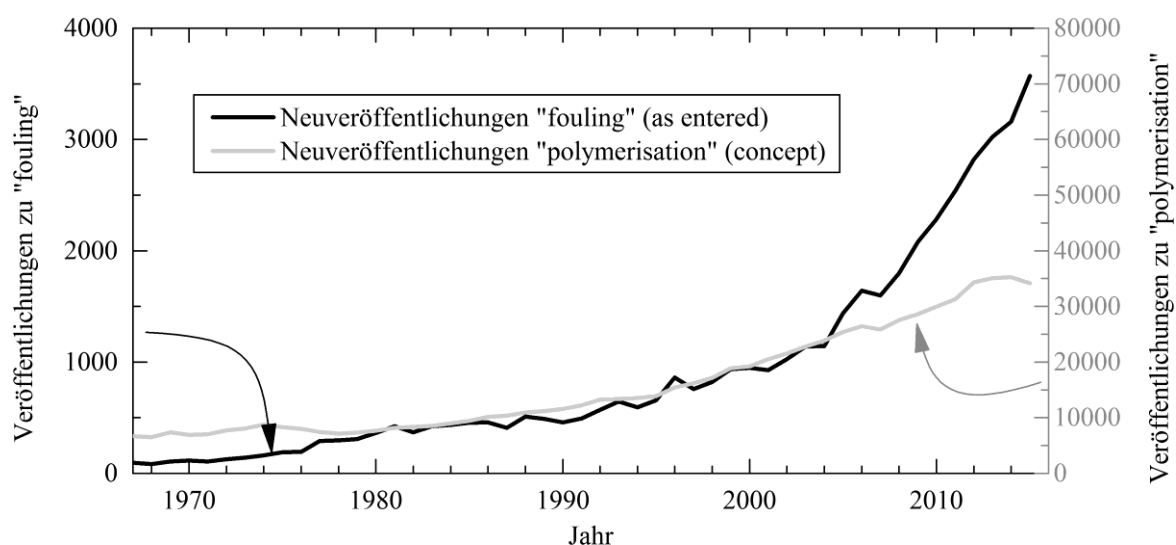


Abbildung 27: Anzahl der Neuveröffentlichungen pro Jahr. Suchbegriffe: „fouling“ (exakte Übereinstimmung) und „polymerisation“ (Konzept). Details zu Suchbegriffen: siehe Text.

Das Interesse am Thema der Belagsbildung hat in den letzten 10 Jahren deutlich zugenommen. Als Beispiel für diese Entwicklung zeigt Abbildung 27 die Entwicklung der Neuveröffentlichungen pro Jahr im Vergleich zum Bereich der Polymerisation. Veröffentlichungen zur Belagsbildung nehmen etwa ab 2005 deutlich stärker zu als zum industriell sehr wichtigen Thema der Polymerisation. Die Themenschwerpunkte der Forschung zur Belagsbildung sind in Abbildung 28 aufgeführt.

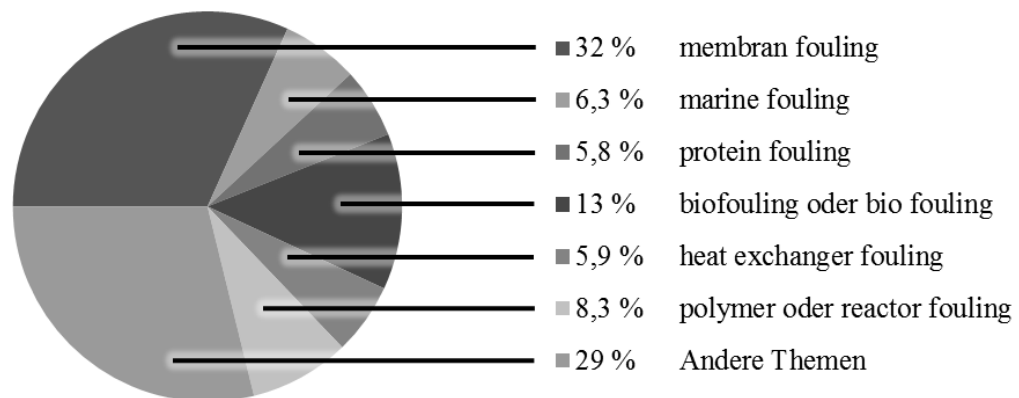


Abbildung 28: Themengebiete und Anteile der Gebiete an der Gesamtanzahl an Veröffentlichungen bis 2015. Datenbank: SciFinder, letzte Aktualisierung am 01.05.2016. Unterschiede zu 100 % sind Rundungsfehler.

Das Thema der Belagsbildung auf Membranen hat mit 32 % den größten Anteil an Veröffentlichungen. Der Anteil an Neuveröffentlichungen ist in den letzten Jahren gestiegen und beträgt zwischen 2013 bis 2015 bereits 45 % (1610 von 3571), was ein gestiegenes Interesse an diesem Thema zeigt. Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Gebiet der Reaktor- und Polymerbelagsbildung. Der Anteil der Veröffentlichungen in diesem Gebiet bis 2015 beträgt 8,3 % und hat sich im Jahr 2015 mit 8,5 % (304 von 3571) nicht verändert. Die Zusammensetzung aus wissenschaftlichen Veröffentlichungen und Patenten variiert stark und ist für den Zeitraum von 2013 bis 2015 an drei Beispielen in Abbildung 29 gezeigt.

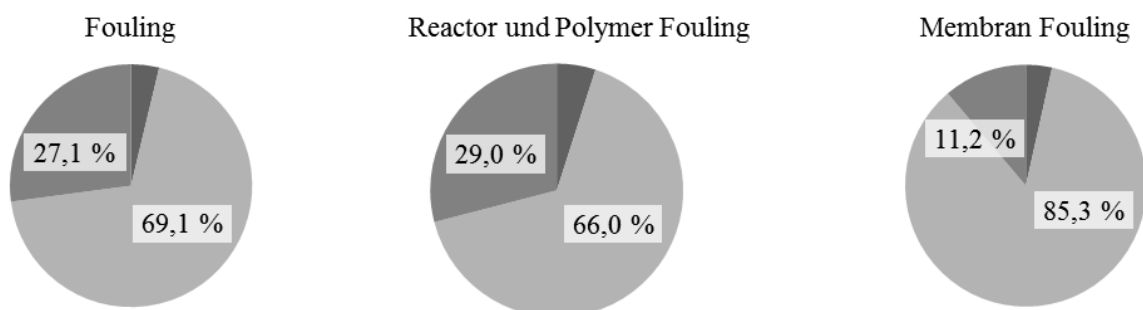


Abbildung 29: Anteil von wissenschaftlichen Veröffentlichungen in Journalen, Patenten und „anderen Dokumenten“ (2013 bis 2015). Einteilung durch SciFinder. ■ Patente ■ Andere ■ Journalartikel

Die Veröffentlichungen zum Thema der Belagsbildung („Fouling“) bestehen im Zeitraum von 2013 bis 2015 zu 69 % aus Artikeln in Journalen und zu 27 % aus Patenten (6745 beziehungsweise 2645 von 9756). Bei Betrachtung des gesamten Zeitraums bis 2015 ergibt sich ein ähnliches Bild (67 %, 24 %). Das in dieser Arbeit betrachtete Gebiet der Belagsbildung in Reaktoren und durch Polymere ist im Zeitraum von 2013 bis 2015 mit einem Patentanteil von 29 % (263 von 906) etwas industrielastiger. Wird hingegen der gesamte Zeitraum bis 2015 betrachtet, so beträgt der Anteil an Patenten 40 % (1801 von 4421), was einen hohen Anteil an industrieller Forschung in diesem Gebiet belegt. Im Gegensatz dazu ist das Gebiet der Belagsbildung auf Membranen mit einem Anteil von 85 % (3804 von 4460) an Artikeln in Journalen hauptsächlich ein Thema der öffentlichen Forschung (2013 bis 2015).

Eine Auswahl über verschiedene Themen der Belagsbildung wird im Folgenden vorgestellt und soll einen allgemeinen Einblick in die Belagsbildung und ihre speziellen Themengebiete ermöglichen.

Die Arbeitsgruppe um Kosek et. al. beschäftigt sich mit der theoretischen Modellierung von Dispersionen und betrachtet die Stabilität der Dispersionen, wenn sie Scherkräften ausgesetzt wurden [26] [27]. Experimentelle Untersuchungen finden sich zum Beispiel in [28]. In [29] wird der Einfluss der Oberflächenrauheit auf die Belagsbildung von Kolloiden besprochen.

Zur Vermeidung von Belagsbildung werden vielfach Beschichtungen angewendet. Übersichtsartikel über die Fortschritte bei der Entwicklung superhydrophober Oberflächen sind in [18] und [30] zu finden. Eine Methode zur Beschichtung von Stählen, Aluminium und Silicium, um Biobelagsbildung zu unterbinden, ist in [31] beschrieben. Eine weitere Methode zur Beschichtung von Stahl zur Vermeidung von Belagsbildung bei der Milchverarbeitung ist in [32] gezeigt. Die Biobelagsbildung ist ein Problem, das zum Beispiel in der Seefahrt, Lebensmittelindustrie und Medizin auftritt. Eine Übersicht über die Belagsbildung im marinen Bereich und neue Entwicklungen in diesem Bereich sind in [2] gezeigt. Die Belagsbildung auf Membranen zur Ultra- oder Nanofiltration ist ein großer Bereich in der Forschung zur Belagsbildung. Übersichtsartikel, die auch Strategien zur Reinigung von Membranen enthalten sind in [33], [34] zu finden. Artikel zu Membranen für die reverse Osmose sind in [35] und [36] zu finden. Die Filtration von Schadstoffen aus Wein ist in [37] beschrieben.

Ein großindustrielles Problem ist die Belagsbildung auf Wärmetauschern. Der Belag führt zu einer Verschlechterung des Wärmeübergangs und bewirkt, dass Wärmetauscher überdimensioniert sein müssen. Übersichtsartikel finden sich in [38], [39], [40], [41] und [42].

In [43] wurde in einer Dissertation die Belagsbildung auf Membranen in Bioreaktoren untersucht. Weitere Themengebiete sind zum Beispiel Belagsbildung bei der Papierverarbeitung [44] oder in Kernkraftwerken [45], in welchen die Belagsbildung ein besonderes Sicherheitsproblem darstellt.

## 6.2 Modelle zur Entstehung der Belagsbildung

In der Forschung zur Belagsbildung stehen für einzelne Gebiete Modelle zur Beschreibung der Belagsbildung zur Verfügung. Hauptgebiete sind die Biobelagsbildung (zum Beispiel an Schiffsrümpfen) sowie die Belagsbildung bei der Ultra- und Nanofiltration. Ein allgemeines Modell gibt es nicht. Während für spezielle Probleme gute Modelle vorliegen, sind insbesondere die Belagsbildung in Reaktoren und bei Emulsionen / Suspensionen nur wenig erforscht. Inhalt dieses Kapitels ist ein Überblick über vorhandene Modelle der Belagsbildung in einzelnen Teilbereichen.

### Allgemeine Modelle:

Beim Transport von Rohöl in Pipelines liegt es ein Temperaturgefälle zur Außenwand und ein relativ hohes Oberflächen-Volumen-Verhältnis vor. Die Belagsbildung wird auf thermische Ursachen zurückgeführt. In [46] ist ein in Abbildung 30 gezeigtes Modell zur Ablagerung von Wachsen beim Transport von Rohöl beschrieben. Das heiß geförderte Rohöl enthält unter Druck gelöste Wachse, die bei Förderung in Pipelines unter Wasser (4 °C) an der kühlen Pipelinewand ausfallen können. Dabei stellt die molekulare Diffusion den dominanten Prozess für den Transport von Wachsen in radiale Richtung zur Pipelinewand da. Triebkraft ist die lokal geringere Konzentration der Wachse die in der Nähe der Wand ausfallen. Besonders an diesem Mechanismus ist, dass der Belag nur von einer Fraktion des Produktes erzeugt wird.

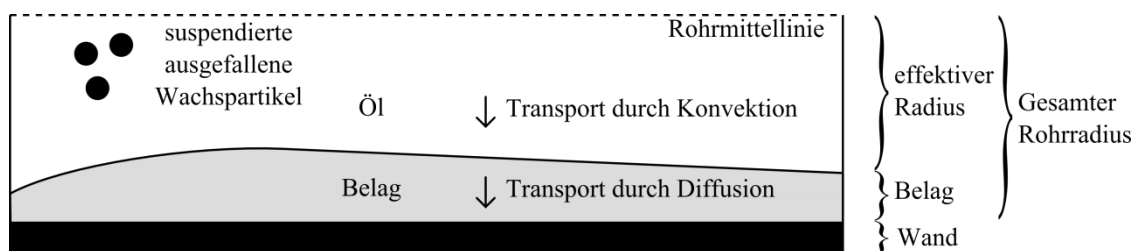


Abbildung 30: Modell zum Mechanismus der Belagsbildung durch Ablagerung von Wachsen in Ölpipelines. Nachempfunden von [46].

Eine Studie zum Aggregationsverhalten von Asphalten in Rohöl nahe des kritischen Punkts zeigte, dass die Aggregation bei kleiner werdendem Druck zunahm und machte dies für die Belagsbildung in Tanks oder im Crackverfahren verantwortlich [47]. Die Existenz von Nanoaggregaten von Asphalten mit einer Größe von wenigen Nanometern und Lebenszeiten von Nanosekunden ist in [48] nachgewiesen worden.

Anders als beim bloßen temperaturabhängigen Ausfallen des belagsbildenden Materials, wird die Belagsbildung in [49] aus dem Blickwinkel der freien Oberflächenenergie betrachtet. Das Modell ist in Abbildung 31 gezeigt.

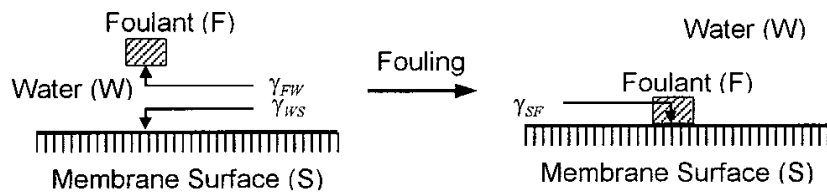


Abbildung 31: Fouling im Sinne einer Verringerung der freien Oberflächenenergie. [49]

Es wird nicht nur die hydrophobe Wechselwirkung zwischen einer zum Beispiel beschichteten Wand berücksichtigt, sondern alle Oberflächenenergien zwischen belagsbildendem Material und Reaktionsmischung (hier Wasser), Wand und Reaktionsmischung und belagsbildenden Material und Wand. Belagsbildung tritt auf, wenn die gesamte freie Oberflächenenergie durch die Bildung von Belag minimiert wird.

Bei der Belagsbildung von Proteinen in der Verarbeitung von Milch wird in [50] die Belagsbildung aus kinetischer Sicht betrachtet. Milch wird zur Pasteurisierung in Wärmetauschern erhitzt. Dabei tritt Belagsbildung auf. Hierfür werden Reaktionen und Massentransfer in die thermische Grenzschicht des Tauschers verantwortlich gemacht, wie Abbildung 32 zeigt.

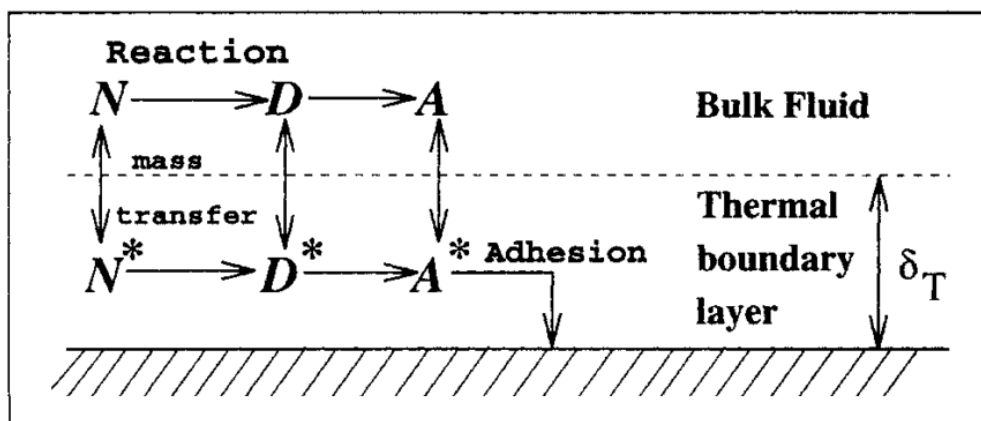


Abbildung 32: Proteinreaktionsschema beim Fouling von Milch [50]. Erklärung: Siehe Text.

In dem Modell reagieren natürliche Milchproteine  $N$  zu denaturierten Proteinen  $D$ , die Aggregate  $A$  bilden können. Alle drei Spezies können in die thermale Grenzschicht eintreten weiterreagieren. Aggregate  $A^*$ , die in der Grenzschicht vorliegen bilden den Belag.

Eine Betrachtung der Arten der zeitlichen Entwicklung der Belagsbildung in Wärmetauschern ist in Abbildung 33 gezeigt [1].



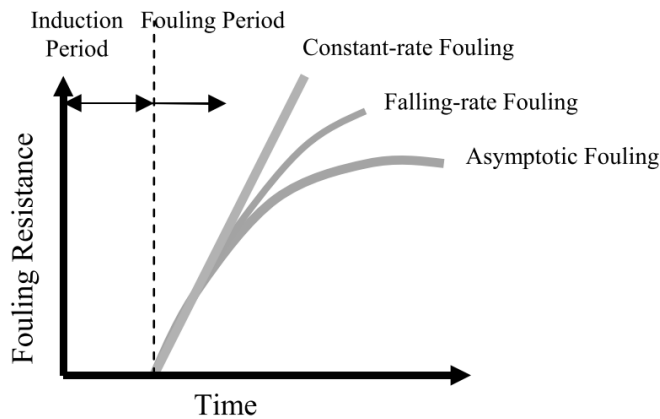


Abbildung 33: Modell über mögliche zeitliche Entwicklung des thermischen Widerstands in einem Wärmetauscher, der durch Belagsbildung zu Stande kommt. [1]

Der Einfluss hydrophober, hydrophiler oder strukturierter Oberflächen wurde zum Beispiel im nassen Bereich der Papierherstellung untersucht. Hydrophobe Substanzen lagern sich weniger stark an hydrophile Oberflächen ab und umgekehrt. In wässriger Umgebung können hydrophile Oberflächen von Nachteil sein, wenn zum Beispiel Spritzwasser an nicht bedeckte Oberflächen gelangt. Die Hydrophilie sorgt für eine Benetzung der Oberfläche und für einen langsameren Abfluss, sodass Ablagerungen mehr Zeit haben einen Belag zu bilden. Fluorhaltige Polymere haben eine geringe Oberflächenenergie und sind damit sehr hydrophob. Die Ablagerung hydrophober Substanzen wird in diesem Falle begünstigt. Bei wässrigen Medien sind hydrophobe Oberflächen von Vorteil, da Tropfen von Spritzwasser schneller ablaufen und weniger Zeit für die Bildung eines Belages bieten. Einen ähnlichen Effekt haben strukturierte Oberflächen, wie beim Lotusblüteneffekt. Sie können gegenüber Wassertropfen sehr hohe Kontaktwinkel (bis  $160^\circ$ ) haben. Dadurch reduziert sich die Kontaktfläche zwischen Spritzwassertropfen und Oberfläche. Dieser Vorteil verschwindet jedoch bei Oberflächen, die ständig mit einem wässrigen Medium bedeckt sind [44] [51].

Eine allgemeines Modell für eine Induktionszeit innerhalb derer kaum eine Belagsbildung zu beobachten ist, wurde in [52] durchgeführt und an experimentelle Daten für Belagsbildung von Rohöl und Molke angepasst. Das Modell beruht auf einem Bedeckungsgrad mit Belag. Die Geschwindigkeit mit der sich der Bedeckungsgrad ändert ist von Bedeckungsgrad selbst abhängig. Es wird angenommen, dass belagsbildende Substanzen auf der Oberfläche einen Keim für die Belagsbildung darstellen.

Eine ökonomische Betrachtung der Belagsbildung zielt nicht darauf ab, die Mechanismen der Entstehung zu verstehen, sondern ein Modell für die Geschwindigkeit zu erstellen. Für die Belagsbildung von Rohöl in Wärmetauschern existiert kein verlässliches Modell [53] (Stand 2009). Daher ist in [53] ein Modell beschrieben, das lediglich die Geschwindigkeit der Belagsbildung berechnet und dazu dient, die Zeitpunkte für Reinigungen wirtschaftlich optimal anzusetzen. Für die Berechnung werden zum Beispiel Temperaturen und Scherkräfte verwendet.

Stabilität von Emulsionen:

Die Emulsions- und Suspensionspolymerisation sind industriell von großer Bedeutung. Die Belagsbildung dabei ist maßgeblich von der Stabilität der Emulsion abhängig. Die DLVO-Theorie (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) ist ein Modell zur Beschreibung des Aggregationsverhaltens und bezieht alle Kräfte mit ein, die zwischen den Partikeln wirken.

Ein mathematisches Modell für kolloidales Fouling auf Membranen ist in [54] vorgestellt. Eine umfangreiche Modellierung der Mechanismen zur Bildung von Koagulaten in Dispersionen findet sich in [26] (siehe Abbildung 34). Es werden die Interaktionen zwischen Teilchen unter Scherbedingungen, wie sie an Rührern, Strömungsbrechern oder Kanten vorkommen kann, simuliert, wie Abbildung 34 zeigt. Dabei wird die DLVO-Theorie mit dem JKR-Modell (Johnson, Kendall, Roberts) zur Kontaktmechanik kombiniert. Dieselbe Arbeitsgruppe erweiterte die Betrachtung und wendete die Methode der diskreten Elemente an, um die Größe und die Struktur von Koagulaten, die durch Scherkräfte entstanden sind, zu berechnen. [27]

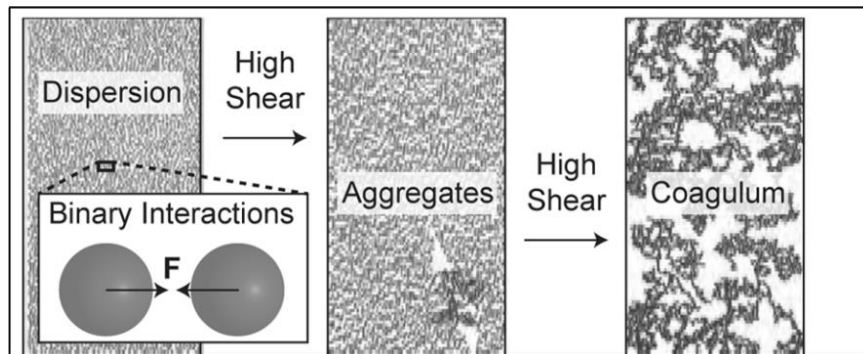


Abbildung 34: Modell zur Koagulation unter Scherung. [26]

Bei der Betrachtung der Interaktion von Teilchen in einer Emulsion spielt laut [55] das gelöste Gas eine Schlüsselrolle. Gelöste Gase haben einen Einfluss auf die Balance der hydrophoben und hydrophilen Wechselwirkungen. Gase, Gashydrate oder Mikrobläschen könnten bevorzugt an hydrophobe oder mizellare Oberflächen adsorbieren. Weiter kann konzentriertes, gelöstes Gas zu Kavitation führen.

Laut [51] liegen die Ursachen für Belagsbildung in Papiermaschinen gemäß der DLVO-Theorie in elektrischen Ladungen. Eine oszillierende Nettoladung im wässrigen Medium führt dort zu Belag. Der Mechanismus ist nicht genau bekannt. Des Weiteren werden Lewis-Säure-Base-Reaktionen, sterische und hydrophobe Interaktionen und Viskoelastizität als Ursachen für Fouling gesehen. In Papiermaschinen ist auch die Art der Ablagerungen (Partikel, Fasern, Agglomerate) von Bedeutung. Der Mechanismus wird in drei Stufen geteilt: 1) Transport von Substanzen an die Oberfläche 2) Adhäsion 3) Ansammlung weiterer Ablagerungen auf der gebildeten Belagsschicht.

Nach [56] ist die kolloidale Belagsbildung bei Ultrafiltrationsmembranen reversibel, wenn nach der DLVO-Theorie stabile Dispersionen eingesetzt werden und irreversibel, wenn die Dispersionen nicht stabil sind. Bei ersterem Fall rührt die Verringerung der Flussrate bei der Filtration auf eine Konzentrationspolarisation her. In [57] wird näher auf die Konzentrationspolarisation eingegangen. Für die Konzentrationspolarisation bei der Ultrafiltration von Wasser wird die Anreicherung gelöster Ionen verantwortlich gemacht.

In [58] wurde ebenfalls das kolloidale Fouling an Membranen betrachtet. Die Belagsbildung wird in drei Kategorien geteilt:

- Interner Belag (in porösen Strukturen)
- Belag auf Grenzflächen (Monolayer)
- Belag auf Oberflächen (Multilayer)

Es werden kritische Belagsbildungsbedingungen (*CFC, critical fouling conditions*) definiert, bei denen es zu Belagsbildung auf Oberflächen kommt. Unterhalb dieser ist die Belagsbildung an der Grenzschicht reversibel, oberhalb der CFC ist die Belagsbildung auf der Oberfläche irreversibel. Die Art des Belages wird in Abhängigkeit von der Kolloidstabilität und der Konzentration als Phasendiagramm betrachtet [58].

#### Belagsbildung zum Beispiel bei Filtration oder auf Membranen zur reversen Osmose:

In [33] ist die Belagsbildung auf Nanofiltrationsmembranen zur Wasseraufbereitung beschrieben. Die Belagsbildung wird auf die Adhäsion von organischer (NOM, natural organic matter) und anorganischer Materie in den Poren der Membran zurückgeführt. Abbildung 35 zeigt zwei Arten der Nukleation aus übersättigter Lösung, wobei die homogene Nukleation durch hohe Strömungsgeschwindigkeiten und hohem Druck gefördert wird und die heterogene Nukleation zum Beispiel durch Konzentrationspolarisation.

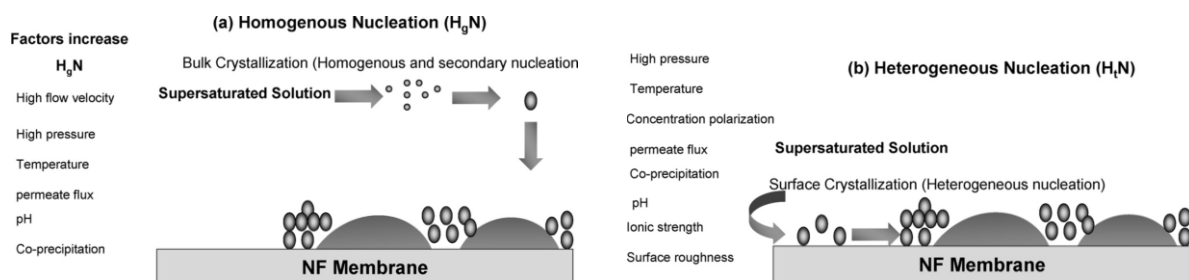


Abbildung 35: Schematischer Aufbau zweier Mechanismen der Belagsbildung. (a) Homogene Nukleation in übersättigter Lösung und anschließendem Transport zur Membran oder (b) direkte Oberflächenkristallisation aus übersättigter Lösung (heterogene Nukleation). [33]

Weiter werden in [33] zahlreiche Einflüsse auf die Art der Beläge erwähnt und mögliche Strategien zur Verringerung genannt. Als Beispiel sei der in Abbildung 36 gezeigte Mechanismus

genannt, bei dem komplexierendes Calcium für eine dichte Belagsschicht sorgt und zugegebenes EDTA das Calcium bindet und zu einer loserer Belagsschicht führt.

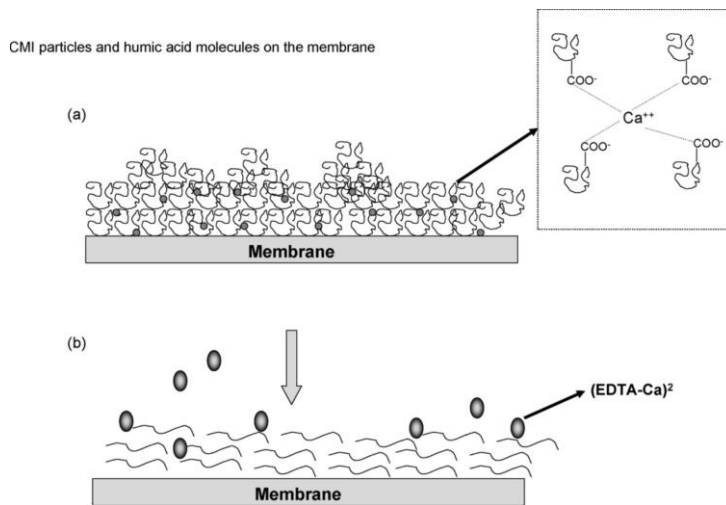


Abbildung 36: Schematische Darstellung von Belagsschichten. (a) Dichter Belag durch komplexierendes Calcium. (b) Schicht mit loserer Struktur, wenn EDTA das Calcium bindet. [33]

Mit der Belagsbildung und der Reinigung von Membranen zur reversen Osmose beschäftigt sich [35]. Dort wurde die Belagsbildung in Anwesenheit von Alginat als co-belagsbildende Substanz untersucht, die intermolekulare Interaktionen bestimmt und eine in Abbildung 37 gezeigte Struktur für eine Belagsschicht vorgeschlagen, die aus unterschiedlichen Verhältnissen aus Alginat und anderen belagsbildenden Substanzen besteht.

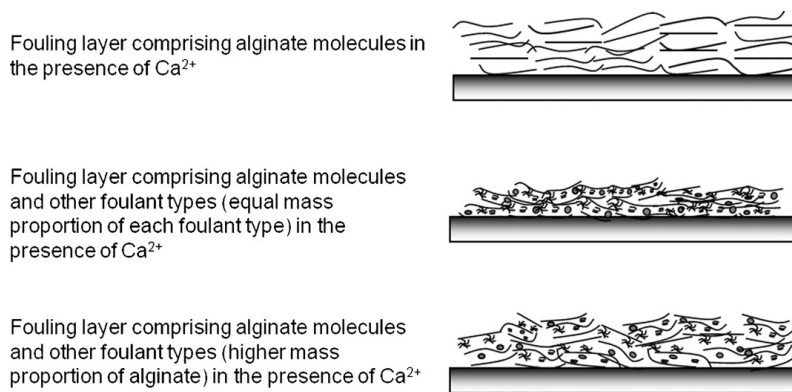


Abbildung 37: Vorgeschlagene Struktur der Belagsschicht auf einer Membran, die aus Alginat und anderen Belagsbildenden Substanzen in unterschiedlichen Verhältnissen besteht. [35]

Nach Untersuchung zu den frühen Phasen der Belagsbildung bei der Ultrafiltration von Koagulaten wurde in [59] ein zweistufiger Mechanismus vorgeschlagen. Der Hauptgrund ist die Blockade der Poren und die Bildung eines Filterkuchens. Die Flussrate nahm innerhalb der ersten Filtrationszyklen schnell ab, gefolgt von einer Phase der langsameren Abnahme der Flussrate. In [60] wird beschrieben, dass für die beginnende Belagsbildung die Interaktionen zwischen Membran und belagsbildenden Substanzen verantwortlich sind.

Anorganische Belagsbildung zum Beispiel auf Wärmetauschern:

Die Belagsbildung auf Wärmetauschern ist vielfältig, da sie in verschiedensten industriellen Bereichen vorkommt. In [61] und [62] wird anorganische Belagsbildung durch Kristallisation beschrieben. In [61] wurde (1997) für die Kristallisation ein Modell vorgeschlagen, das dem in Abbildung 35 (Seite 51) dargestellten Modell (2007) für die Belagsbildung ähnelt.

Der Mechanismus der Ablagerung von Hämatitpartikeln auf Aluminiumdichtungen in Pumpen für Kühlwasser ist in [63] beschrieben. Die gemessenen Adhäsionsraten entsprachen gut den Vorhersagen der DLVO-Theorie.

### 6.3 Quantifizierung und Analyse von Belägen oder Belagsbildung

Zur Aufklärung der Ursachen der Belagsbildung sind geeignete Methoden zur Quantifizierung und Analyse der Beläge notwendig. Hierzu gibt es verschiedene Ansätze, um die Menge an Belagsbildung unter unterschiedlichen Bedingungen in frühen Stadien zu untersuchen. Darunter ist die online-Bestimmung der Belagsbildung, mit der im laufenden Prozess die Menge an Belag bestimmt wird, um zum Beispiel Reinigungszyklen genau dann durchzuführen, wenn sie nötig sind.

Experimentelle Aufbauten:

Zur Belagsbildung bei der Verarbeitung von Molkereiprodukten ist in [1] eine Methode vorgestellt, bei dem Prüfoberflächen in einer Protein / Mineralstofflösung gerührt wurden. Die Proben konnten danach mit REM und EDX untersucht werden.

Die Messung der Fluidodynamik (fluid dynamic gauging, FDG) ist eine geeignete Methode zur Messung der Dicke und Stärke einer Belagsschicht. In [64] wurde die Methode für die in situ Bestimmung des Belags bei einer Bandbreite an Strömungsverhältnissen bis zum turbulenten Bereich angewendet und auf den Aufbau detaillierter eingegangen.

Die Belagsbildung von Proteinen auf Membranen wurde in [65] in situ mittels Multiphotonenmikroskopie dreidimensional untersucht, sodass ein dreidimensionales Bild der Belagsschicht angefertigt werden konnte. Es konnten die Oberfläche und die Poren der Membran untersucht werden und Albuminproteine sichtbar gemacht werden.

Dagegen wurde in [66] Kleinwinkel-Röntgenstreuung dazu verwendet, um Konzentrationsprofile von Belägen bei der Filtration von Caseinmizellen zu messen. Ebenso wurde Kleinwinkel-Röntgenstreuung in [47] verwendet, um Einflüsse auf die Aggregation der Asphaltfraktion in Petroleum zu untersuchen, die einen Belag erzeugen können. Zur Belagsbildung auf keramischen Membranen bei der Filtration von Proteinen ist in [67] ein Aufbau gezeigt,

bei dem die Belagsbildung in situ mittels Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) untersucht werden konnte.

Bei der Raffination von biologischen Produkten kann die Erhöhung der Konzentration zum Beispiel von Hydrolisaten die Herstellungskosten senken. Dabei tritt Belagsbildung auf. In [68] wurde die Belagsbildung bei der Raffination einer Lignocellulose Biomasse mit einer mit einer ringspaltförmigen Sonde (siehe [68]) gemessen. Mit dem Aufbau wurde der Einfluss der Temperatur und des Feststoffgehaltes untersucht. Der innere Teil des Ringspalts wurde entnommen und der gebildete Belag mittels Fotografie, REM und EDX untersucht.

Eine weitere Methode, die sich auch zur Online-Messung eignet, ist in [69] und von der selben Arbeitsgruppe mit weiterer Anwendung in [28] beschrieben. Der Aufbau ist in Abbildung 38 gezeigt. An einem Heizelement wurde die Bildung von Belag provoziert und der thermische Widerstand der Belagsschicht gemessen. Die Zeitabhängigkeit der Belagsbildung konnte gemessen werden.

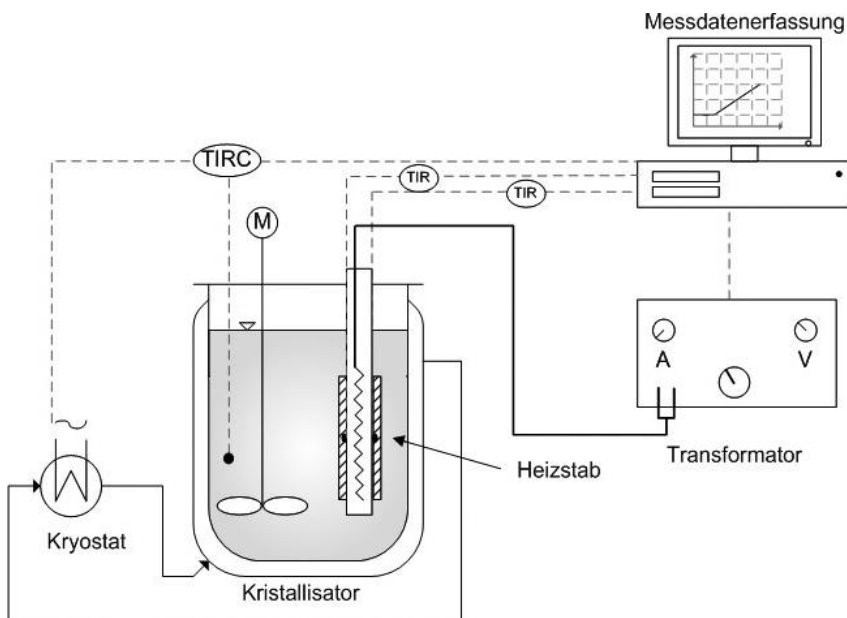


Abbildung 38: Schematische Darstellung eines Aufbaus für Experimente zur Belagsbildung. [28]

In [70] wurde eine Analyse von Belagsbildung von Rohöl im Maßstab von 1 L durchgeführt. Für den Aufbau wurden auch Strömungs- und Wärmetransportberechnungen durchgeführt und Schichtdickenanalysen vorgenommen. Mit demselben Aufbau wurden die Schichtdicken sowie die Zusammensetzung zum Beispiel mit energiedisperser Röntgenspektroskopie (EDX/EDS) untersucht [71]. Ein ähnlicher Aufbau findet sich in [72].

Auf Membranen zur Filtration können sich Beläge absetzen. In [73] ist beschrieben, dass sie gelartig oder kuchenartig sein können. Beide Fälle unterscheiden sich anhand ihres Konzentrationsprofils. Mittels holographischer Interferometrie wurde die Grenzschicht bei Ultrafiltrationsmembranen sichtbar gemacht und Konzentrationsprofile im Bereich von 0 bis 300  $\mu\text{m}$  Abstand von der Membran bestimmt.

Die direkte Messung der Adhäsion mittels einer Quarzkristallmikrowaage (QCM) ist in [74] beschrieben. Mittels Mikrowaage wurden die Adhäsionskräfte einer einzelnen Kieselalgenzelle zu bestimmten Oberflächen gemessen. Durch Verwendung von hydrophoben und hydrophilen Oberflächen konnte die Adhäsion der Zellen zu den Oberflächen aufgeklärt werden.

Ein Forschungsgebiet ist die Beobachtung der frühen Stadien der Belagsbildung. Mittels Rasterkraftmikroskopie lassen sich anziehende und abstoßende Kräfte auf atomarer Ebene messen. Eine Ursache der Belagsbildung sind anziehende Kräfte zwischen Belag und Oberflächen oder zum Beispiel zwischen Emulsionstropfen, die Koagulate bilden. In [75] wurde AFM dazu eingesetzt ohne Probenaufarbeitung die Zellmorphologie, Ausrichtungen und Ansammlungen von Bakterien zu messen. In [76] wurde zur Untersuchung von mariner Biobelagsbildung eine modifizierter AFM Spitze eingesetzt und die Stärke einer Bindung zwischen der Spitze und einer chemisch modifizierten Oberfläche untersucht, indem die Abreißkräfte gemessen wurden (Abbildung 39). Eine Oberfläche, die gegenüber einer chemisch modifizierten Oberfläche geringe Abreißkräfte hatte, zeigte in Studien keine Belagsbildung gegenüber Kleinkrebsen. In [57] wurde bei Arbeiten zur Verbesserung der Belagsresistenz von Membranen auch AFM zur Analytik eingesetzt.

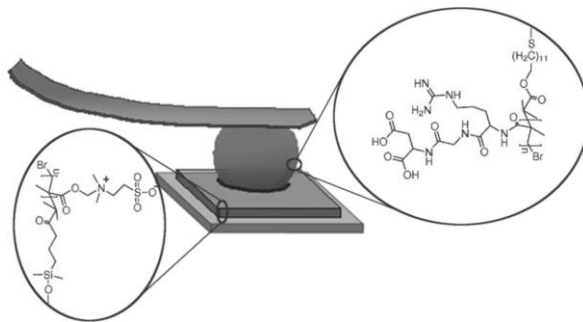


Abbildung 39: Messung von Abreißkräften zwischen einer chemisch modifizierten AFM Spitze und einer chemisch modifizierten Oberfläche [76].

In [77] wird die kolloidale Belagsbildung bei der Mikrofiltration durch konfokale Laserspektroskopie beobachtet. Dabei wurde auch der Weg, den die Partikel nehmen aufgezeichnet und die Flussgeschwindigkeiten bestimmt. Die Partikel hatten eine Größe im Bereich von 1  $\mu\text{m}$ .

#### Indirekte Methoden:

Ein gänzlich anderer Ansatz zur Verfolgung der Belagsbildung kann der Wärmefluss durch eine Behälterwand sein. Hierfür müssen lediglich Temperaturdifferenzen gemessen werden, die vergleichsweise leicht und günstig zugänglich sind. Unterschiedliche Gesetzmäßigkeiten

für das Wachstum eines Belages können durch die Wärmeleitung unterschieden werden [78] [79]. Sie basiert auf den Wärmefluss  $Q$  (Gleichung (15)).

$$Q = h_{innen} \cdot A \cdot (T_{Oberfläche} - T_{Bulk}) \quad (15)$$

Dabei ist  $h$  der Wärmeleitkoeffizient,  $A$  die Oberfläche und  $T$  die jeweiligen Temperaturen. Die Dicke des Belags beeinflusst den Wärmeleitkoeffizienten und kann dadurch aus dem gemessenen Koeffizienten berechnet werden.

In [80] ist beschrieben, dass Fouling in Wärmetauschern bei der Rohölraffination online überwacht wurde, indem das System simuliert und die berechneten Wärmeleitkoeffizienten mit den gemessenen verglichen wurden. Der Vergleich der Berechnung und der Messung kann auf Probleme im Prozess hinweisen. Der Wärmeübergang an Wärmetauschern und das Fouling wird in [50] am Beispiel von Milcherwärmung betrachtet. Milch als Modell könnte die Möglichkeit bieten Versuchsaufbauten zu evaluieren, da Milch unter Wärme keine Polymerisation eingeht.

Durch Fouling kommt es zu einer Verengung z.B. in Rohrleitungen mit dem Innendurchmesser  $d$  um die Dicke der Foulingschicht  $\delta$ . Dies erhöht den Druckverlust über das Bauteil. Gleichung 16 zeigt eine dimensionslose Zahl für das Druckverhältnis [78].

$$\frac{\Delta P_{bedeckt}}{\Delta P_{sauber}} = \left(1 - \frac{2\delta}{d}\right)^{-5} \quad (16)$$

Neben der Messung der Wärmeleitfähigkeit existieren weitere, aufwendigere Methoden zur Schichtdickenmessung, die auch zur Analyse von Belagsbildung eingesetzt werden können. In [57] und [81] wurde die Dicke der Foulingschicht auf einer Filtrationsmembran durch ATDR/UTDR (acoustic time-domain reflectometry/ultrasonic time-domain reflectometry) bestimmt, indem der Zeitunterschied für die Reflexion einer Schallwelle auf der Belagschicht und unter der Belagsschicht (Reaktorwand) gemessen wurde. Die Foulingschicht war in dem Beispiel nicht unter Rasterelektronenmikroskopie sichtbar. Dieselbe Methode wird zur Beobachtung der Schuppenbildung anorganischer Salze auf Membranen im Übersichtsartikel [82] beschrieben.

Eine andere Methode ist die Messung der elektrischen Impedanz (electrical impedance spectroscopy, EIS). Eine Wechselspannung bekannter Frequenz wird zum Beispiel an eine Membran angelegt und der Widerstand gegenüber dem Wechselstrom (Impedanz) gemessen. In [81] insbesondere [83] ist die Anwendung der Methode an einer Filtrationsmembran beschrieben.

Die oben genannten Methoden sind vor allem dann gut geeignet, wenn bestimmte optische Methoden nicht möglich sind, weil es sich bei dem Medium zum Beispiel um eine undurchsichtige Emulsion handelt. In [81] sind verschiedene Methoden beschrieben eine bei Filtrati-



onmembranen auftretende Belagsbildung *in situ* zu messen. Es kann NMR und MRI verwendet werden, mit denen eine Auflösung von bis zu 10  $\mu\text{m}$  erreicht werden kann. In dem Übersichtsartikel in [34] sind einige Methoden zur *in situ* Beobachtung der Belagsbildung auf Filtrationsmethoden zusammengefasst.

### Spektroskopische Methoden:

In [84] wurde mittels NIR die Adsorption der Asphaltfraktion von Petroleum auf Steinsand gemessen. In [85] wurde durch ATR-FTIR die Oberfläche der Membran zur reversen Osmose untersucht und es konnte Belagsbildung nachgewiesen werden. Mittels ATR-IR kann die Biobelagsbildung von mikrobiellen Systemen schnell und vor allem zerstörungsfrei untersucht werden, wie [86] beschreibt. Es wurde die Belagsbildung direkt auf dem ATR-Kristall beobachtet. Der ATR-Kristall wurde mit verschiedenen Substanzen beschichtet und die verschiedenen Grenzflächenvorgänge untersucht.

Die Anregungs-Emissions-Fluoreszenzspektroskopie (EES) ist eine optische 2D-Methode bei der gesamte Emissionsspektren gegen Anregungswellenlängen aufgetragen werden. In [87] wurde die Methode angewendet, um die Ströme von Flüsse zu verfolgen. Der Fokus der Methode liegt nicht auf einzelnen Verbindungen, sondern auf dem 2D-Bild, das als Fingerabdruck zum Beispiel für eine verunreinigte Wasserprobe dient. Die Herkunft und die Vermischung verschiedener Wasserproben konnte nach Ultrafiltration nachvollzogen werden. Eine

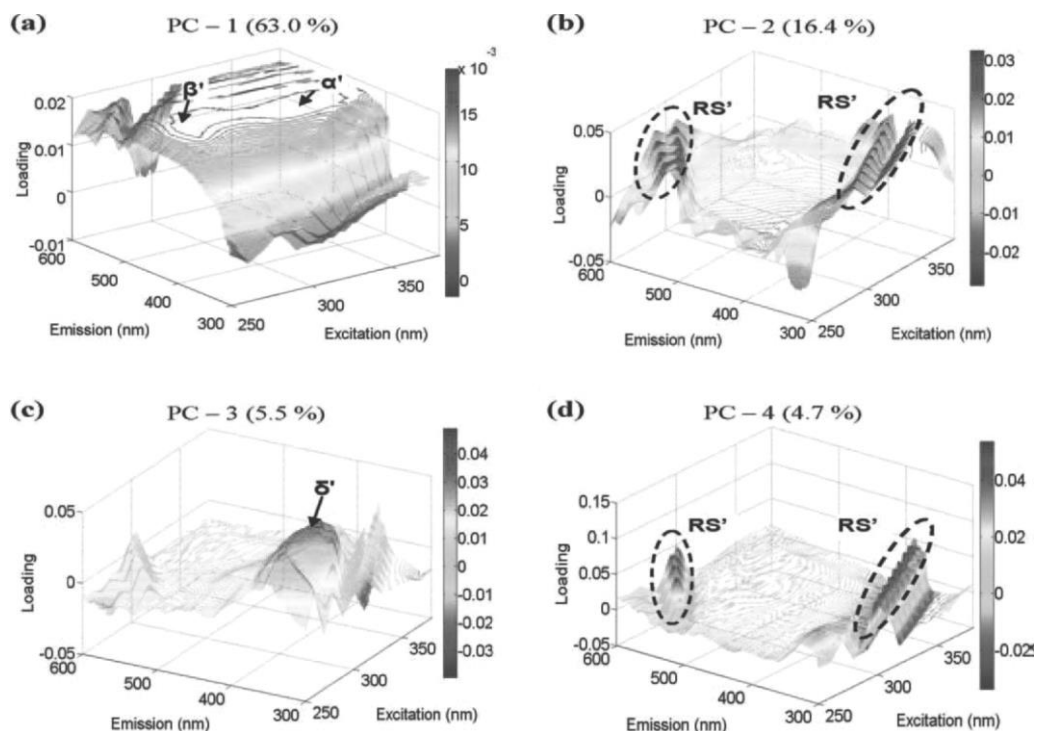


Abbildung 40: Beispielergebnis einer PCA von 2D-EES-Spektren aus dem Beispiel in [88].

Weiterentwicklung ist in [88] gezeigt. Es wurde die Belagsbildung auf Membranen zur Ultrafiltration zu Trinkwasser vorhergesagt. Die 2D-Spektren wurden mittels multivariater Datenanalyse ausgewertet. Mit einer Hauptkomponentenanalyse (PCA) wurde statt einzelne Verbindungen verschiedene Verbindungsklassen quantifiziert.

### Untersuchung der Beläge:

Bei der Untersuchung der Membran in der Wasserentsalzung durch reverse Osmose wurden verschiedenste Analysemethoden zur Analyse des Belages angewandt: 1) Bestimmung der Massenablagerung durch Gravimetrie. 2) Anorganischer Anteil nach Verbrennung bei 550 °C. 3) Elementaranalyse. 4) Grad der Mineralisierung durch ICP-MS 5) Organischer Anteil durch GC-MS nach Flash-Pyrolyse und weitere Methoden [85]. Im Übersichtsartikel [41] werden für die Analyse der Beläge auf Wärmetauschern neben Röntgenstreuung und Röntgenspektroskopie weitere Verfahren, wie CHN-Analyse, thermogravimetrische Analysen, Löslichkeitsversuche, FTIR und ICP, erwähnt. Die Struktur und die Stoffverteilung in Belägen auf Filtrationsmembranen wurde mit Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) gemessen [81]

### Weitere Methoden:

Weiter gibt es noch einige individuelle Methoden, für die hier nur Beispiele genannt werden. In [89] wurde Korrosion in Kernkraftwerken besprochen, die aufgrund der Umgebung (Neutronenstrahlung) chemische Besonderheiten aufweist. Mögliche Ansätze für die Messung der Belagsbildung aus dem Bereich der Korrosionsüberwachung sind: Ultraschalluntersuchung der Reaktorwand (Sonographie) und elektromagnetische Induktion (Eddy-current examination). Bei der in [90] besprochenen Nebenreaktion der Reaktorwand und einhergehender Korrosion tritt Wasserstoff als Nebenprodukt der Oxidation von Eisen zu einem Eisenoxid auf. Das Auftreten von Korrosion kann online durch H<sub>2</sub>-Sensoren gemessen werden.

## **6.4 Ansätze zur Vermeidung der Belagsbildung**

Die Vermeidung von Belag ist industriell von großem Interesse. Dadurch werden Sicherheitsrisiken gemindert sowie Personal- und Reinigungskosten gesenkt. Aufgrund der Vielfalt an Verfahren und Prozessführungen kommt es oft zu individuellen Problemen, die individuell gelöst werden. Darüber hinaus finden sich nur wenige allgemeine Ansätze. Inhalt dieses Kapitels sind Beispiele für allgemeine Ansätze und eine kleine Auswahl an speziellen Lösungen. Die Ansätze beinhalten Beschichtungen, Reaktorbauweisen und Additiven. Ziel dieses Kapitels ist es, einen Einblick in die vielfachen Methoden zur Vermeidung von Belag zu geben.

(Super-)Hydrophobierung und Hydrophilierung von Oberflächen oder Polymerbeschichtung:

Die Oberflächenenergie kann, wie zum Beispiel in dieser Arbeit gezeigt, einen großen Einfluss auf die Belagsbildung haben. Sowohl die Hydrophobierung als auch die Hydrophilierung werden als Strategien zur Verminderung der Belagsbildung eingesetzt. Eine Übersicht findet sich in [1].

In der Literatur ist die Silanisierung von Glas als Oberflächenmodifikation vielfach beschrieben [91] [92] [93] [30], wobei sich [94] auch mit der Haltbarkeit und Wiederherstellung solcher Beschichtungen befasst. Eine in [95] beschriebene auf Sulfobetainen und Carboxybetainen basierende zwitterionische Polymerbeschichtung für Glas kann der Adsorption von Proteinen und Adhäsion von Säugetierzellen sehr gut widerstehen.

In [96] wird die Synthese von hydrophoben Oberflächen durch selbstanordnende Monoschichten (self-assembled monolayer, SAM) und anschließender Polymerpfropfung gezeigt. Die Polymere waren PEGMA, Polyacrylate und das in dieser Arbeit verwendete PVP mit zum Beispiel Glas, Aluminium, Silizium oder Edelstahl als Substrat. Das Patent [97] beschreibt unter anderem eine Beschichtung aus stark hydrophilen Polydopamin, die die Bildung von Biofilmen verkleinern oder verhindern kann.

Auch in [31] ist eine Methode gezeigt, bei der mit hyperververzweigtem Polyglycol eine belagsabweisende Wirkung erzielt wurde. Besonders ist dabei, dass wie in [96] Silizium, rostfreier Stahl (V2A) und Aluminium beschichtet werden konnte.

In Quelle [17] ist ein Ansatz beschrieben, der die Vorbeugung von Biobelagsbildung aus Sicht der Benetzbarkeit mit Wasser betrachtet und versucht, die mit Wasser benetzte Oberfläche zu minimieren. Die Oberflächenstruktur wird so designt, dass im Wasser lebende Organismen nur eine geringe Oberfläche vorfinden, an der sie anhaften können.

Ein anderer Weg ist die Beschichtung mit Polymeren, bei denen die belagsabweisende Wirkung auf sterischer oder ionischer Wirkung beruht. Patent [98] beschreibt die Synthese und Wirkung einer lang haltenden, auf Polymeren basierenden Beschichtung. Außerdem geht das Patent auf allgemeine Strategien für Polymerbeschichtungen ein. In [99] wurde eine Schutzschicht aus einem Polymer patentiert, das durch Quervernetzung unlöslich gemacht wurde.

In [51] werden in Papierherstellungsmaschinen Polyurethane, Polyamide, Chrom und Aluminiumoxide als Beschichtungen eingesetzt, um die Adhäsion von Ablagerungen zu vermindern. Die schwächere Adhäsion bewirkt, dass Anhaftungen durch hydrodynamische Kräfte abgetragen werden können. Je nach belagsbildendem Medium können sowohl hydrophile, als auch hydrophobe Oberflächen zielführend sein.

Aufgrund der guten Benetzbarkeit mit Wasser werden für die Konstruktion von Mikrofluidik-elementen Materialien wie Glas verwendet. Patent [100] beschreibt die Hydrophilierung von Innenwänden von Mikrofluidikelementen, die den Reaktionsbedingungen widerstehen.

Veränderung der Reaktorbauweise oder Reaktionsführung:

In Patent [101] ist beschrieben, wie bei der Olefinsynthese mit Umlenkblechen Strömungsverhältnisse an der Reaktorwand geschaffen wurden, die eine Ansammlung von Polymer verringern.

Oft findet Belagsbildung an Phasengrenzen statt. Patent [102] beschreibt, dass Belagsbildung reduziert wird, wenn im Reaktor keine Gasphase vorhanden ist. Sie berufen sich auf [55], dass wie oben beschrieben eine Schlüsselrolle von gelösten Gasen und Gashydraten auf die Stabilität von Emulsionen beschreibt.

Eine Besonderheit der Reaktionsführung bei der Emulsionscopolymerisation von Vinylacetat und Butylacrylat im Rohrreaktor ist in [103] gezeigt. Hier wird durch einen pulsierten Fluss der Reaktionsmischung genug Turbulenz erzeugt, um Belagsbildung (und Verstopfung) zu verhindern. Die Pulsation wurde durch einen gesonderten Pulsator am Ende des Rohrreaktors erzeugt und nicht durch die Pumpen selbst. Dadurch entstand turbulentes Verhalten, das allein durch die Fördergeschwindigkeit nicht zustande käme.

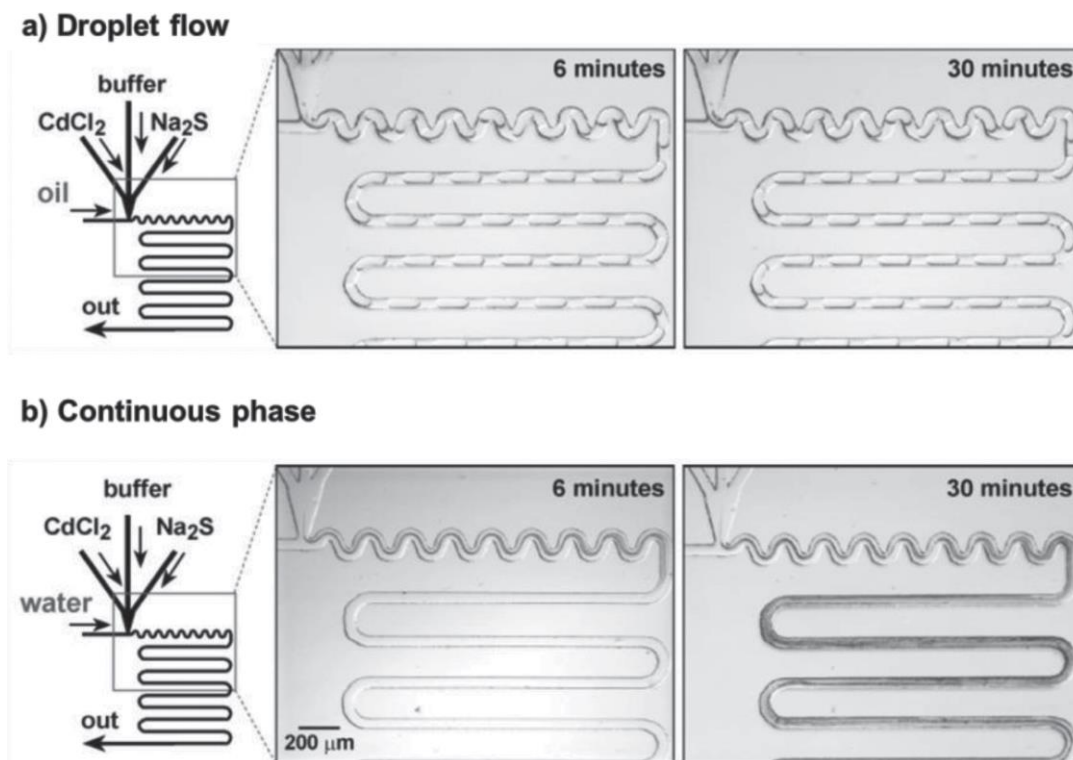


Abbildung 41: Unterschied zwischen segmentierter und nicht segmentierter Synthese von Nanopartikeln mit Blick auf die Belagsbildung [104]. Die segmentierte Fahrweise verhinderte die Belagsbildung.

Ein anderer Ansatz wurde bei der Synthese von Nanopartikeln im Mikroreaktor verfolgt. In [104] ist eine Methode zur segmentierten kontinuierlichen Synthese gezeigt, die im Gegensatz zur nicht segmentierten Fahrweise kaum Belagsbildung aufwies, wie Abbildung 41 zeigt.

Bei der Synthese oder Destillation von Monomeren kann Belagsbildung durch Polymer auftreten, selbst wenn Inhibitoren zugesetzt wurden. Das Patent [105] beschreibt Fortschritte bei der Vermeidung der Situation. Das Patent beschreibt wie mono- oder polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (zum Beispiel Naphthaline) zum Lösen oder zum Spülen des Belags genutzt werden können. Besonders daran ist, dass dabei die Verarbeitung des Monomers nicht gestört wird.

#### Andere Methoden:

Korrosion kann als Belagsbildung definiert werden. In [106] wurden Korrosionsinhibitoren verwendet, um Beläge zu entfernen und Korrosion zu verhindern. In [107] wird Korrosion in Wasser und Abwasserrohren durch Beschichtungen unterbunden. Es wurde darauf hingewiesen, dass nicht nur die Wahl der Beschichtung, sondern auch ihre Auftragung und Vorbereitung der Oberfläche wichtige Elemente bei der Vermeidung von Belagsbildung sind.

In [108] ist eine Methode beschrieben, bei der dem Reaktionsmedium inerte Partikel beigegeben werden, um Belagsbildung zu unterbinden. Die Partikel können Ruß, Silica-partikel, Tonerden und ähnliche Materialien mit Partikelgrößen von 100 nm bis 10 µm sein.

In Primärkühlwasserkreisläufen von Atomkraftwerken ist Korrosion ein besonderes Problem. Als Materialien werden rostfreie Stähle oder Legierungen mit Zirkonium verwendet. Eine Besonderheit ist die Gefahr von Radiolyse durch radioaktive Strahlung. Das Problem wird mit hoher Reinheit des Kühlwassers und durch Zugabe von Wasserstoffgas vermindert [109].

Bei maritimer Belagsbildung wurden lange Zeit Teer, Wachse, Schwermetalle oder giftige Beschichtungen eingesetzt, um die Belagsbildung durch Kolonisierung von Meeresorganismen zu verhindern. In [2] ist eine nicht-toxische Alternative gegen Biobelagsbildung gezeigt, die auf hybride Silikone basiert.

Bei Dampferzeugern werden Polymere zugesetzt, die die Schuppenbildung verhindern sollen. In [90] ist ein Mechanismus beschrieben, der zum Beispiel Calcium- oder Eisen-Ionen in Lösung bringt.

In [110] ist beschrieben wie anorganische/organische amphiphile sternförmige Copolymere als Beschichtung die Resistenz von Filtrationsmembranen gegenüber Biobelagsbildung und Öltröpfchen steigern. Bei der Ultrafiltration von stabilen Öl/Wasser-Emulsionen wurde in [111] beschrieben, dass die Anwendung von Ultraschall die Membran vor Belagsbildung durch Öl schützt und die Membranen reinigt. Durch starke Adhäsionskräfte war das Rückwaschen alleine nicht ausreichend, um die Verunreinigungen zu lösen.

### Reinigung:

Die Ansätze zur Reinigung von Reaktoren von Belägen beschränken sich im Wesentlichen auf Automatisierung oder der Verwendung von Lösemitteln. Informationen über Reinigungsroboter, die auch an bestimmte Reaktoren angepasst sind, beschränken sich weitestgehend auf Werbematerialien. Für viele Prozesse sind ganz individuelle Lösungen patentiert. Patent [112] beschreibt als Alternative zur Reinigung mit einem Hochdruckwasserstrahl einen Prozess, bei dem der Reaktor unter Reflux mit NMP (*N*-Methyl-2-pyrrolidon) bei vermindertem Druck gereinigt wird. Der Prozess soll Zeit einsparen und im Gegensatz zur Hochdruckreinigung weniger gefährlich sein. Patent [113] beschreibt Lösemittelgemische wie Petroleum oder Naphtha-Cumen zum Lösen von Butadien-Styrol-Filmen. Die Mischung soll fähig sein Beläge zu entfernen und die Besonderheit haben, dass sie keinen Schaum ausbildet.

Zur Belagsbildung auf Membranen zur Ultra- und Nanofiltration sind viele Veröffentlichungen gemacht. Als Beispiel sei [114] genannt. Neben vielen Methoden, um die Resistenz von Membranen zu erhöhen, ist in [115] eine Methode beschrieben, die auf Opferbeschichtungen setzt. Die Reinigung wird erleichtert, weil die Beschichtung erneuert werden kann und die Membranresistenz fast gleich zu der ursprünglichen Membran ist

Eine trickreiche Methode zur Reinigung durch die Reaktionsmischung selber ist in [116] patentiert. In einer Rührkesselkaskade waren die Kessel am Ende der Kaskade stark mit Polymerbelag verunreinigt, die am Anfang der Kaskade nicht. Für die Reinigung wurden die letzten Kessel der Kaskade so geschaltet, dass sie zu den ersten Kesseln der Kaskade wurden und von Belag befreit wurden.

## **6.5 Anwendung und Toxikologie von Polyvinylpyrrolidon**

Die Polymerisation von *N*-Vinylpyrrolidon (NVP) wurde in den 1930ern entwickelt und 1939 patentiert [117] (veröffentlicht 1943). Ein großer Produzent von Polyvinylpyrrolidon ist die BASF, der es unter verschiedenen Handelsnamen wie Povidon®, Kollidon® oder Luvitec® für verschiedene Anwendungen vertreibt. Es ist ein ungiftiges, nicht reizendes und biokompatibles Polymer und wird vielfach in Lebensmitteln, der Medizin und Kosmetika eingesetzt. Darunter ist neben wasserlöslichem PVP auch vernetztes und damit unlösliches Polyvinylpolypyrrolidon PVPP. In [118] wurde sich 1989 anlässlich des damaligen fünfzigsten Geburtstag ausgiebig mit der Verwendung und der Toxikologie auseinandergesetzt, was teilweise Grundlage dieses Kapitels ist.

Verwendung:

Eine der ersten Verwendungen von PVP war der Einsatz als Blutexpander, um während des zweiten Weltkrieges den Einsatz von Blutplasma zu ersetzen. Der Vorteil lag darin, dass nicht auf die Blutgruppe geachtet werden musste und eine Infektion durch verunreinigtes Ersatzblut nicht möglich war.

Im pharmazeutischen Bereich wird PVP als Tablettenbinder und als Coating-Material verwendet, um zum Beispiel Abwehrreaktionen des Körpers zu verringern. Außerdem war es geeignet, eine verlässlich dauerhafte Abgabe von Medikamenten zu erreichen [119]. PVP konnte auch als Trägersubstanz für ansonsten schlecht wasserlösliche Medikamente eingesetzt werden [120] und sorgte für eine höhere Bioverfügbarkeit [118]. Ein Beispiel eines Ibuprofen-PVP-Komplexes ist in [121] diskutiert. Die komplexierenden Eigenschaften von PVP ermöglichten es auch, einen PVP-Iod-Komplex für Desinfizierungen einzusetzen. Eine neuere Anwendung von PVP ist die Verwendung als Matrix-Material für transdermale Verabreichung von Medikamenten. Gelartiges PVP kann auf einem Pflaster Wirkstoffe speichern und durch Diffusion abgeben. Anwendung findet dies zum Beispiel bei Nikotinplastern oder Pflastern zur Empfängnisverhütung. Beispiele für die Anwendung als Pflaster finden sich in [122] und [123].

Auch in der Lebensmittelindustrie wird PVP als Bindemittel zum Beispiel für Vitamin-tabletten eingesetzt. Außerhalb der EU wird es auch für die Dispersion von Lebensmittelfarbe eingesetzt. In der Zusatzstoff-Zulassungsverordnung ist in Deutschland die Verwendung von PVP (E1201) und PVPP (E1202) nur in Nahrungsergänzungsmitteln in Form von Tabletten oder Dragees zugelassen. In Deutschland gibt es keine Angaben über die maximale Tagesdosis von PVP, die WHO empfahl 1986 eine maximale Dosis maximal 50 mg/kg/d Körpergewicht [118]. In der Vergangenheit wurde PVP wegen seiner komplexierenden und bindenden Eigenschaften zur Reinigung von Bier und Wein eingesetzt und wurde inzwischen durch das wasserunlösliche PVPP ersetzt [118]. Durch die Behandlung von PVP und PVPP werden zum Beispiel unerwünschte Metallionen oder Substanzen wie Polyphenole entfernt, wodurch sich Geschmack und Haltbarkeit verbessern und unerwünschte Reaktionen während der Alterung verzögert werden. Nähere Information über die Verwendung von PVP und PVPP in Bier und Wein sind in [124] und [125] zu finden.

Im kosmetischen Bereich wird PVP als Verdicker, Gleitmittel, Binder und als Hilfsmittel für Dispersionen eingesetzt und findet sich zum Beispiel in Haarspray, Haargel, Shampoo und Zahnpasta wieder. Darüber hinaus wird es noch als Schutzkolloid, bei Detergenzien und Waschmitteln, bei Farben und Färbemittel und als Stabilisator bei wässrigen Suspensionen und Emulsionen eingesetzt. Aufgrund seiner komplexierenden Eigenschaften auch gegenüber Farbstoffen, wird es als Farbübertragungsinhibitor zum Beispiel in Color-Waschmitteln eingesetzt, um das Abfärben auf andere Kleidungsstücke zu verhindern [126]. Seine pH- und

hohe Temperaturstabilität macht es darüber hinaus für verschiedene andere industrielle Anwendungen interessant.

Neuere Anwendungen von PVP und PVPP sind Membranen, Hüllen von Nanopartikeln und Beschichtungen. Zum Beispiel war in [127] modifiziertes PVP die Grundlage für Polymerkapseln, die nur wenig Belagsbildung gegenüber einen großen Bereich von Proteinen zeigten, die im menschlichen Körper vorkommen.

### Toxikologie:

PVP wird vom Menschen zum Beispiel über Vitamintabletten aufgenommen. In [118] wird beschrieben, dass nach 30 Jahren der Anwendung keine negative Wirkung durch orale Aufnahme festzustellen war. Spuren von PVP wurden durch Bier, Wein und Essig aufgenommen, bevor es durch unlösliches vernetztes PVPP ersetzt wurde. In [124] wurde sich mit der Migration von Edukten und Nebenprodukten aus PVP und PVPP in Bier beschäftigt und sowohl Migration und Reaktion zu Addukten in Bier, als auch eine Verringerung anderer Substanzen, wie 2-Furfural entdeckt. Die Bildung dieser Substanzen durch Nebenreaktionen wurde vermieden, indem mit PVP zum Beispiel Metallionen entfernt werden.

PVP selbst ist metabolisch praktisch inert und wird nicht vom Körper abgebaut. Bei großer oraler Aufnahme durch Fütterungsstudien mit etwa 1 bis 10 % Anteil PVP an der Nahrung, wurde lediglich eine „minimale“ Absorption von PVP im Körper nachgewiesen. Bei Ratten und Katzen wurde bei weiteren Studien weder in den Zellen, im Gewebe, im Lymphsystem noch im Blut oder Urin Beweise für eine Absorption von PVP über einen breiten Bereich (K-15 bis K-90) gefunden. Bei Studien an Hunden ergaben sich Hinweise auf eine mögliche Absorption. Laut [118] müssen die Studien mit Vorsicht betrachtet werden. Bei einer Fütterungsstudie an Hasen wurden maximal 30 mg, also etwa 0,04 % (70 g insgesamt) der verabreichten Dosis, in der Leber wiedergefunden. Studien mit  $^{125}\text{I}$  markierten oder  $^{14}\text{C}$  markierten radioaktiven PVP ergaben eine Molmassenabhängigkeit der Aufnahme. Findet sich PVP im Urin, im Blut oder der Atemluft wurde es über die Darmwand aufgenommen. Bei mehreren Studien fanden sich höchstens 0,5 % oder 0,67 % der gegebenen Dosis PVP im Körper und dabei nur 0,001 % in den Organen. Hohe Dosen PVP führen zu Durchfall. [118]

An Menschen wurden nur wenige Studien durchgeführt. Eine Studie mit PVP, dass durch Chromatographie auf Molmassen von 20000 bis 50000 g/mol begrenzt wurde, zeigte eine praktisch vollständige Ausscheidung über den Kot und nur 0,03 % wurden über den Urin ausgeschieden. Die medizinische Anwendung von PVP (>25000 g/mol) durch Injektion über mehrere Jahre mit einer Gesamtmenge von bis zu 1,2 kg zeigte beim Menschen ein Vorhandensein in zum Beispiel Haut, Leber Knochen. Die Aufnahme von PVP durch die Atmung, wie es zum Beispiel bei der Anwendung von Haarspray kommen kann, zeigte Abnormitäten im Röntgenbild. Eine Untersuchung eines Lymphknotens zeigte Veränderungen, die auf PVP



zurückgeführt wurden, auch wenn Haarspray eine vielfältige Menge an Substanzen enthält. Die Abnormitäten verschwanden, nachdem kein Haarspray mehr verwendet wurde.

Theoretische Studien, die sich mit der Porengröße von Membranen im Körper befassen, legen nahe, dass PVP Moleküle über 2000 g/mol schon nicht mehr von Körper aufgenommen werden können, wobei allerdings höhermolekulares PVP in mehreren Studien im Urin nachgewiesen wurde. Die Gesamtheit der Studien zeigt, dass oral verabreichtes PVP bereits nach 24 h vollständig ausgeschieden wird und gespritztes PVP größtenteils nach 48 h. Im Allgemeinen wurden bei den Studien keine negativen Veränderungen festgestellt.

PVP ist nicht akut toxisch. Für orale Aufnahme wurden ein LD<sub>50</sub> von 100 g/kg und für intravenöse Aufnahme von 10 g/kg berichtet. Die toxische Wirkung beruht im Wesentlichen auf einer Störung des osmotischen Drucks. Darüber hinaus gibt es keine Anzeichen für anderweitige toxische Wirkungen. Andere Auswirkungen, wie Gewichtsverlust können dadurch erklärt werden, dass gewöhnliche Nahrung teilweise durch PVP ersetzt wird. In keiner Studie wurde eine erbgutverändernde Wirkung gezeigt. Die Entstehung von Tumoren wurde auf die bloße physische Anwesenheit von nicht gelöstem PVP als ein Fremdkörper zurückgeführt und nicht auf die chemische Wirkung.

#### Toxizität des Monomers *N*-Vinylpyrrolidon:

Anders als das Polymer, zeichnet sich das Monomer *N*-Vinylpyrrolidon durch seine krebserzeugende Wirkung und akuten Toxizität aus. In der Begründung zu *N*-Vinylpyrrolidon in TRGS 900 [128] wurde sich mit Toxizität und Metabolismus genauer auseinandergesetzt. Es wurde ein Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) von 10 ppb (0,05 mg/m<sup>3</sup>) angegeben unter dem mit keinerlei Effekten zu rechnen ist. Genaue Daten über Geruchsschwellen sind nicht verfügbar und hängen von der Menge an Nebenprodukten im Monomer ab [129]. Von der DFG ist es als krebserregend in der Kategorie 2 eingestuft und war im Tierversuch krebserregend. Neben [128] finden sich weitere detaillierte Informationen im „risk assessment report“ der EU [130].

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Aufbau des 1,4 L und des 28 mL Reaktors

Zur wässrigen Polymerisation von *N*-Vinylpyrrolidon im 1,4 L Maßstab wurde der in Abbildung 42 gezeigte Aufbau verwendet. Der verwendete Rührer ist ein IKA MR-D1 (mit direkter Drehmomentbestimmung). Die Betriebsdaten der Rührer wurden über eine Adlink ND-6017 und die Temperaturen mit Pt100 Fühlern über eine Adlink ND-6013 erfasst. Die Prozessaufzeichnung geschieht mittels NI LabVIEW™.

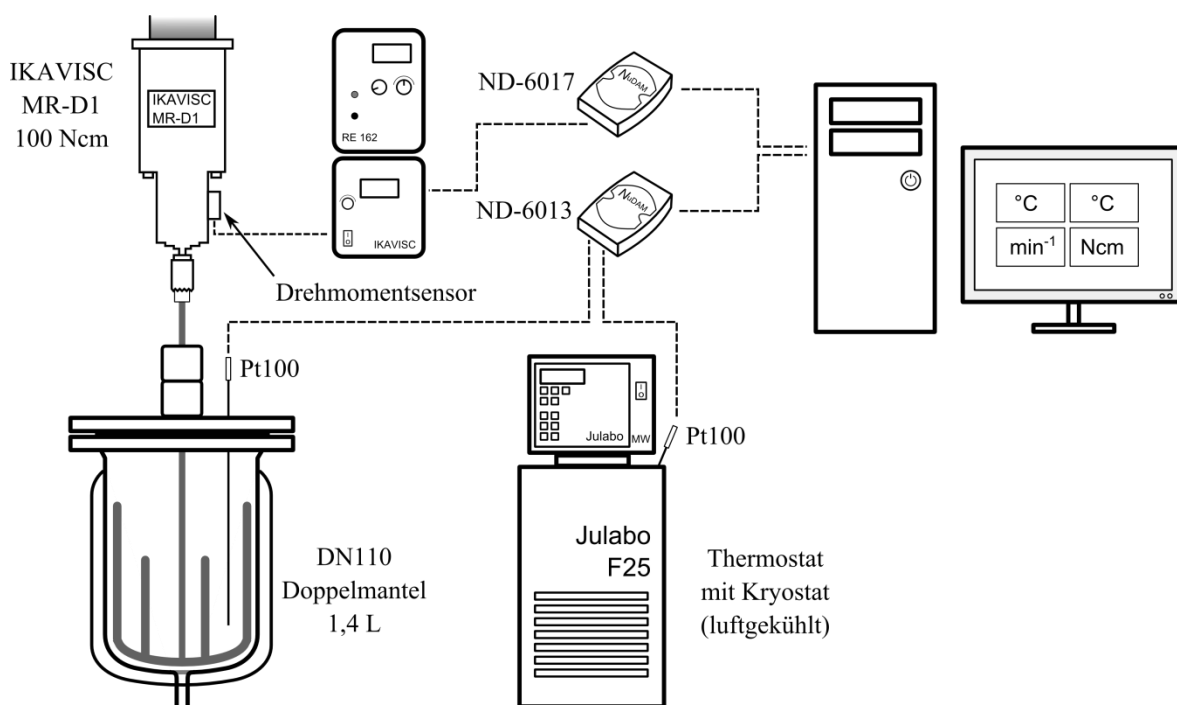


Abbildung 42: Aufbau des Reaktors zur Polymerisation von *N*-Vinylpyrrolidon im 1,4 L Maßstab.

Zur wässrigen Polymerisation von *N*-Vinylpyrrolidon im 28 mL Maßstab wurde der in Abbildung 43 verwendete Reaktor eingesetzt, der bis zu einem Druck von 100 bar zugelassen ist. Alternativ wurde ein Deckel verwendet, in dem zwei Zugänge mit Swagelok® Rohradapter angeschweißt wurden. Der für den modifizierten Deckel zulässige Gesamtdruck wurde nicht geprüft.

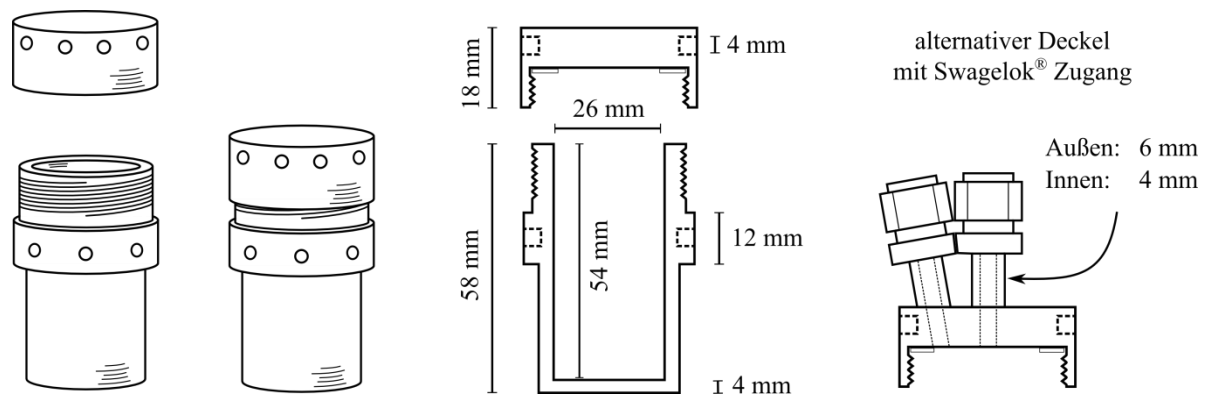


Abbildung 43: Druckfester 28 mL Reaktor (bis 100 bar) mit Schraubverschluss. Rechts: Alternativer Deckel mit zwei Swagelok® Rohradapter (Eigenbau, zulässiger Gesamtdruck nicht getestet).

## 7.2 Vorschrift zur Polymerisation von *N*-Vinylpyrrolidon in Wasser

Eine Lösung aus etwa 5 g Natriumnitrit in etwa 10 mL Wasser in einer Spritze dient als Stopperlösung bei einem kritischen Verlauf der Reaktion.

Die Reaktionsmischungen bestehen aus dem Monomer *N*-Vinylpyrrolidon (NVP), dem Lösungsmittel Wasser und dem Initiator. Im 28 mL Reaktor addieren sich NVP und Wasser zu 22 g (Füllhöhe ~ 80 %) und im 1,4 L Reaktor zu 900 g (Füllhöhe ~ 66 %). Dichteunterschiede zwischen Lösungen mit unterschiedlichem Monomergehalt (*N*-Vinylpyrrolidon:  $1,04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und die Masse des Initiators werden vernachlässigt. Der Initiator wird in einem Teil des Lösemittels gelöst zur Reaktionsmasse gegeben. Tabelle 3 und Tabelle 4 zeigen typische Rezepturen für den 28 mL und 1,4 L Reaktor.

Tabelle 3: Typische Rezepturen für die Polymerisation von *N*-Vinylpyrrolidon in Wasser im 28 mL Reaktor.

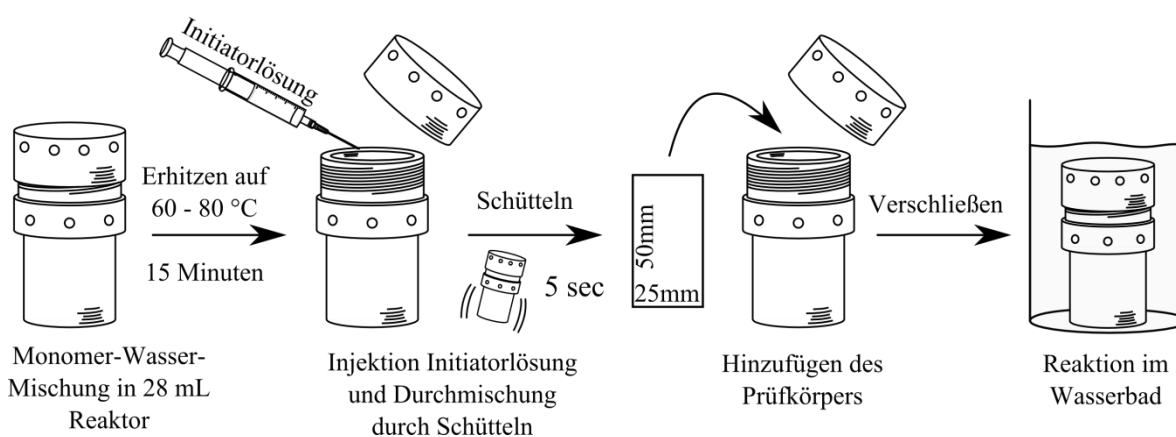
28 mL Reaktor	20 % Massenanteil <i>N</i> -Vinylpyrrolidon	4,4 g	<i>N</i> -Vinylpyrrolidon
	0,2 % Molanteil VA-044 bezogen auf Monomer	17,6 g	Wasser
		25,6 mg	VA-044
	15 % Massenanteil <i>N</i> -Vinylpyrrolidon	3,3 g	<i>N</i> -Vinylpyrrolidon
	0,1 % Molanteil VA-044 bezogen auf Monomer	18,7 g	Wasser
		9,6 mg	VA-044

Tabelle 4: Typische Rezepturen für die Polymerisation von *N*-Vinylpyrrolidon in Wasser im 1,4 L Reaktor.

1,4 L Reaktor	20 % Massenanteil <i>N</i> -Vinylpyrrolidon	180 g	<i>N</i> -Vinylpyrrolidon
	0,2 % Molanteil VA-044 bezogen auf Monomer	720 g	Wasser
		1047 mg	VA-044
	15 % Massenanteil <i>N</i> -Vinylpyrrolidon	135 g	<i>N</i> -Vinylpyrrolidon
	0,1 % Molanteil VA-044 bezogen auf Monomer	765 g	Wasser
		392,7 mg	VA-044

Polymerisation im 28 mL Reaktor:

In den 28 mL Reaktor (Abbildung 43) wird eine Mischung aus destilliertem Wasser und *N*-Vinylpyrrolidon gegeben, der Reaktor verschlossen und in ein Bad mit der gewünschten Reaktionstemperatur eingetaucht. Entweder wird mindestens 15 Minuten gewartet, bis die Temperatur im Inneren des Reaktors der Reaktionstemperatur entspricht oder die Temperatur wird über einen Zugang im Deckel gemessen. Wenn die Reaktion unter Ausschluss von Sauerstoff erfolgen soll, wird entweder entgastes Wasser eingesetzt oder über einen Zugang im Deckel für 15 Minuten mit einer Kanüle Argon oder Stickstoff durch die Mischung geleitet. Die Reaktion wird gestartet, indem eine wässrige Lösung aus Initiator VA-044 mit einer Spritze zudosiert wird. Dazu wird der Reaktor entweder geöffnet oder der Deckel mit Zugang verwendet. Die Durchmischung erfolgt durch Schütteln des Reaktors.

Abbildung 44: Zusammenfassung der Durchführung der Lösungspolymerisation von *N*-Vinylpyrrolidon in Wasser in einem 28 mL Reaktor.

Wenn die Belagsbildung auf einem Prüfkörper bestimmt werden soll, wird nach der Durchmischung der Reaktor erneut geöffnet und das Prüfblech eingelegt. Die Reaktionszeit beträgt zwei bis drei Stunden. Der Reaktor wird mit Wasser gereinigt. Die Durchführung ist zusammenfassend in Abbildung 44 gezeigt.

### Polymerisation im 1,4 L Reaktor:

Der 1,4 Liter Reaktor (Abbildung 42) wird mit einer Mischung aus demineralisiertem Wasser und *N*-Vinylpyrrolidon gefüllt und auf Reaktionstemperatur erwärmt. Wenn nicht anders angegeben ist die Rührerdrehgeschwindigkeit  $200 \text{ min}^{-1}$  (1 m/s Umlaufgeschwindigkeit). Wenn die Reaktion unter Ausschluss von Sauerstoff erfolgen soll, wird mit einer Lanze Stickstoff oder Argon für etwa 30 Minuten in die Reaktionsmischung geleitet. Die Lanze wird so positioniert, dass das Rührwerk die entstehenden Blasen zerkleinert. Die Reaktion wird gestartet, indem eine wässrige Lösung aus Initiator VA-044 mit einer Spritze zudosiert wird. Die Temperatur im Reaktor und im Thermostat, die Rührerdrehgeschwindigkeit und das Drehmoment werden aufgezeichnet. Die Reaktionszeit beträgt zwei bis drei Stunden. Das Ende der Reaktion wird über den Verlauf der Temperatur und des Drehmoments bestimmt. Zur Reaktionsmasse wird nach Bedarf etwa 1 g Natriumnitrit gegeben, um restlichen Initiator zu neutralisieren. Zur Reinigung wird der Reaktor drei Mal mit je etwa 1 L Wasser gerührt. Der Auslass am Reaktor wird abmontiert und mit Wasser gereinigt, bis keine Polymeranhafungen mehr vorhanden sind.

## **7.3 Vorschrift zur Quantifizierung von Belag auf Prüfkörpern**

### Quantifizierung von Belag im 28 mL Reaktor:

Im 28 mL Reaktor können zwei Arten der Belagsbildung gemessen werden. Zum einen der Belag auf einem Prüfkörper und zum anderen auf der Zylinderinnenwand. Die Prüfkörper werden nur mit Handschuhen und Pinzetten berührt, um die Anhaftung von oberflächenaktiven Substanzen auszuschließen.

Für die Bestimmung des Belags auf einem Prüfkörper, wird nach Ende der Reaktion möglichst zügig der Reaktor geöffnet, der Prüfkörper entfernt und an einer Krokodilsklemme zum Trocknen aufgehängt. Es wird für 1 bis 2 Tage an der Luft getrocknet. Der Prüfkörper gewogen, beide Seiten des Prüfkörpers zusammen mit einem Lineal fotografiert und die Oberfläche des mit Belag bedeckten Teils per Bildbearbeitung bestimmt. Hierzu wird mittels ImageJ bei jedem Bild anhand des Lineals eine Kalibrierung erstellt. Zur Restfeuchtebestimmung werden die Prüfkörper im Ofen bei  $>100 \text{ °C}$  oder Mikrowellentrocknungswaage (nur Glaskörper) getrocknet. Anschließend wird der Prüfkörper gereinigt (siehe Seite 71) und erneut gewogen. Die Luftfeuchte wird notiert und wenn möglich die Restfeuchte des Belags bestimmt. Abbildung 45 fasst die Durchführung zusammen.

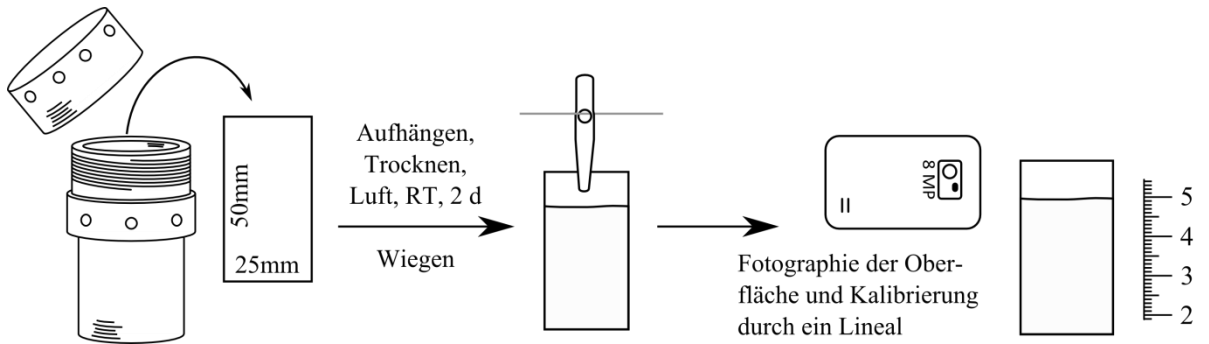


Abbildung 45: Zusammenfassung der Quantifizierung der Belagsbildung auf einem Prüfkörper in einem 28 mL Reaktor.

Die alternative Methode zur Quantifizierung des Belags ist die Bestimmung über die Reaktorinnenwand. Hierzu wird der Reaktor über Kopf entleert und in eine Statifklemme eingespannt. Es wird gewartet bis sich keine Tropfen der Polymerlösung mehr vom Reaktor lösen und hängende Tropfen werden entfernt. Der Reaktor wird bei etwa 70 °C im Ofen für mehrere Stunden oder zwei Tage bei RT an der Luft getrocknet, gewogen, gereinigt und erneut gewogen. Abbildung 46 fasst die Durchführung zusammen.

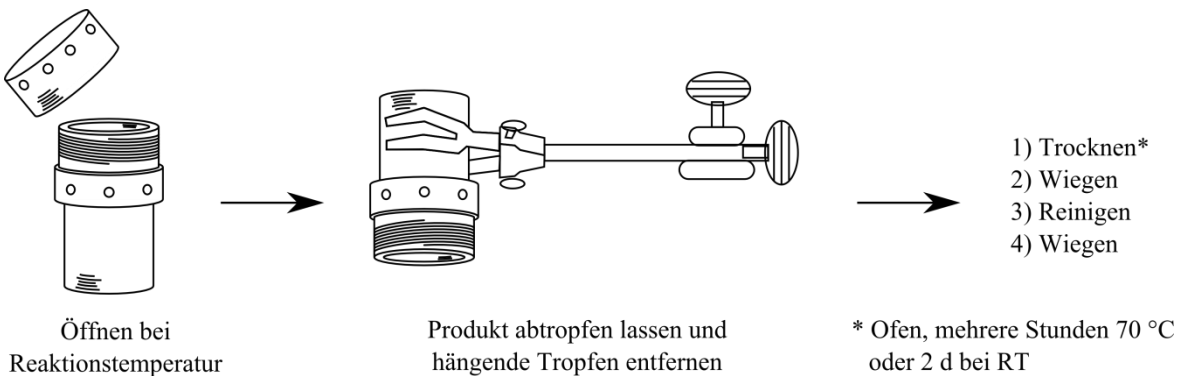


Abbildung 46: Zusammenfassung der Quantifizierung der Belagsbildung auf der Innenseite des 28 mL Reaktors.

### Quantifizierung von Belag im 1,4 L Reaktor:

Abbildung 47 zeigt einen Spannring mit angelöteten Drähten, auf denen Edelstahlschrauben geschweißt wurden. Auf den Schrauben werden die Prüfkörper mit Unterlegscheiben und Muttern montiert. Vor Befüllung des Reaktors gemäß Kapitel 7.2 (Seite 67) wird der Spannring in den Reaktor eingesetzt. Bei zerbrechlichen Körpern wie Glas müssen weiche Unterlegscheiben aus Plastik verwendet werden. Die Prüfkörper werden nur mit Handschuhen und Pinzetten berührt, um die Anhaftung von oberflächenaktiven Substanzen auszuschließen. Der über die Rührkupplung mit dem Reaktordeckel verbundene Ankerrührer wird so eingesetzt, dass er die Prüfkörper nicht berührt.

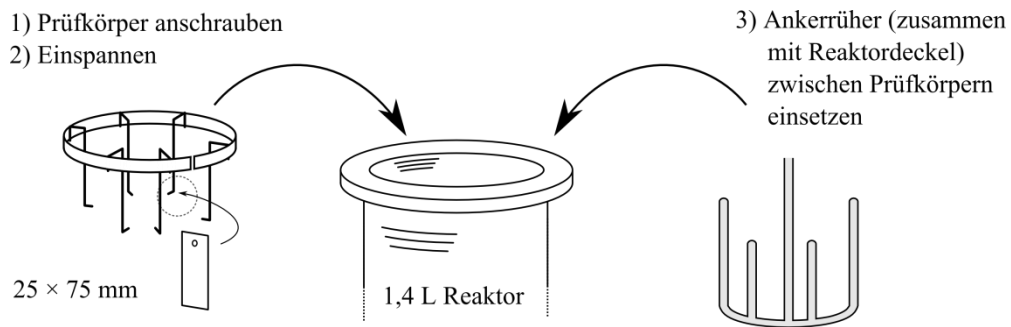


Abbildung 47: Zusammenfassung der Quantifizierung der Belagsbildung auf Prüfkörpern im 1,4 L Reaktor.

Nach Ende der Reaktion und Entleerung des Reaktors wird der Reaktordeckel entfernt und darauf geachtet, dass der Ankerrührer die Prüfkörper nicht berührt. Die gesamte Aufhängung wird entnommen und ein Tag bei RT an der Luft getrocknet. Die Prüfkörper werden abgeschraubt, an einer Stange aufgehängt und einen weiteren Tag an der Luft getrocknet. Die Körper werden gewogen und analog zu Abbildung 45 zusammen mit einem Lineal beidseitig fotografiert, um die mit Belag bedeckte Oberfläche zu bestimmen. Anschließend werden sie gereinigt (siehe unten) und erneut gewogen.

Zur Restfeuchtebestimmung wurden die Prüfkörper im Ofen bei  $>100$  °C oder in einer Mikrowellentrocknungswaage (nur Glaskörper) getrocknet. Die Luftfeuchte wird notiert.

Darüber hinaus wird bei Bedarf der Rührer von der Rührwelle abgeschraubt, einen Tag bei RT getrocknet, gewogen, gereinigt und erneut gewogen, um die Belagsmenge am Rührer zu bestimmen.

#### Reinigung der Prüfkörper:

Die Prüfkörper werden gereinigt, indem mit Wasser der Belag gelöst, mit handelsüblichen Spülmittel der Körper gereinigt und mit viel destilliertem Wasser gespült wird, um alle oberflächenaktiven Substanzen zu entfernen. Es werden nur weiche Hilfsmittel, wie zum Beispiel die weiche Seite von Schwämmen verwendet, um die Oberfläche nicht zu verändern. Die Prüfkörper werden aufgehängt und im Ofen oder an der Luft getrocknet. Sie werden nur mit Handschuhen oder Pinzetten berührt.

## 7.4 Vorschrift zur Online-Aufnahme von IR- und NIR-Spektren

Bei Verwendung von Lichtwellenleitern wie bei dem ReactIR 45m (IR) und dem Polytek *i*-Spec (NIR) hängt die Lichtleitung wellenlängenabhängig von der Form und Anzahl an Biegungen des Leiters ab. Es ist wichtig, dass bei der Aufnahme von Hintergrund- und Referenz-

spektren und den Messungen die Form des Lichtwellenleiters möglichst ähnlich ist. Das Umgebungslicht hat im mittleren IR und NIR keinen Einfluss auf die Messung.

### Online-Aufnahme von IR-Spektren mittels ReactIR 45m (ATR):

Die Detektoreinheit wird eine Stunde mit mindestens 20 L/min wasserfreier Luft durchspült. Anschließend wird der Dewar des Gerätes mit flüssigem Stickstoff gefüllt und das Gerät angeschaltet. Nach etwa 60 Minuten zeigt das Gerät die Temperaturstabilität an. Wenn nicht anders angegeben; betrug die Auflösung  $4\text{ cm}^{-1}$  und es wurden je nach Geschwindigkeit der Reaktion 64 (bevorzugt) oder 128 Scans pro Spektrum aufgenommen. Vor Aufnahme der Spektren wird wenige Minuten gewartet, damit die Sonde Reaktionstemperatur erreicht. Eine Testmessung zeigt an, ob der Messbereich frei von Bläschen ist.

Die Sondenspitze wird mit Wasser gereinigt bis in der Software icIR die Werte von „peak height“ und „contrast“ dem Standard entsprechen und im Spektrum bei „purge“ und „clean“ keinerlei Strukturen zu erkennen sind.

### Online-Aufnahme von NIR-Spektren mittels Polytek *i*-Spec (Transflexion):

Das Gerät wird angeschaltet, die Lampe aktiviert und für mindestens 45 Minuten laufen gelassen, bis die Lampe ein Spektrum konstanter Intensität liefert. Die Belichtungszeit, Spaltabstand der Sonde und bei Bedarf ein externes Dämpfungsglied werden so eingestellt, dass unter „raw data“ ein nicht gesättigtes Spektrum gezeigt wird. Wird stattdessen eine partielle oder vollständige Basislinie angezeigt, deutet das auf eine Übersättigung des Detektors hin. Je nach Belichtungszeit und Geschwindigkeit der Reaktion wurden zwischen 1000 und 10000 Scans pro Spektrum aufgenommen.

Zur Reinigung wird der Reflektor abgeschraubt und die Sonde mit Wasser gereinigt, bis das Spektrum des einfallenden Lichts (raw data) den Anfangswerten entspricht.

## **7.5 Vorschrift zur Bestimmung des Kontaktwinkels, der Oberflächenspannung und -energie von Prüfkörpern und Flüssigkeiten**

### Bestimmung des Kontaktwinkels und der Oberflächenenergie von Prüfkörpern:

Die Messung der Oberflächenenergie erfolgte durch Messung des Kontaktwinkels mit drei bekannten Flüssigkeiten. Die Auswertung erfolgt mittels OWRK-Methode. Da in der Fachliteratur keine Einigkeit über die zu verwendenden Literaturwerte herrscht, wurden die in Tabelle



5 gezeigten von der Auswertesoftware vorgeschlagenen Werte verwendet. Eine Genauigkeit der Werte ist nicht angegeben.

Tabelle 5: Liste der Tropfenvolumen und der verwendeten Werte für Oberflächenspannung, sowie disperser und polarer Anteil.

Substanz	Volumen	Oberflächenspannung [mJ/m <sup>2</sup> ]	Disperser Anteil [mJ/m <sup>2</sup> ]	Polarer Anteil [mJ/m <sup>2</sup> ]
Wasser	4,0 µl	72,80	26,00	46,80
Diiodmethan	1,8 µl	50,00	47,40	2,60
Formamid	6,0 µl	58,20	28,70	29,50

Zur Bestimmung der Kontaktwinkel wird für jede Flüssigkeit das in Tabelle 5 aufgeführte Volumen durch eine Kanüle gespritzt, sodass ein hängender Tropfen entsteht. Der Prüfkörper wird mit dem Positionierungstisch angehoben und mit dem Tropfen benetzt. Nach 5 Sekunden Ruhezeit wird ein Foto aufgenommen und ausgewertet. Abbildung 48 fasst die Durchführung zusammen. Vom Auswerteprogramm wird der Kontaktwinkel mittels Tropfenkontur und Young-Laplace-Fit bestimmt.

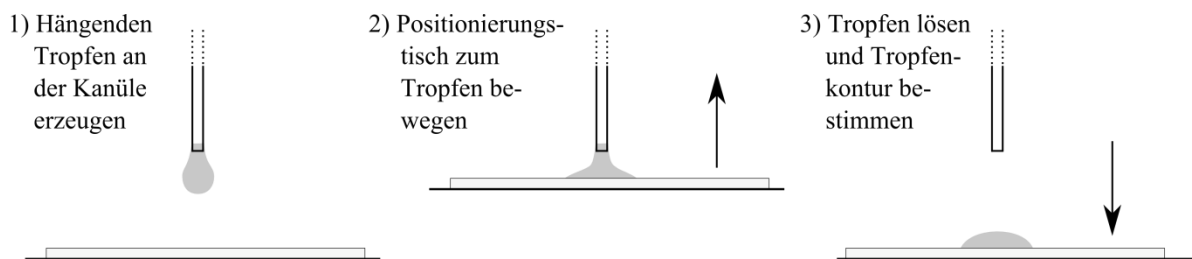


Abbildung 48: Zusammenfassung der Durchführung der Bestimmung des Kontaktwinkels zwischen einer Flüssigkeit und einem Prüfkörper.

### Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten:

Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten ist bereits gegenüber kleinen Mengen oberflächenaktiver Substanzen empfindlich. Es wird nur mit Handschuhen gearbeitet.

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit mit der Wilhelmy-Methode wurde das Krüss Processor Tensiometer K100 verwendet und die Wilhelmy-Platten-Methode angewendet. Dazu wurde eine Wilhelmy-Platte (19,9×5,0×1,0 mm) nach der Reinigung über eine Propan/Butan-Gasflamme zwei Mal bis zur beginnenden Rotglut erhitzt. Eine Glasschale wird wahlweise mit Isopropanol oder handelsüblichen Spülmittel und anschließend mit viel destilliertem Wasser gereinigt.

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit mit der Methode des hängenden Tropfens (pendant drop) wurde das Contact Angle System OCA (DataPhysics Instruments

GmbH) verwendet. Mit einer gereinigten Kanüle (1/16 Zoll = 1,59 mm Durchmesser) wurde ein möglichst großer Tropfen der zu messenden Flüssigkeit erzeugt. Die Auswertung wurde über den Young-Laplace-Fit von der Software SCA 20.2 durchgeführt.

## 7.6 Vorschrift zur Messung der Fließkurve und Viskosität

Zur Bestimmung der Viskosität bei unendlich kleiner Scherung und der Fließkurve wurde das Texas Instruments AR-G2 und eine Kegel-Platte Geometrie verwendet. Etwa 950  $\mu\text{L}$  einer Probe werden mit einer Spritze (ohne Kanüle) auf der Platte aufgetragen. Die kalibrierte Kegelgeometrie wird heruntergefahren bis sie die Probe berührt. Die Geometrie wird maschinell langsam (10  $\mu\text{m/s}$ ) auf den Spaltabstand heruntergefahren, um die Polymerknäule nicht zu deformieren. Die Probe wird auf die gewünschte Temperatur (zum Beispiel 60 °C) erwärmt, konditioniert und die Fließkurve aufgezeichnet. Detaillierte Parameter sind in Tabelle 6 aufgeführt. Die Scherung bei der Konditionierung wurde zur Entfernung von Bläschen in der Probe eingesetzt und verhinderte, dass die Probe am Außenrand trotz Lösemittelfalle trocknete und eine zu hohe Viskosität vortäuscht.

Tabelle 6: Einstellungen zur Bestimmung der Fließkurve von Wasser-PVP-Lösungen am TI AR-G2.

<b>Einstellung AR-G2</b>	<b>Wert</b>
Geometrie	Kegel = 2° Durchmesser = 40 mm Spaltabstand = 54 $\mu\text{m}$
Konditionierung	Erwärmung auf 60 °C 3:00 min ohne Scherung oder bei 2 rad/s 2:00 min Equilibrierung
Messbereich	0,1 bis 1000 $\text{s}^{-1}$
Nachbereitung	Abkühlen auf 25 °C

## 8 Ergebnisse und Diskussion

### 8.1 Wässrige Lösungspolymerisation von *N*-Vinylpyrrolidon als Modellreaktion und mögliche Einflussgrößen auf die Belagsbildung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, eine Methode zur Untersuchung der Belagsbildung bei einer Lösungspolymerisation zu demonstrieren, die auf Untersuchungen in anderen Systemen übertragbar ist. Inhalt dieses Kapitels ist die wässrige Lösungspolymerisation von *N*-Vinylpyrrolidon (NVP) zu Polyvinylpyrrolidon (PVP) als Modellreaktion zur Untersuchung der Belagsbildung. Es wird der Versuchsraum und der Vergleich der Reaktionsführung im 28 mL und 1,4 L Maßstab diskutiert.

Parallel zu dieser Arbeit untersuchte Madani [4] die Belagsbildung bei der Emulsionscopolymerisation von Styrol und Butylacrylat und Koch [131] die inverse Emulsionspolymerisation von NVP in Weißöl.

#### Wahl des Reaktionssystems:

Polyvinylpyrrolidon (PVP) ist ein hygroskopisches, wasserlösliches, ungiftiges und biokompatibles Polymer und wird daher vielfach in der Medizin, Kosmetik und der Lebensmittelindustrie eingesetzt (siehe Kapitel 6.5, Seite 62). Lösungen aus PVP können eine weite Spanne an Viskositäten haben, sind klebrig und filmbildend. Sie eignen sich daher gut zur Untersuchung der Belagsbildung.

#### Ermittlung des Versuchsraums für relevante Produkte:

In einem Screening wurden die Polymereigenschaften und die Fließfähigkeit von verschiedenen Produktlösungen untersucht und ermittelt, ob diese fließ- und pumpfähig sind und den industriell angewandten Produkten ähneln.

Aufbauend auf den Arbeiten von Kunova [132] wurde eine Reaktionstemperatur von 60 °C und ein Wasserbad für die Wärmezufuhr gewählt. Als Reaktionsgefäß dienten Schraubdeckelgläser (SAMCO Trident Vials, 7 mL, Neutralglas, Deckel: Polypropylen), da sie den Temperaturen und dem Dampfdruck des Wassers standhielten. Analog zu Kapitel 6.2 (Seite 60) wurden in 7 mL Schraubdeckelgläsern Reaktionsmischungen mit 5 bis 60 % Massenanteil Monomer und jeweils 0,1 % Molanteil Initiator V-50 (10 h Halbwertstemperatur: 56 °C) oder VA-044 (10 h Halbwertstemperatur: 44 °C) bezogen auf Monomer bei 60 °C zur Reaktion

gebracht. Anhand des Fließverhaltens im Gläschen (Abbildung 49) wird bewertet, ob das Produktgemisch in Reaktoren rührbar ist. Die Viskosität wurde nicht bestimmt.

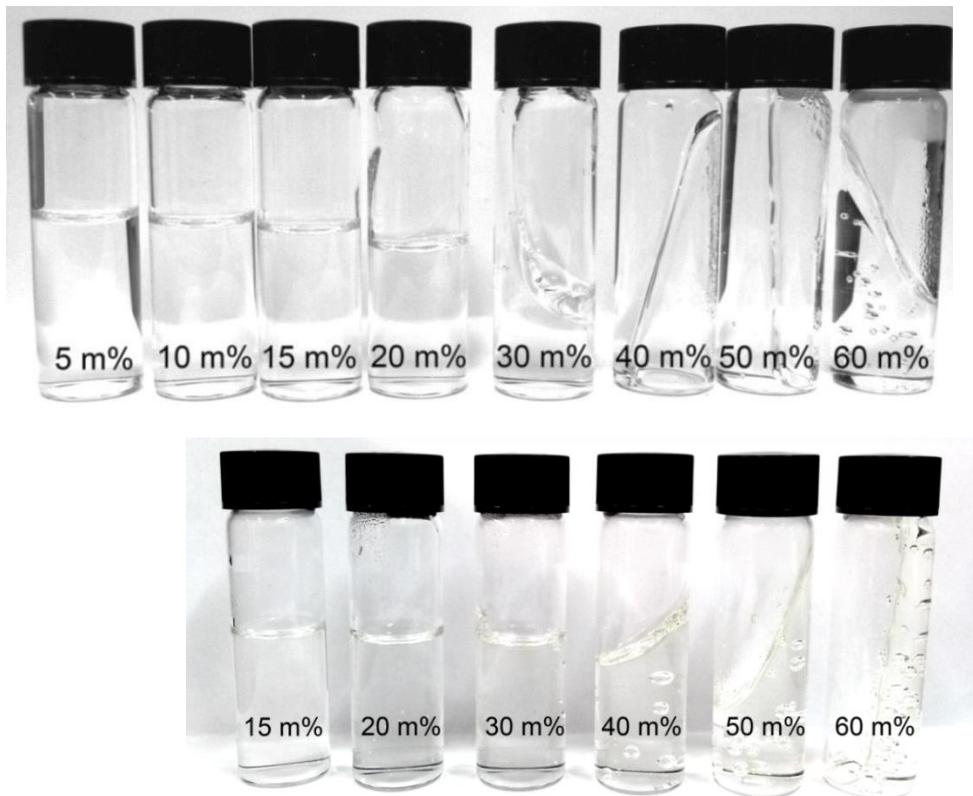


Abbildung 49: Schraubdeckelgläschen mit Reaktionsprodukten mit Massenanteil an Polymer zwischen 5 bis 60 % (= m%). Reaktionstemperatur 60 °C. Initiatorgehalt: 0,1 % Molanteil bezogen auf Monomer. Oben: Initiator V-50. Unten: Initiator VA-044.

Bei Verwendung von 0,1 % Molanteil Initiator V-50 waren die Produktmischungen bis 20 % Massenanteil PVP zwischen Raumtemperatur und 60 °C noch fließfähig, während die Mischung mit 30 % Massenanteil PVP nicht mehr fließfähig war. Produkte mit höheren Polymergehalten waren elastisch. Bei Verwendung von 0,1 % Molanteil VA-044 (Abbildung 49 Unten) war die Mischung mit 30 % Massenanteil PVP noch fließfähig.

### Versuchsraum zur Nachbildung von kommerziell erhältlichen PVP-Produkten:

Die Experimente zur Belagsbildung bei der Synthese von PVP sollen sich an kommerziell erhältlichen Produkten orientieren. Bei den Synthesen kam NVP von BASF zum Einsatz. Als Vergleichssystem wurde das von der BASF vertriebene Produkt Luvitec<sup>®</sup> (K-Marken), das in Tabelle 7 gezeigt ist, gewählt.

Tabelle 7: Auszug aus der Produktpalette und Eigenschaften zu Luvitec® K-Marken (PVP-Homopolymer) der BASF [133].

Produkt	Form	K-Wert	$M_n$ [kg/mol]	$M_w$ [kg/mol]
Luvitec® K 17	Pulver	15-19	1,5 - 2,5	77 - 11
Luvitec® K 30	Pulver	27-33	11 - 18	45 - 55
Luvitec® K 80	Pulver	74-82	150 - 250	700 - 1000
Luvitec® K 90	Pulver	88-92	300 - 400	1200 - 2000
Luvitec® K 30	Lösung, ca. 30%	27-33	11 - 18	45 - 55
Luvitec® K 60	Lösung, ca. 35%	52-62	80 - 200	400 - 500
Luvitec® K 85 CQ	Lösung, ca. 20%	83-88	200 - 300	900 - 1200
Luvitec® K 115 CQ	Lösung, ca. 11%	114-130	350 - 500	1800 - 2500

Ziel war es den Initiator und Temperaturbereich zu ermitteln, mit dem die Produktpalette von Luvitec® nachgebildet werden kann. Hierzu wurden in 7 mL Schraubdeckelgläsern Versuchsreihen durchgeführt und die Molmassenverteilungen bestimmt. Da der Versuchsraum nicht bekannt war, wurde auf die Planung durch statistische Versuchsplanung verzichtet. Wie Tabelle 8 zeigt, konnte mit dem Initiator V-50 ( $T_{10h} = 56\text{ °C}$  in Wasser) nur der hochmolekulare Teil der Produktpalette abgebildet werden. Der Umsatz war nach 2 Stunden bei  $60\text{ °C}$   $>98\%$ . Die vollständigen Ergebnisse sind im Anhang in Tabelle 29 (Seite 191) gezeigt.

Tabelle 8: Übersicht über die Momente der Molmassenverteilung unter den gezeigten Versuchsbedingungen. Einheit für  $M_w$  und  $M_n$  ist kg/mol. m% = Massenanteil in %; Initiatorgehalt ist auf Monomer bezogen.

60 °C, 2h	5 % Massenanteil NVP	20 % Massenanteil NVP
0,1 % Molanteil V-50	$M_n$ : 356	$M_w$ : 514
	$M_w$ : 1220	$M_n$ : 2320
0,4 % Molanteil V-50	$M_w$ : 190	$M_w$ : 316
	$M_n$ : 817	$M_n$ : 1670

Um auch den niedermolekularen Teil der Produktpalette abbilden zu können und den Umsatz des krebserregenden NVP möglichst zu erhöhen, wurden Versuche bei  $70\text{ °C}$  durchgeführt und neben V-50 auch der Initiator VA-044 verwendet.

Dadurch wurde die zahlenmittlere Molmasse bei 1,0 % Molanteil V-50 auf 70 kg/mol und bei VA-044 auf 27 kg/mol ( $M_w$ : 400 beziehungsweise 230 kg/mol) gesenkt (Tabelle 30, Anhang Seite 192).

Aufgrund des höheren Umsatzes des krebserregenden Monomers und der bei geringeren Temperaturen einfacheren Handhabung wurde für die Untersuchung der Belagsbildung der Initiator VA-044 mit mindestens 0,1 % Molanteil bezogen auf Monomer gewählt. Im 28 mL Maßstab wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der der Massenanteil Monomer zwischen 10 und 30 %, der Molanteil Initiator VA-044 zwischen 0,2 und 1,6 % bezogen auf Monomer und die Temperatur zwischen 60 und 80 °C variiert wurde. Die Ergebnisse der Versuchsreihe mit zahlen- und gewichtsmittleren Molmassen sind in Tabelle 35 (Anhang Seite 195) aufgelistet und in Kapitel 8.8 (Seite 117) im Detail diskutiert. Mit Molmassen von  $M_w = 1130 \text{ kg/mol}$  und  $M_n = 294 \text{ kg/mol}$  (30 % NVP, 0,2 % Molanteil VA-044, 60 °C) und  $M_w = 140 \text{ kg/mol}$  und  $M_n = 19 \text{ kg/mol}$  (30 % NVP, 1,6 % Molanteil VA-044, 80 °C) wurde das Spektrum des kommerziell erhältlichen Polyvinylpyrrolidons fast vollständig abgedeckt, sodass das Modellsystem für die Untersuchung der Belagsbildung von allgemeiner Relevanz ist.

### Vergleich der Reaktionsführung im 28 mL und 1,4 L Reaktor:

Die Belagsbildung bei der Polymerisation von NVP wurde im ungerührten 28 mL Reaktor und gerührten 1,4 L Reaktor untersucht. In diesem Abschnitt wird zunächst die Reaktionsführung im 28 mL Reaktor vorgestellt und dann der Reaktionsführung im 1,4 L Maßstab gegenübergestellt. Beide Aufbauten sind in Abbildung 50 skizziert und in Kapitel 7.1 im Detail beschrieben.

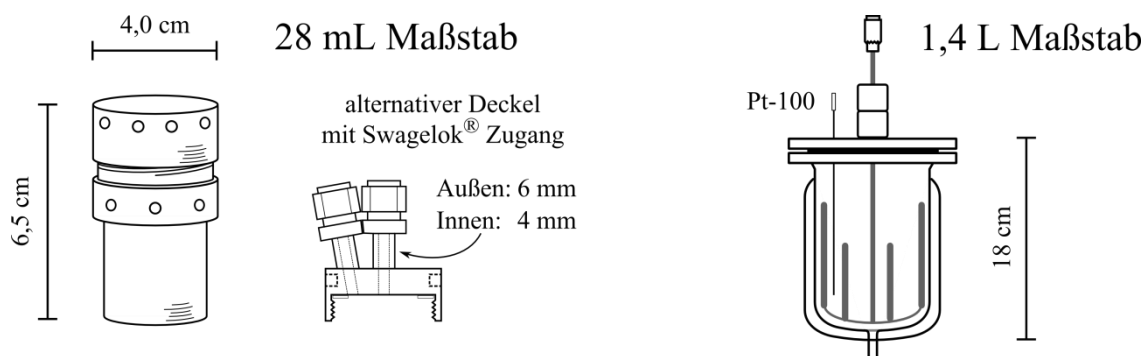


Abbildung 50: Links: Skizze des ungerührten 28 mL Reaktors mit geschlossenem Deckel und alternativem Deckel mit zwei Swagelok-Zugängen. Rechts: Skizze des 1,4 L Reaktors.

Im 28 mL Maßstab wurde die Zeit ermittelt, bei der die Temperatur im Reaktor, die des Wasserbads angenommen hat. Unabhängig von der Temperatur (60 °C, 70 °C) und unabhängig davon, ob mit einem Rührfisch gerührt wurde, entspricht die Innentemperatur nach etwa 5 Minuten der Außentemperatur. Im 28 mL Maßstab bewirkt die Konvektion eine ausreichende Durchmischung. Die Ergebnisse sind im Anhang in Abbildung 137 (Seite 192) dargestellt. In dem Aufbau konnte Sauerstoff durch einen Stickstoffstrom innerhalb von 8 Minuten bis zur Detektionsgrenze von 0,1 mg/L O<sub>2</sub> ausgetrieben werden, unabhängig davon, ob der 28 mL

Reaktor mit einem Rührfisch gerührt wurde oder nicht. Die ausführlichen Ergebnisse und der Versuchsaufbau sind im Anhang in Abbildung 138 (Seite 192) gezeigt.

Das bessere Oberflächen-Volumen-Verhältnis des 28 mL Reaktors ( $1850 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , Füllhöhe 80 %) im Gegensatz zum 1,4 L Reaktor ( $56 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , Füllhöhe 66 %) wird durch die bessere Durchmischung beim Rühren ausgeglichen. In beiden Reaktoren wurden Polymerisation durchgeführt und die Temperaturverläufe aufgezeichnet, um die Ähnlichkeit beider Reaktionsführungen zu untersuchen. Abbildung 51 zeigt die Temperaturverläufe einer typischen Reaktion mit 20 % Massenanteil Monomer und 0,2 % Molanteil Initiator VA-044 im 28 mL Reaktor und im 1,4 L Reaktor bei einer Rührergeschwindigkeit von 200 und 100  $\text{min}^{-1}$ .

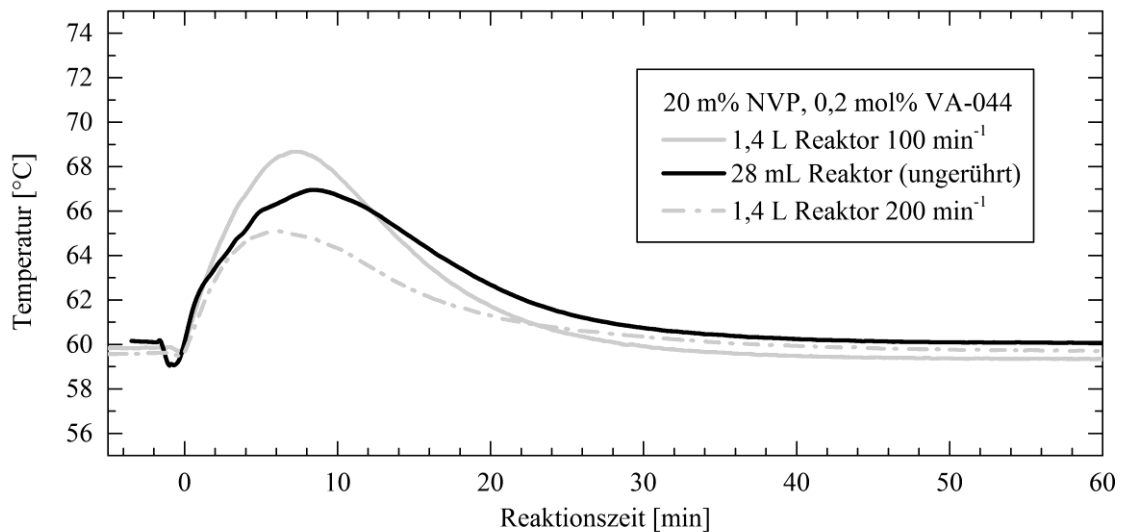


Abbildung 51: Vergleich der thermischen Verläufe bei der Polymerisation von 20 % Massenanteil NVP und 0,2 Molanteil Initiator VA-044 bezogen auf Monomer im gerührten 1,4 L Reaktor bei einer Rührergeschwindigkeit von 200 und 100  $\text{min}^{-1}$  und im ungerührten 28 mL Reaktor.

Es ist zu sehen, dass sich die thermischen Verläufe ähneln. Im ungerührten 28 mL Reaktor entspricht der Temperaturhub etwa dem, wie er bei 150  $\text{min}^{-1}$  im 1,4 L Reaktor zu erwarten wäre. Die Zeit bis zum Temperaturmaximum und dem Wendepunkt in der Abkühlphase entspricht einer Rührerdrehgeschwindigkeit von 25 und 35  $\text{min}^{-1}$  (Tabelle 9). Das spricht dafür, dass das Rühren in der späteren Phase der Reaktion, bei der die Viskosität hoch ist, den größten Einfluss auf den Wärmetransport hat. Bei 200  $\text{min}^{-1}$  beträgt der Umsatz am Temperaturmaximum nach 6,9 Minuten 55 % (Siehe Kapitel 8.13, Seite 159). Insgesamt wurde gezeigt, dass die Polymerisationen in beiden Maßstäben ähnlich sind.

## 8 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 9: Oben: Temperaturhub, Zeit bis zum Temperaturmaximum und Wendepunkt in der Abkühlphase bei der Polymerisation von 20 % Massenanteil NVP mit 0,2 % Molanteil VA-044 bei verschiedenen Rührerdrehgeschwindigkeiten. Unten: Entsprechende Werte im ungerührten 28 mL Reaktor und die Rührerdrehgeschwindigkeiten, die im 1,4 L Reaktor zu denselben Werten führen würden.

Rührerdrehgeschwindigkeit [min <sup>-1</sup> ]	Temperaturhub [K]	Zeit bis zum Maximum [min]	Zeit bis zum Wendepunkt [min]
50	14 ± 0,1	8,9 ± 0,1	14,5 ± 0,2
100	8,8 ± 0,1	8,0 ± 0,1	12,9 ± 0,1
200	5,0 ± 0,1	6,9 ± 0,1	11,9 ± 0,1
<hr/>			
Ungerührter Reaktor (28 mL)	6,9 ± 0,1	9,7 ± 0,1	15,1 ± 0,2
Entspricht einer Geschwindigkeit von:	→ 150 min <sup>-1</sup>	→ 25 min <sup>-1</sup>	→ 35 min <sup>-1</sup>

Im 1,4 L Maßstab wurde neben der Temperatur auch das Drehmoment am Rührer ausgelesen. Abbildung 52 zeigt typische Verläufe des Drehmoments und die dazu gehörigen Temperaturverläufe der Reaktion.

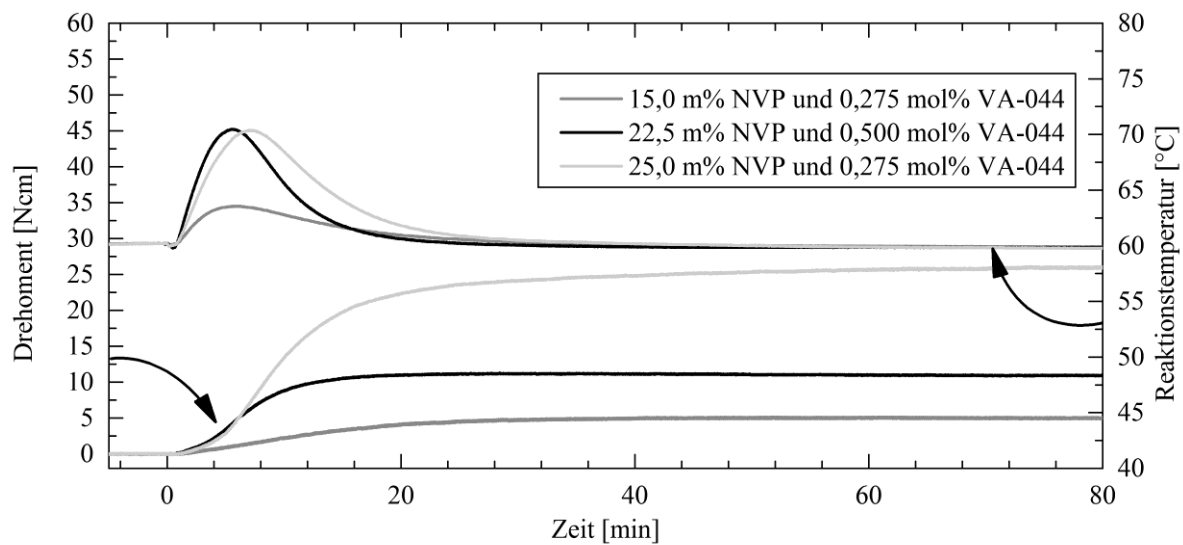


Abbildung 52: Beispiele für typische Verläufe der Reaktionstemperatur und des Drehmoments am Rührer bei 200 min<sup>-1</sup>. m% = Massenanteil Monomer, mol% = Molanteil Initiator bezogen auf Monomer. 1,4 L Maßstab.

Ein vollständiger Umsatz ist sowohl am Temperaturverlauf als auch am Drehmoment zu erkennen. Die Genauigkeit der Drehmomentsmessung am Rührer MR-D1 ist gut geeignet, um typische auftretende Drehmomente beziehungsweise Viskositäten zu messen.



Grenzen des Versuchsraums im 1,4 L Reaktor mit Ankerrührer:

Bei der Polymerisation von NVP treten ein Temperaturhub und eine Viskositätssteigerung auf. Aus Sicherheitsgründen soll die Reaktorinnentemperatur 100 °C (Siedetemperatur des Lösemittels) und das Drehmoment am Rührer 100 N·cm (Leistungsgrenze des Rührers) nicht übersteigen. In einer Versuchsreihe mit 14 Versuchen wurde der Massenanteil Monomer zwischen 10 und 30 % und der Molanteil Initiator zwischen 0,1 und 0,8 % variiert und die Temperatur und das Drehmoment aufgezeichnet. Mittels statistischer Versuchsplanung wurde ein Modell erstellt, um die Grenzen der sicheren Reaktionsführung zu schätzen. Es muss beachtet werden, dass eine Extrapolation außerhalb eines Versuchsraums aufgrund des unbekanntenen Fehlers unsicher ist. Abbildung 53 zeigt die gemessenen Verläufe von Temperaturmaximum und Drehmoment.

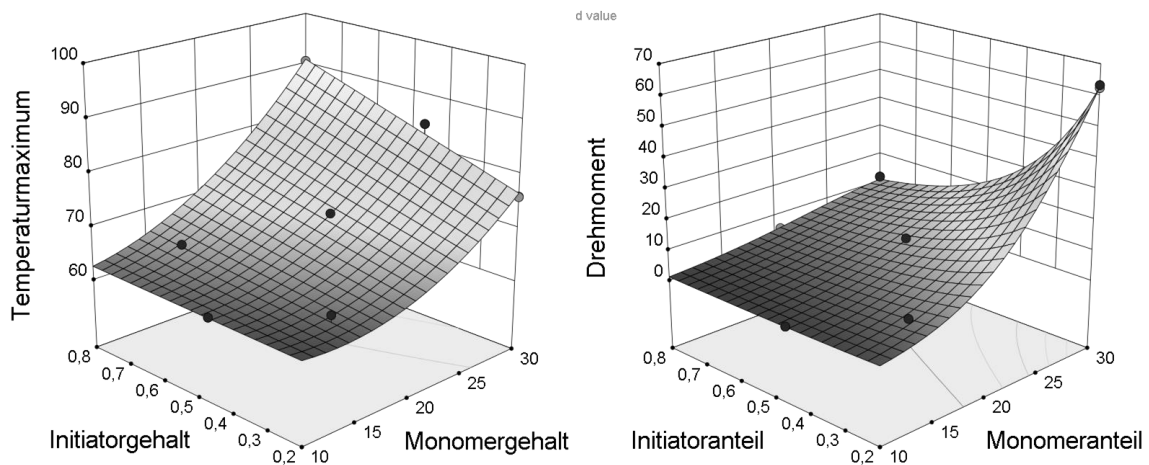


Abbildung 53: Temperaturmaximum in °C (Links) und maximales Drehmoment am Ankerrührer bei 200 min<sup>-1</sup> (Rechts) bei Polymerisationen von NVP mit 10 bis 30 % Massenanteil Monomer und 0,1 bis 0,8 % Molanteil Initiator VA-044 bezogen auf Monomer. Versuchspunkte unterhalb der Oberfläche sind nicht sichtbar.

Das Modell zur Berechnung des Temperaturhubs ist in Tabelle 48 (Anhang, Seite 203) aufgeführt. Der Einfluss des Monomergehalts auf den Temperaturhub ist etwa 3 Mal stärker, als der des Initiatorgehalts. Der Modellberechnung nach wird bei einem Massenanteil von 30 % Monomer und einem Molanteil Initiator VA-044 von 1,2 % bezogen auf Monomer eine maximale Reaktionstemperatur von 100 °C überschritten. Bei einem Initiatorgehalt von 0,8 % wird sie bei einem Monomergehalt von 33,5 % überschritten. Bei 0,2 % Molanteil Initiator beträgt der maximale Monomergehalt 40 %, bevor die Reaktionstemperatur das Maximum von 100 °C überschreitet. Das Modell zur Berechnung des maximalen Drehmoments am Rührer ist in Tabelle 49 (Anhang, Seite 204) gezeigt. Demnach haben der Monomergehalt und der Initiatorgehalt etwa den gleichen Einfluss auf das Drehmoment. Bei einem Monomergehalt von 30 % wird das Leistungsmaximum von 100 N·cm bei 0,1 % Molanteil Initiator und nied-

riger erreicht. Bei 0,2 % Molanteil Initiator wird das Maximum bei 38 % Massenanteil Monomer überschritten. Allgemein werden mit dem untersuchten Versuchsraum (Abbildung 53) die gegebenen technischen Möglichkeiten sehr gut ausgereizt.

### **8.2 Apparative Systeme zur Quantifizierung der Belagsbildung im 28 mL und 1,4 L Maßstab (Scale-up)**

In der Industrie werden vermehrt kontinuierliche Reaktoren eingesetzt. Dennoch wird ein großer Teil der Produkte immer noch in Rührkesseln als batch-Reaktion hergestellt, weil diese sehr flexibel eingesetzt werden können. Ein Nachteil der diskontinuierlichen Fahrweise ist die Rüstzeit, wodurch die Raum-Zeit-Ausbeute sinkt. Zu der Rüstzeit gehört neben Produktentnahme und Befüllen auch die Reinigung. Die Reduktion der Reinigungszeit durch Verminderung der Belagsbildung trägt unmittelbar zur Prozessintensivierung bei. Im Fokus dieser Arbeit steht die diskontinuierliche Prozessführung. Hierfür wurden ein ungerührter 28 mL und ein gerührter 1,4 L Reaktor eingesetzt. Inhalt dieses Kapitels sind technische Möglichkeiten der Belagsbestimmung im 28 mL und 1,4 L Maßstab, die in dieser Arbeit angewendet wurden.

#### Untersuchung der Belagsbildung im 28 mL Maßstab:

Der Aufbau und die Verwendung der 28 mL Reaktoren sind in Kapitel 7.1 und 7.2 (Seite 66f) beschrieben. Sie eigneten sich für die schnelle und einfache Reaktionsführung. Alternativ kann ein modifizierter Deckel verwendet werden, sodass der Reaktorraum über Swagelok<sup>®</sup> Schraubverbindungen für Temperaturmessungen zugänglich war. Die Belagsbildung kann durch den Belag auf der Reaktorinnenwand oder durch einen Prüfkörper, der in den Reaktor gelegt wird, bestimmt werden. Abbildung 54 zeigt einen typischen mit Belag bedeckten Prüfkörper aus kalt gewalztem Edelstahl (IIIc Oberfläche). Auf anderen Oberflächen, wie blank geglähtem Edelstahl (III d Oberfläche) oder Glas, war der Belag durch Fotografie schwer erkennbar und nicht genau quantifizierbar, sodass mit dieser Methode nur auf kalt gewalztem Edelstahl die Größe der bedeckten Fläche bestimmt werden konnte.

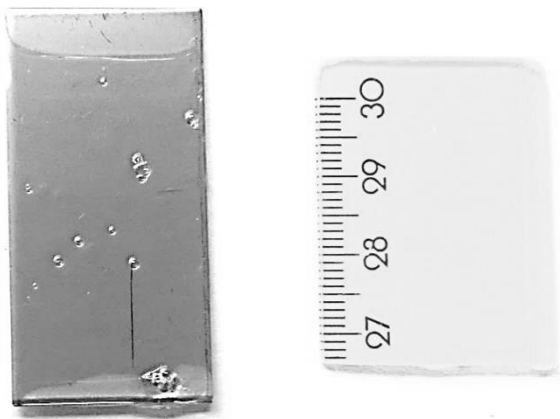


Abbildung 54: Beispiel für eine typische mit Belag bedeckte Oberfläche, zusammen mit dem zur Kalibrierung verwendeten Lineal. Auf Edelstahl mit IIIc Oberfläche (kalt gewalzt) ist der transparente Belag gut zu erkennen.

Ein besonderer Nachteil des kleinen Volumens im 28 mL Maßstab ist, dass nicht gerührt werden kann, wenn gleichzeitig mit einem Prüfkörper die Belagsbildung untersucht werden soll. Es wurde erprobt, ob ein modifizierter Prüfkörper wie in Abbildung 55 (Rechts) mit einer Einbuchtung für einen Rührfisch die Problematik behebt. Die Genauigkeit der Analyse soll mit der Quantifizierung durch bloßes Auskippen des Reaktors verglichen werden. Es wurden Polymerisationen mit 20 % Massenanteil NVP und 0,2 % Molanteil VA-044 bezogen auf Monomer durchgeführt und die Belagsbildung bestimmt (Abbildung 56).

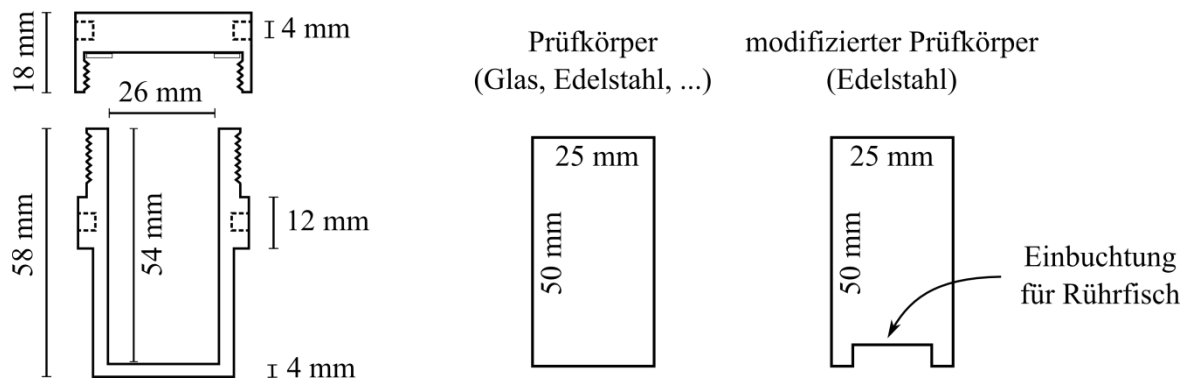


Abbildung 55: Links: 28 mL Reaktor, Mitte: Prüfkörper zum Beispiel aus Edelstahl oder Glas, Rechts: modifizierter Prüfkörper (Edelstahl).

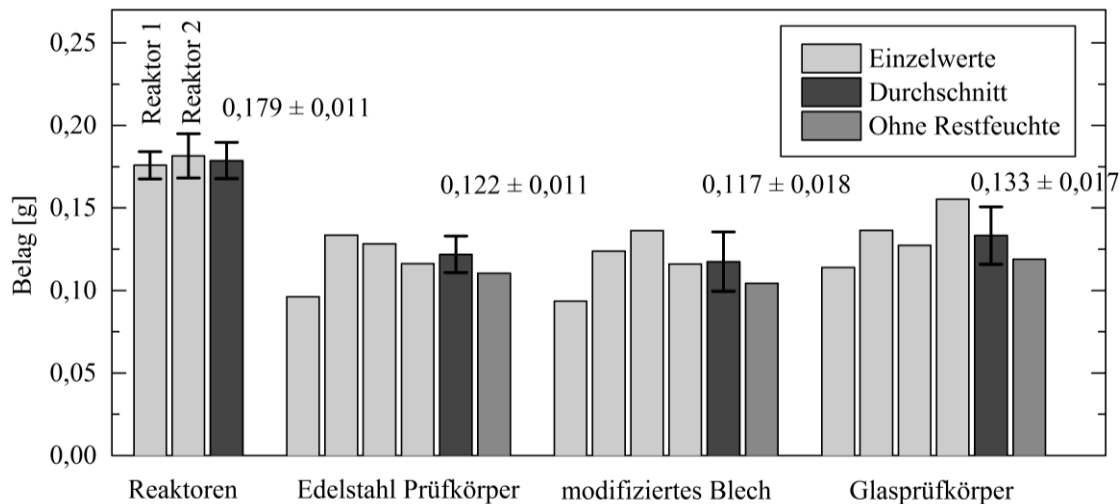


Abbildung 56: Belagsmengen auf verschiedenen Oberflächen: Reaktoren (Innenseite, Sechsfachbestimmung), Edelstahlblech, modifiziertes Edelstahlblech und Glas Massenanteil NVP von 20 % in Wasser und 0,2 % Molanteil Initiator VA-044. Fehlerbalken sind Standardabweichung  $1 \sigma$ .

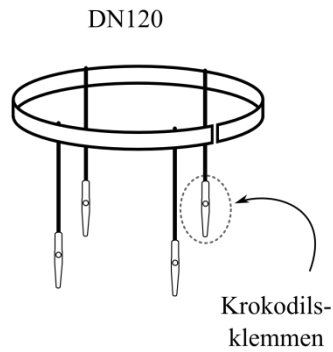
Die Menge an Belagsbildung hängt kaum vom verwendeten Prüfkörper ab und beträgt zwischen  $117 \pm 18$  und  $133 \pm 17$  mg. Das modifizierte Blech hat eine geringere Oberfläche, jedoch etwa dieselbe Menge Belag. Das liegt an verstärkter Belagsbildung an den inneren Kanten und Ecken, wo sich das Produkt sammelt. Auf Glas ist nach Vierfachbestimmung mehr Belag gemessen worden, als auf den anderen Prüfkörpern. Zwischen den beiden Reaktoren ist nach sechsfacher Bestimmung kein signifikanter Unterschied vorhanden. Ein Nachteil von Glas ist, dass die Fotodokumentation der mit Belag bedeckten Oberfläche schwierig und ungenau ist und nur anhand des Schattens erfolgen kann. Das Ergebnis der Untersuchung ist, dass die Art der verwendeten Prüfkörper kaum einen Einfluss auf die Belagsbildung und die Genauigkeit der Bestimmung hatte. Daher werden für die Untersuchungen im 28 mL Maßstab unmodifizierte Stahlprüfkörper mit einer Größe von  $25 \times 50$  mm verwendet.

#### Untersuchung der Belagsbildung im 1,4 L Maßstab:

Aufgrund des kleinen Volumens der 28 mL Reaktoren sind nicht alle analytischen Möglichkeiten gleichzeitig nutzbar. Ein Scale-up ermöglicht es, genügend Volumen und Produktmasse für Prozessbeobachtung und analytische Methoden zu erhalten. Dieser Teil des Kapitels beschäftigt sich mit der Möglichkeit mittels Prüfkörpern die Belagsbildung im 1,4 L Maßstab zu untersuchen.

Hierfür gab es zwei Ansätze. Im ersten Ansatz wurden Prüfkörper mittels Krokodilsklemmen, die an eine Halterung angeschweißt wurden, im Reaktionsmedium positioniert. Im zweiten Ansatz wurden an eine Halterung angeschweißte Schrauben verwendet, auf die Prüfkörper, die mit einem Loch versehen waren, aufgesetzt und mit einer Mutter befestigt wurden. Je nach Rührertyp wurde die Halterung anders geformt (Abbildung 57).

Für z.B. Schrägblattrührer



Für Anker- / Paravisc-Rührer

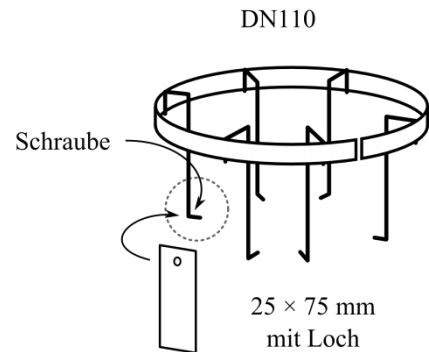
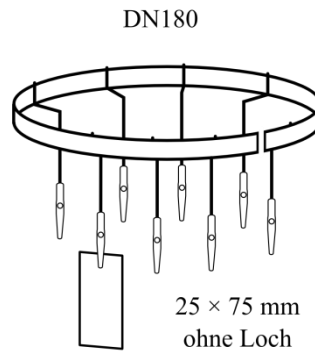


Abbildung 57: Übersicht über die Ansätze für eine Halterung von Prüfkörpern. Links: Halterung zur wandnahen Positionierung, wie sie zum Beispiel für Schrägblattrührer eingesetzt werden kann. Mitte und Rechts: Halterung für 8 beziehungsweise 6 Prüfkörper. Die Haltestangen sind so geformt, dass auch Anker- oder Paravisc-Rührer eingesetzt werden können.

Die gezeigten Halterungen werden durch den oberen Ring allein durch die Spannkraft fixiert, durch die der Haltering von innen an die Reaktorwand drückt. Eine Fixierung zum Beispiel durch Madenschrauben, die in den oberen Ring geschraubt werden und gegen die Reaktorinnenwand drücken, war nicht nötig. Bei Reaktionsmischungen, die zu sehr hohen Viskositäten ( $> 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) führen, wurde bei einer Rührerdrehgeschwindigkeit von  $200 \text{ min}^{-1}$  (äußere Bahngeschwindigkeit  $1 \text{ m/s}$ ) eine leichte Verschiebung des Halterings beobachtet. Bei Produkten mit noch höherer Viskosität könnte eine zusätzliche Befestigung nötig sein.

Die in Abbildung 57 (Links) gezeigte Halterung für 4 Prüfkörper wurde von Madani [4] und Koch [131] bei der Untersuchung der Emulsionscopolymerisation von Styrol und Butylacrylat beziehungsweise bei der inversen Emulsionspolymerisation von NVP in Weißöl bei Verwendung eines Schrägblattrührers erfolgreich eingesetzt. Sie basiert auf dem in Abbildung 57 (Mitte) gezeigtem Aufbau für 8 Prüfkörper, der sich durch die gebogenen Haltestangen auch für wandnahe Ankerrührer eignet. Für Produkte mit hohen Viskositäten und bei hohen Rührerdrehgeschwindigkeiten ( $120 \text{ min}^{-1}$  DN180 Reaktor;  $200 \text{ min}^{-1}$  DN110 Reaktor, Umlaufgeschwindigkeit  $1 \text{ m/s}$ ) eignete sich die Befestigung mit Krokodilsklemmen nicht mehr, da die Prüfkörper verschoben oder gar mitgerissen wurden. Beim Abnehmen des Deckels kann der Ankerrührer gegen die Prüfkörper stoßen und sie abreißen. Diese Probleme traten bei der Emulsionspolymerisation und bei Verwendung von Schrägblattrührern nicht auf. Darüber hinaus sind die Krokodilsklemmen entgegen der Kennzeichnung im vorliegenden Fall nicht vollständig aus Edelstahl. Die Spiralfeder in der Klemme korrodierte bereits nach einer Reaktionsdurchführung, obwohl sie nicht im Reaktionsmedium eingetaucht war. Der Initiator VA-044 enthält gebundenes HCl, jedoch sind die Mengen so gering, dass das Produkt einen pH-Wert von etwa 7 hat. Madani und Koch beobachteten bei ihren Arbeiten zur Emulsionspolymerisation keine Korrosion, obwohl die Klemmen ganz in das Reaktionsmedium eintauchten.

Aufgrund der Probleme wurde eine feste Fixierung erprobt (Abbildung 57 Rechts), bei der angeschweißte Schrauben genutzt wurden. Die Prüfkörper hatten ein Loch und wurden mit Unterlegscheiben und Mutter auf der Schraube fixiert. Dieser Aufbau wurde erfolgreich auch bei hohen Viskositäten eingesetzt.

Ein Problem dieser Halterung ist die Befestigung von Glasprüfkörpern. In dieser Arbeit wurden Menzelgläser mit 1 mm Dicke eingesetzt, welche auch mit Beschichtungen kommerziell verfügbar sind. Bei der Fixierung durch Anschrauben herrscht ein hoher Anpressdruck. Die Prüfkörper können bei der Reaktion brechen und Bruchstücke sogar den Rührer blockieren. Wenn die Glasprüfkörper nicht fest genug angeschraubt werden, können sie sich bei der Reaktion lösen und dann brechen oder den Rührer blockieren. Es wurden Unterlegscheiben aus Edelstahl, relativ hartem PVA und relativ weichem Teflon ausprobiert, ohne dass das Problem beseitigt werden konnte.

Um dünne, empfindliche Glasprüfkörper zu fixieren, müsste ein Aufbau verwendet werden, bei dem die Gläser an zwei Stellen fixiert werden, damit die Gläser nicht verschoben werden können und der Anpressdruck klein genug ist. Eine Alternative ist die Verwendung dickerer Gläser.

Während Madani [4] und Koch [131] mit 4 Prüfkörpern in einem DN120 Reaktor arbeiteten, wurde in dieser Arbeit ein Aufbau mit 6 Prüfkörpern im DN110 Reaktor gewählt. Die Körper haben etwa 5 cm Eintauchtiefe und beanspruchen in der ringförmigen Anordnung etwa 50 % der Austauschfläche zwischen dem inneren und äußeren Reaktorvolumen. Dadurch könnten sie den Wärmetransport im Reaktor signifikant beeinflussen. Um dies auszuschließen, wurden Reaktionen mit 20 % Massenanteil NVP und 0,2 % Molanteil VA-044 jeweils mit und ohne Prüfkörper verglichen (Abbildung 58).

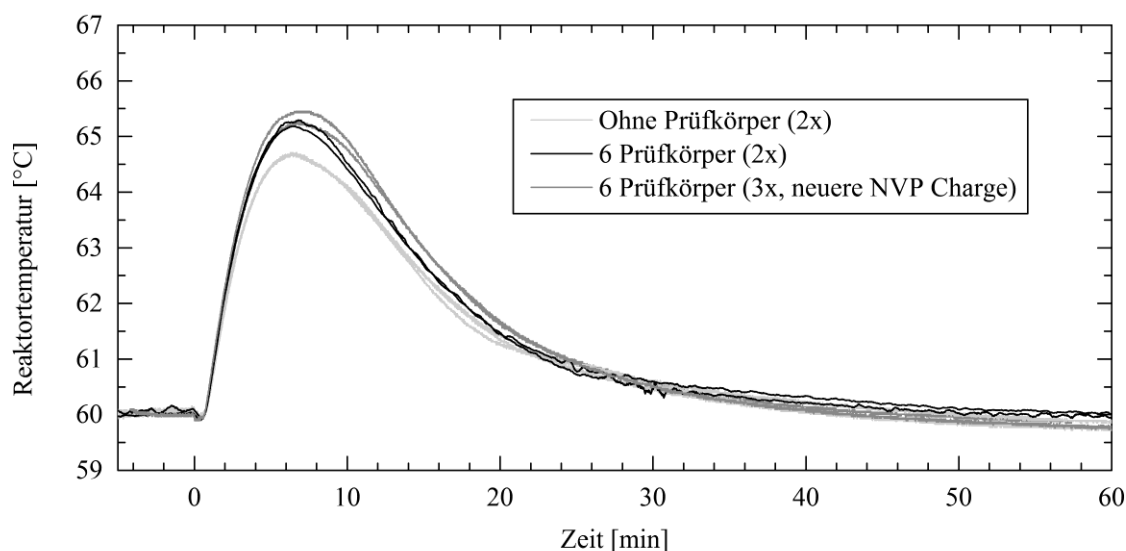


Abbildung 58: Vergleich der thermischen Verläufe bei der Polymerisation von 20 % Massenanteil NVP und 0,2 % Molanteil VA-044 mit Bestückung von 6 Prüfkörpern und ohne Prüfkörper. Ausschnitt der ersten 60 Minuten.

Die Temperaturprofile der ausgewählten Beispielreaktionen sind bei gleicher NVP Charge im Wesentlichen gleich. Bei unterschiedlichen Chargen wurden deutlich unterschiedliche Temperaturverläufe gemessen. Bei einer neueren („frischen“) Charge war die Abweichung zwischen den drei Versuchen sehr gering. Sie wurden kurz hintereinander durchgeführt und es wurde auf möglichst gleiche Versuchsdurchführung geachtet. Der thermische Verlauf ist also von der NVP Charge und der Durchführung abhängig und kaum davon, ob Prüfkörper im Reaktor vorhanden sind. Versuche mit weniger oder anderen Prüfkörpern (Teflon oder Glas statt Metall) oder ohne Prüfkörper sind vergleichbar.

#### Weitere Methoden der Belagsbestimmung im 1,4 L Maßstab:

Im 1,4 L Maßstab tritt auch Belagsbildung am Rührer und auf der Reaktorinnenwand auf. Die Belagsbildung im Reaktor ist nicht direkt messbar, jedoch kann die Ausbeute der Reaktion als Maß dafür verwendet werden. Sie ist aber sehr von der Durchführung abhängig, da so auch Produkt im Auslass des Reaktors mitgezählt wird. Die Belagsbildung am Rührer ist direkt bestimmbar, indem er abgeschraubt, getrocknet und gewogen wird.

Die Ergebnisse einer Versuchsreihe wurden mittels statistischer Versuchsplanung ausgewertet und die Methoden verglichen. Die Anpassungsgenauigkeit war mit  $R^2_{\text{koriert}} = 0,58$  und  $0,54$  für die Bestimmung am Rührer und über die Ausbeute sehr schlecht und ist daher für die Untersuchung der Belagsbildung im vorliegenden Modellsystem nicht geeignet. Daher wird ausschließlich die Belagsbildung auf Prüfkörpern betrachtet, bei der die Anpassungsgenauigkeit mit  $R^2_{\text{koriert}} = 0,96$  sehr gut war.

#### Einfluss der Form der Prüfkörper auf die Belagsmenge:

Bei der Belagsbildung von PVP auf Prüfkörpern bildet sich sowohl im 28 mL als auch im 1,4 L Maßstab beim Abfließen des Produktes vom Prüfkörper eine Wulst aus nicht abtropfendem Produkt, wie Abbildung 59 (Links) skizziert. Es wurden daher Prüfbleche modifiziert, indem die Kanten *entweder* längs *oder* seitlich angespitzt wurden (Abbildung 59 Rechts). Es sollte untersucht werden, ob die Form der unteren Kante ein Abfließen oder Abtropfen erleichtert und die Belagsbildung verringert wird.

Dazu wurden Polymerisationen von NVP mit einem Massenanteil von 25 % und 0,2 % Molanteil Initiator VA-044 durchgeführt, die Menge des Belags bestimmt und die Form der Wulst dokumentiert. Die Messwerte sind im Anhang Tabelle 31 (Anhang Seite 193) aufgelistet und in Abbildung 60 dargestellt.

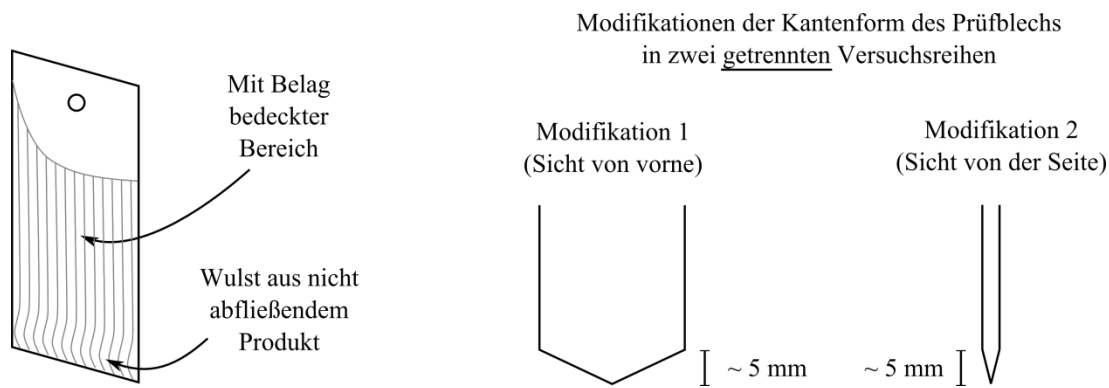


Abbildung 59: Links: Skizze der Wulst aus nicht abtropfendem Produkt. Rechts: Zwei Arten der Modifikation, bei denen längs oder seitlich angespitzt wurde.

Das seitliche Anspitzen (Abbildung 59 Mitte) senkte die Belagsbildung signifikant gegenüber dem länglichen Anspitzen (Abbildung 59 Rechts). Ein t-Test zeigte eine Wahrscheinlichkeit von nur 4,9 %, dass beide Verteilungen gleich sind. Das Anspitzen der Länge nach (Abbildung 59 Rechts) senkte die Belagsbildung kaum gegenüber den Prüfkörpern ohne Modifikation. Ein t-Test zeigte eine Wahrscheinlichkeit von 29,2 %, dass die Verteilung der Belagsbildung auf dem modifizierten Blech, der auf dem nicht modifizierten Prüfblech entspricht. Die Verringerung der Belagsbildung durch Modifikation 1 (Abbildung 59 Mitte) rührt daher, dass durch das Anspitzen die Fläche, an der sich die Wulst bildet, verkleinert, wie Abbildung 61 zeigt. Die Berücksichtigung der mit Belag bedeckten Fläche (Abbildung 60 Rechts) ergibt keine weiteren Erkenntnisse.

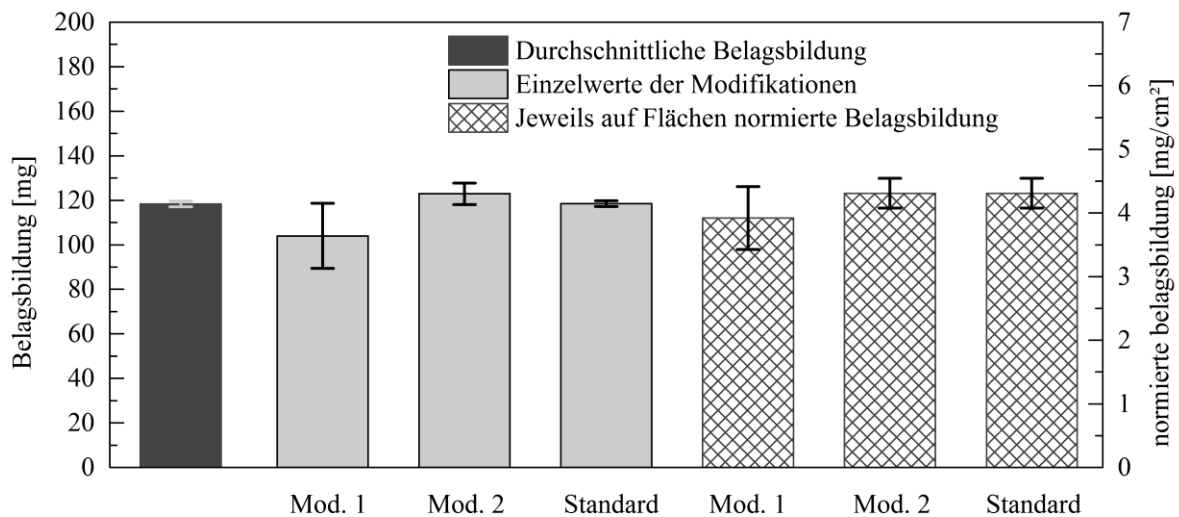


Abbildung 60: Gemessene Belagsbildung bei der Untersuchung des Einflusses der Kantenform. Links: Einzelwerte der Modifikationen. Rechts: Auf die mit Belag bedeckte Oberfläche bezogene Belagsbildung. Die Fehlerbalken sind die Standardabweichung  $1 \sigma$ .



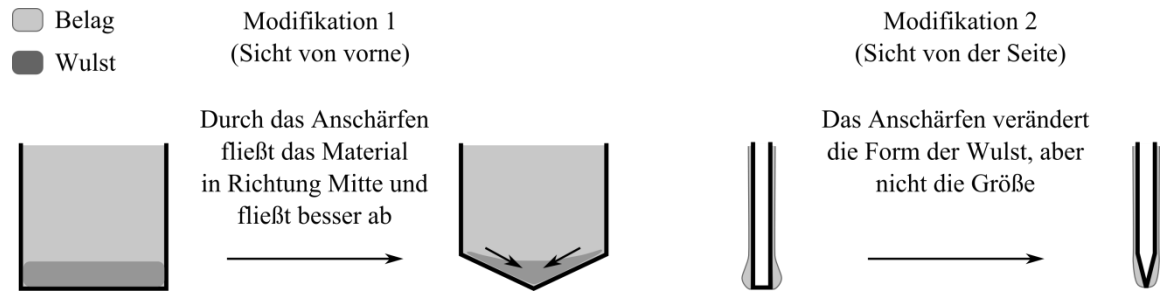


Abbildung 61: Einfluss der Kantenform auf die Form und Größe der Wulst. Gezeigt sind die unteren Teile der Prüfkörper. Links: Ansicht des unteren Teils von vorne. Rechts: Ansicht des unteren Teils von der Seite.

Aus den Versuchen über die optimale Form der Prüfkörper können Methoden zur Verringerung der Belagsbildung abgeleitet werden. Bei Systemen, bei denen Hindernisse beim Abfließen des Produktes ein Faktor bei der Belagsbildung ist, kann eine Bauform von Reaktoreinbauten, die das Abfließen begünstigt, die Belagsbildung senken.

### 8.3 Mögliche Einflussgrößen auf die Belagsbildung von Polyvinylpyrrolidon

Die Menge und Art der Belagsbildung kann je nach Prozess von verschiedenen Faktoren abhängen. Die statistische Versuchsplanung ermöglicht die Analyse und Optimierung eines Prozesses auch dann, wenn viele Einfluss- oder Zielgrößen vorliegen. Wichtig ist, dass alle vermuteten Einflussgrößen einbezogen werden. Inhalt dieses Kapitels ist die Aufstellung einer Einflussgrößen-Zielgrößen-Matrix.

Polyvinylpyrrolidon ist ein transparentes wasserlösliches Polymer, das bei der wässrigen Lösungspolymerisation als viskose Lösung anfällt. Daraus ergibt sich die Viskosität als mögliche Einflussgröße. Weitere Einflussgrößen sind die Reaktionsbedingungen, weitere Produkteigenschaften wie Oberflächenspannung oder Molmasse und die Eigenschaften der Oberfläche, auf denen sich der Belag bildet. In Tabelle 10 ist eine Matrix mit relevanten Einflussgrößen für das vorliegende Modellsystem gezeigt.

Tabelle 10: Matrix des vermuteten Einflusses von möglichen Größen auf die Zielgrößen.

Einflussgrößen	Einfluss auf die Belagsbildung	
Monomer/Polymergehalt	++	unabhängig variierbar
Initiatorkonzentration	++	
Temperatur	++	
Rührerdrehgeschwindigkeit	○	
Anwesenheit von Sauerstoff	○	
Viskosität der Produktlösung	++	miteinander korrelierend
Molmasse / Molmassenverteilung	+	
Oberflächenspannung der Produktlösung	+	
Oberflächenenergie der Materialien	+	
Oberflächentextur und -rauheit der Materialien	○	
Chemische Reaktion auf einer Oberfläche	○	
Strömungen/Scherkräfte an Bauteilen	–	

++ starker vermuteter Einfluss; + vermuteter Einfluss; ○ schwacher vermuteter oder unbekannter Einfluss;

– vermutlich kein Einfluss

Lediglich die ersten 5 Einflussgrößen, Initiatorkonzentration, Monomergehalt, Temperatur, Sauerstoff und Rührerdrehgeschwindigkeit, sind unabhängig voneinander einstellbare Einflussgrößen. Weitere Einflussgrößen sind die Produkteigenschaften. Sie korrelieren miteinander und sind nicht unabhängig variierbar. Ihr Einfluss wird untersucht, indem mit den Modellen, die sich aus der statistischen Versuchsplanung ergeben, je ein Wert konstant gehalten

wird und das Verhalten der jeweils anderen Eigenschaft betrachtet wird. Hieraus soll ein Modell für die Belagsbildung abgeleitet werden.

Abgekoppelt davon wird der Einfluss der Oberflächen untersucht und dabei der Fokus auf die Oberflächenspannungen beziehungsweise -energien und die Oberflächentextur und -rauheit gelegt. Unabhängig von den Reaktionsbedingungen sollen eventuelle chemische Reaktionen auf Prüfoberflächen während der Reaktion untersucht werden.

Besonders bei dispersen Systemen sind die Strömungsverhältnisse, eingetragene Energie und Scherkräfte im Reaktor und an Bauteilen für die Belagsbildung wichtig. Die Rührerdrehgeschwindigkeit ist daher eine wichtige Größe. Das vorliegende Modellsystem ist eine homogene Lösung, bei der die für die Belagsbildung relevanten Scherraten so klein sind, dass sie im newtonschen Plateau der strukturviskosen Rohprodukte sind. Der Einfluss von Strömungsverhältnissen ist daher im vorliegenden Modellsystem ausgeschlossen. Allerdings sind aufgrund der unterschiedlich starken Durchmischung die thermischen Verläufe und die Produkteigenschaften bei veränderten Rührerdrehgeschwindigkeiten unterschiedlich, sodass ihr Einfluss untersucht wird.

Ein Ziel dieser Arbeit ist alle vermuteten Einflussgrößen zu untersuchen und die jeweilige Methode zu veranschaulichen, damit sie auf andere Probleme angewendet werden kann.

## 8.4 Einfluss von Monomer- und Initiatorgehalt auf die Belagsbildung

Zu den unabhängig einstellbaren Einflussgrößen auf die Belagsbildung gehören der Monomer- und Initiatorgehalt. Mittels statistischer Versuchsplanung wurden im 28 mL und im 1,4 L Maßstab Versuchsreihen durchgeführt, bei denen der Massenanteil Monomer zwischen 10 und 30 % und der Initiatorgehalt zwischen 0,2 und 1,6 % Molanteil beziehungsweise 0,1 bis 0,8 % Molanteil variiert wurde. Inhalt dieses Kapitels sind die Einflüsse des Monomer- und Initiatorgehalts auf die Belagsbildung im 28 mL und 1,4 L Maßstab.

### Versuchsräume der Versuchsreihen im 28 mL und 1,4 L Maßstab:

Auf Basis der Versuche zur Nachstellung einer kommerziellen PVP-Produktpalette (Kapitel 8.1, Seite 75) wurde ein Versuchsraum für eine Reihe im 28 mL Maßstab ausgewählt und mit statistischer Versuchsplanung ein Plan mit 18 Versuchen erstellt (Abbildung 62 Links). Der Initiatorgehalt wurde in einem großen Bereich zwischen 0,2 und 1,6 % Molanteil variiert. Die Software Stavex bot die Möglichkeit eine Einflussgröße logarithmisch zur Basis 2 zu variieren, was einer Verdoppelung pro Stufe entspricht, aber in der Auswertung zu äquidistanten Abständen der Versuchspunkten führt. Da die Entwicklung im gesamten Versuchsraum unter

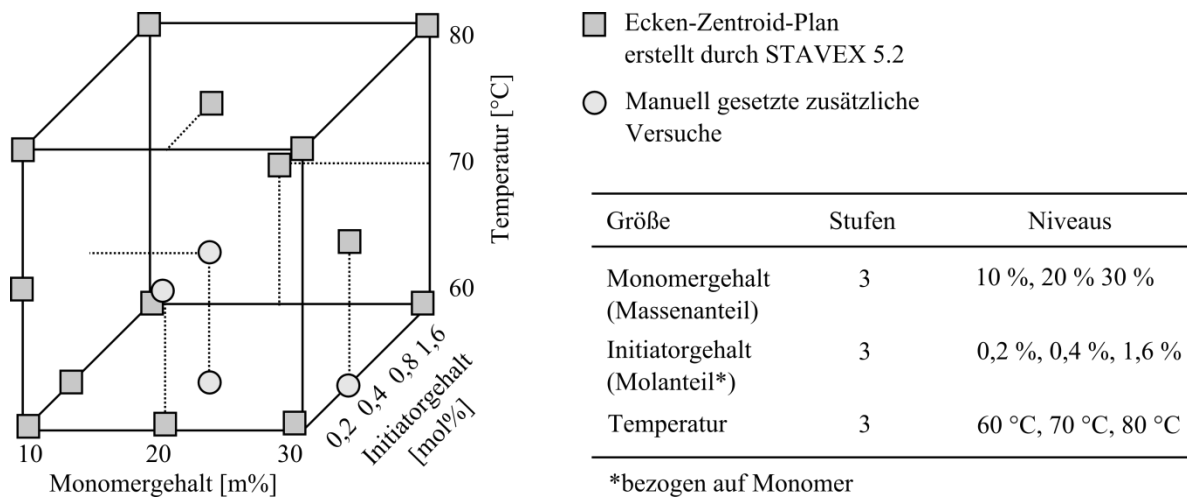


Abbildung 62: Darstellung des erstellten eckenzentrierten Versuchsplans zur Untersuchung der Belagsbildung im 28 mL Maßstab. Der Initiatorgehalt ist vierstufig, aber nur drei Stufen wurden belegt. m% = Massenanteil in Prozent. mol% = Molanteil in Prozent bezogen auf Monomer.

sucht werden sollte, wurde der in Abbildung 62 gezeigte Ecken-Zentroid-Plan gewählt. Eine D-Optimierung verbessert die Bestimmung der Einflüsse und Interaktionen.

Beim Ecken-Zentroid-Plan sind Versuchspunkte auf den Ecken, Kanten und Flächen platziert. Die Randomisierung der Versuchsreihenfolge wurde eingeschränkt, indem die Temperatur auf eine „schwierig“ zu variierende Größe gesetzt wurde. Die VIF-Werte (variance inflation factor) waren bei Berücksichtigung aller Effekte im schlechtesten Fall 1,23 und damit sehr gut (Schwellwert: 4).

Basierend auf vorangegangenen Ergebnissen wurde im 1,4 L Maßstab ein Versuchsplan erstellt, der zur Modellierung der Belagsbildung und der Produkteigenschaften dienen sollte. Die Einflussgrößen und Effekte sollten durch das Modell so gut beschrieben sein, dass keine Versuche mehr nötig waren, um Einflüsse weiter zu untersuchen. Nachdem die Temperatur als Faktor entfernt wurde (Details in Kapitel 8.5, Seite 99), wurde ein optimal custom response surface Plan mit 14 Versuchen ausgewählt, der nur noch Monomer- und Initiatorgehalt als Einflussgrößen enthält und ebenfalls D-optimiert ist (Abbildung 63). Bei dieser Art Versuchsplan werden die Versuchspunkte statistisch im Versuchsraum verteilt. Zur Erhöhung der Genauigkeit enthielt er drei lack-of-fit-Punkte und zwei zusätzliche Modellpunkte.

Die zusätzlichen Versuche ermöglichen eine Auswertung für kubische Modelle, jedoch sind die VIF-Werte mit bis zu 26,5 (strenger Schwellwert: 10) schlecht. Bei einer quadratischen Auswertung betragen sie im schlechtesten Fall 1,48 und sind damit gut. Ein Versuchspunkt bei 30 % Monomer wurde von 0,1 % Initiator auf 0,2 % Molanteil Initiator verschoben, um Probleme durch zu hohe Viskosität zu vermeiden.

Bei allen Versuchen wurde die Belagsbildung auf Edelstahlprüfkörpern 1.4301 (V2A) mit IIIc Oberfläche (kalt gewalzt) gemessen und die mit Belag bedeckte Oberfläche bestimmt.

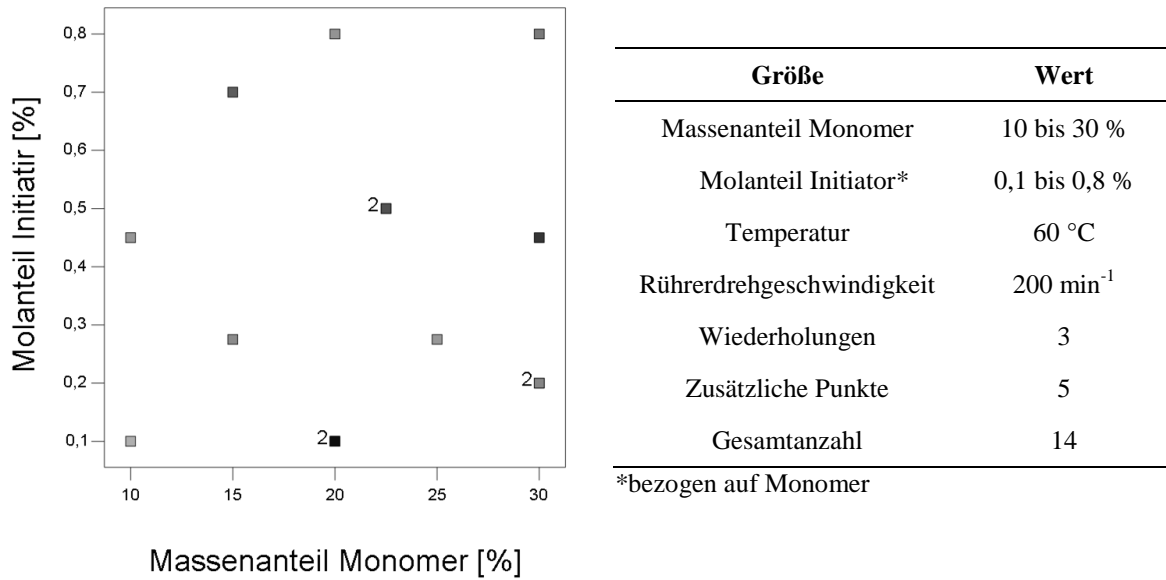


Abbildung 63: Darstellung des erstellten optimal custom Plans zur Untersuchung der Belagsbildung im 1,4 L Maßstab.

Einfluss des Monomer- und Initiatorgehalts auf die Belagsbildung im 28 mL Maßstab:

Im ungerührten 28 mL Reaktor wurde gemäß Kapitel 7.3 (Seite 69) die Belagsbildung in 18 Versuchen bestimmt. Die Belagsbildung variierte zwischen 10,7 und 359,2 mg beziehungsweise 0,01 und 38,9 mg/cm<sup>2</sup>. Die vollständigen Ergebnisse der Versuchsreihe sind im Anhang

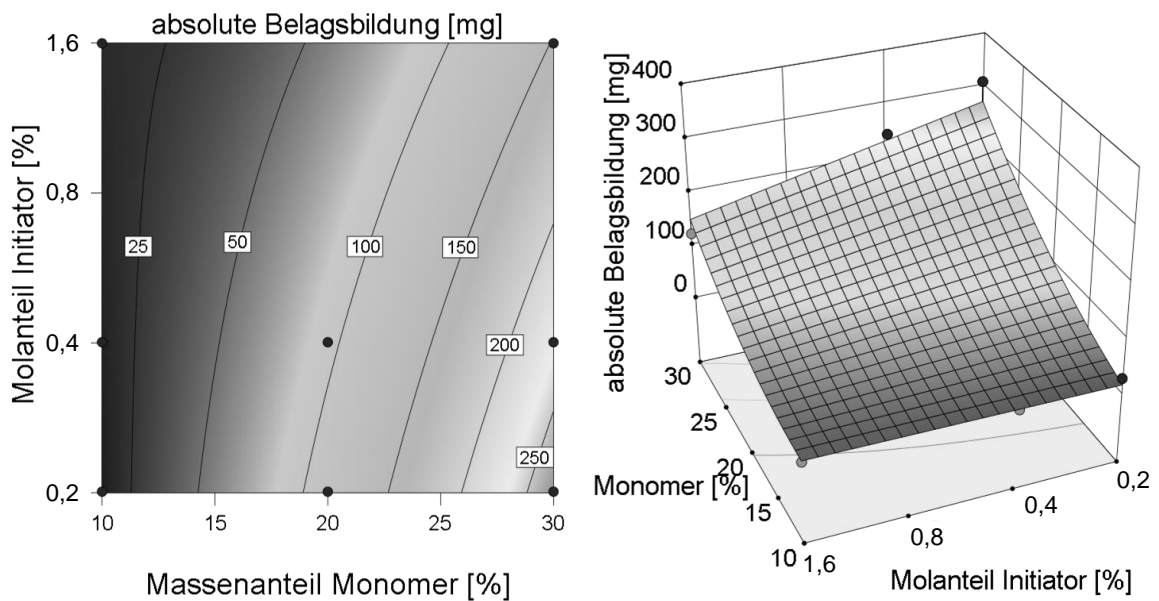


Abbildung 64: Einfluss des Monomer- und Initiatorgehalts auf die absolute Belagsbildung in [mg] bei 60 °C. Molanteil Initiator wurde mit log<sub>2</sub> variiert, um äquidistante Abstände bei Verdoppelung zu bewirken.

in Tabelle 35 (Seite 195) aufgeführt. Nach Entfernen nicht signifikanter Effekte, wurde ein Modell mit sehr guter Anpassungsgenauigkeit erhalten ( $R^2_{\text{korrigiert}} = 0,9330$ ). Die Zielgröße der Belagsbildung wurde zur Vereinfachung der Diskussion nicht transformiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 64 gezeigt und im Anhang in Tabelle 37 (Seite 197) vollständig aufgeführt.

Tabelle 11: Zusammenfassung des Modells zur Beschreibung der absoluten Belagsbildung in [mg] eines auf signifikante Effekte reduzierten Modells. Bei codierten Faktoren wurde der niedrigste Wert auf  $-1$  und der höchste auf  $+1$  gesetzt. Der Initiatorgehalt wurde vorher mit  $\lg_2$  transformiert.

Codierter Faktor	Einfluss	$\pm 1 \sigma$	p-Wert
Offset	+66,43	$\pm 9,23$	
Monomergehalt	+79,25	$\pm 6,54$	< 0,0001
Initiatorgehalt	-28,62	$\pm 6,48$	0,0010
Temperatur	-18,52	$\pm 6,21$	0,0125
Monomer $\cdot \lg_2$ Initiator	-31,34	$\pm 7,36$	0,0013
Monomer $\cdot$ Temperatur	-17,41	$\pm 7,05$	0,0311
Monomergehalt <sup>2</sup>	+30,18	$\pm 11,01$	0,0192

Im Model ist zu sehen, dass der Monomergehalt den größten Einfluss auf die Belagsbildung hat. Auch ist eine deutliche Interaktion mit dem Initiatorgehalt vorhanden, die bewirkt, dass bei niedrigen Monomergehalten, der Initiatorgehalt die Belagsbildung kaum beeinflusst, bei hohen Monomergehalten jedoch stark. Der Einfluss der Temperatur, sowie ihre Interaktionen sind klein und teilweise nicht signifikant. Für die Versuchsreihen im 1,4 L Maßstab kann die Temperatur als Einflussgröße entfernt werden. Dies wird in Kapitel 8.5 (Seite 99) näher diskutiert.

Nach der Reaktion bleibt auf den Prüfkörpern eine Schicht Produkt mit dem Lösungsmittel Wasser übrig. Der Belag trocknet und wiegt je nach Polymergehalt entsprechend mehr oder weniger. Um den Einfluss des Monomergehaltes näher zu untersuchen, wurden alle gemessenen Belagsmengen auf den Monomergehalt in [%] normiert und als Zielgröße mit statistischer Versuchsplanung ausgewertet. Die Belagsbildungen variierten zwischen 1,07 und 13,92 mg/%. Es ergab sich ein Modell, bei dem keine quadratischen Effekte mehr vorhanden sind und bei dem die Interaktion aus Monomergehalt und Temperatur nicht signifikant ist. Das Modell ist im Anhang in Tabelle 38 (Seite 197) vollständig aufgeführt und in Abbildung 65 gezeigt.

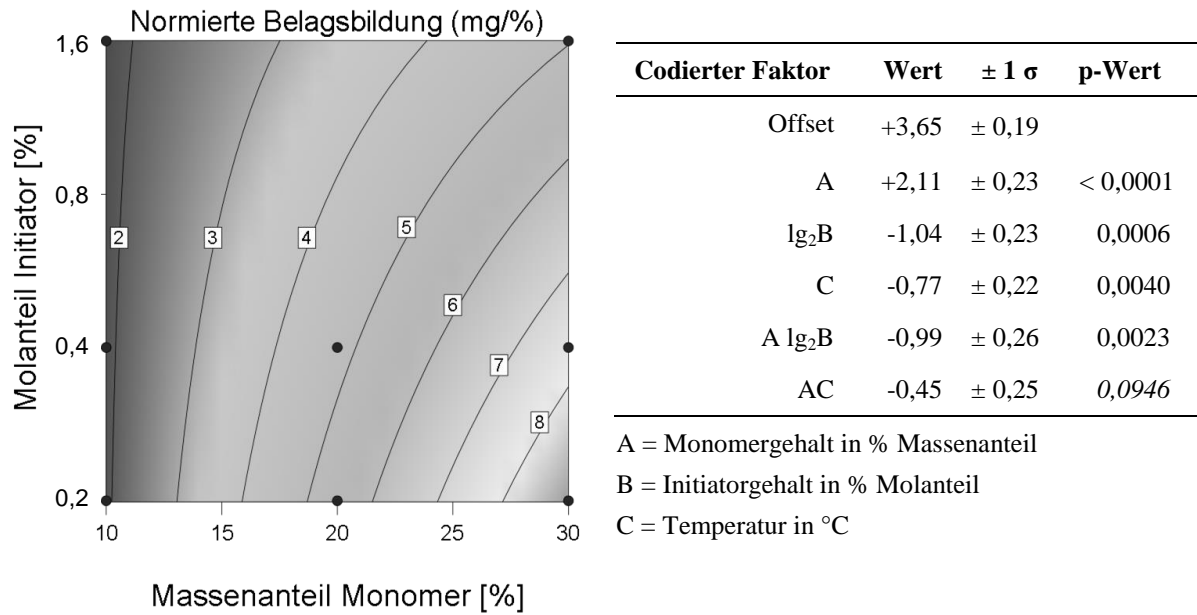


Abbildung 65: Einfluss des Monomer- und Initiatorgehalts auf die auf den Polymergehalt normierte Belagsbildung in [mg/%] bei 60 °C. Molanteil Initiator wurde mit  $\log_2$  variiert, um äquidistante Abstände bei Verdoppelung zu bewirken.

Wird der Polymergehalt herausgerechnet, ist, im Gegensatz zu vorherigen Modellen, der Einfluss des Monomergehaltes im Verhältnis zum Initiatorgehalt nicht mehr so hoch, aber noch dominierend. Die Spannbreite der Belagsbildung, die auf den Polymergehalt normiert wurde, ist kleiner als die der absoluten Belagsbildung, variiert jedoch immer noch um etwa eine Dekade. Der Monomer- beziehungsweise Polymergehalt hat also einen über seinen bloßen Massenanteil hinaus gehenden großen Einfluss auf die Belagsbildung. Hierfür gibt es im vorliegenden Modellsystem keinen plausiblen Grund, sodass die Belagsbildung über eine der Produkteigenschaften beeinflusst werden muss.

Ein weiterer Blickwinkel ist die Betrachtung der auf die Oberfläche bezogenen relativen Belagsbildung in [mg/cm<sup>2</sup>]. Da im ungerührten 28 mL Maßstab die Eintauchtiefe sehr konstant ist, hat die bedeckte Oberfläche hier nur einen untergeordneten Einfluss auf die Belagsbildung (Anhang Tabelle 39, Seite 198).

#### Mit Belag bedeckte Fläche im 1,4 L Maßstab:

Bei dem Versuchsaufbau im 1,4 L Maßstab tauchten die Prüfkörper nicht vollständig in die Reaktionslösung ein. Je nach Reaktionsbedingungen kann die mit Belag bedeckte Fläche unterschiedlich sein. Zu den Gründen zählen: Unterschiedliche Strömungsverhältnisse aufgrund unterschiedlicher Viskosität (Details in Kapitel 8.6, Seite 103), Volumenkontraktion und Bläschen in der Produktlösung. Die mit Belag bedeckte Fläche in [cm<sup>2</sup>] wurde gemäß Kapitel 7.3 (Seite 69) auf Prüfkörpern aus Edelstahl mit IIIc Oberfläche bestimmt. Das Modell ist in Abbildung 66 gezeigt und im Anhang in Tabelle 52 (Seite 206) vollständig aufgeführt.

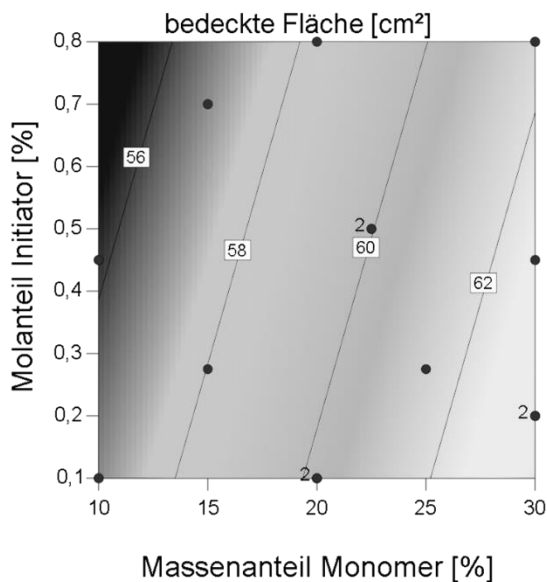


Abbildung 66: Einfluss des Monomer- und Initiatorgehalts auf die mit Belag bedeckte Oberfläche in [cm<sup>2</sup>] bei 60 °C und 200 min<sup>-1</sup> Rührerdrehgeschwindigkeit.

Die Größe der mit Belag bedeckten Oberfläche variiert zwischen 55,5 und 65,5 cm<sup>2</sup> und ist hauptsächlich von der Monomerkonzentration und geringfügig von der Initiatorkonzentration abhängig. Die bedeckte Fläche korreliert mittelstark mit der Viskosität (Faktor 0,57), was auf unterschiedliche Strömungsverhältnisse beim Rühren hindeutet, welche in Kapitel 8.6 (Seite 103) näher diskutiert werden. Bei hohen Viskositäten kommt der Einfluss der Bläschen in der Produktlösung zum Tragen, die das Volumen der Reaktionsmasse erhöhen. Die Volumenkontraktion ist für die bedeckte Oberfläche kein dominierender Faktor.

Für die Betrachtung der Belagsbildung muss die bedeckte Oberfläche im vorliegenden System immer mit einbezogen werden und darf nicht aufgrund der aufbaubedingt immer gleich bleibenden Eintauchtiefe als konstant angesehen werden.

#### Einfluss des Monomer- und Initiatorgehalts auf die Belagsbildung im 1,4 L Maßstab:

Die Methode zur Untersuchung der Belagsbildung wurde vom 28 mL auf den 1,4 L Maßstab übertragen. Anders als im 28 mL Reaktor, wird im 1,4 L Maßstab gerührt, was die Größe der Kontaktfläche der Prüfkörper mit der Reaktionsmasse beeinflusst und die mit Belag bedeckte Fläche zu einer Einflussgröße macht. Inhalt dieses Abschnitts ist die Belagsbildung im 1,4 L Reaktor und die mit Belag bedeckte Fläche auf den Prüfkörpern.

Nachdem die Temperatur als Einflussgröße ausgeklammert wurde (siehe Kapitel 8.5, Seite 99) wurde in einer Versuchsreihe die Belagsbildung im 1,4 L Maßstab untersucht. Dabei wurden unter anderem je zwei Prüfkörper aus Edelstahl (1.4301, V2A, kalt gewalzt) gemessen und die Belagsbildung beider Prüfkörpern zusammengezählt. Der Versuchsplan und alle Ergebnisse sind im Anhang in Tabelle 42 (Seite 200) gezeigt. Die absolute Belagsbildung variierte zwischen 24,7 und 390,6 mg und die relative auf die Oberfläche bezogene Belagsbildung zwischen 0,39 und 6,1 mg/cm<sup>2</sup>. Nach Entfernung nicht signifikanter Effekte ergibt sich



ein Modell mit einer korrigierten Anpassungsgenauigkeit von  $R^2_{\text{korrigiert}} = 0,9614$ . Das Modell zur relativen Belagsbildung in  $[\text{mg}/\text{cm}^2]$  ist mit  $R^2_{\text{korrigiert}} = 0,9834$  ebenfalls sehr gut. Beide Modelle sind in Abbildung 67 gezeigt und im Anhang in Tabelle 44 bis Tabelle 48 vollständig aufgeführt.

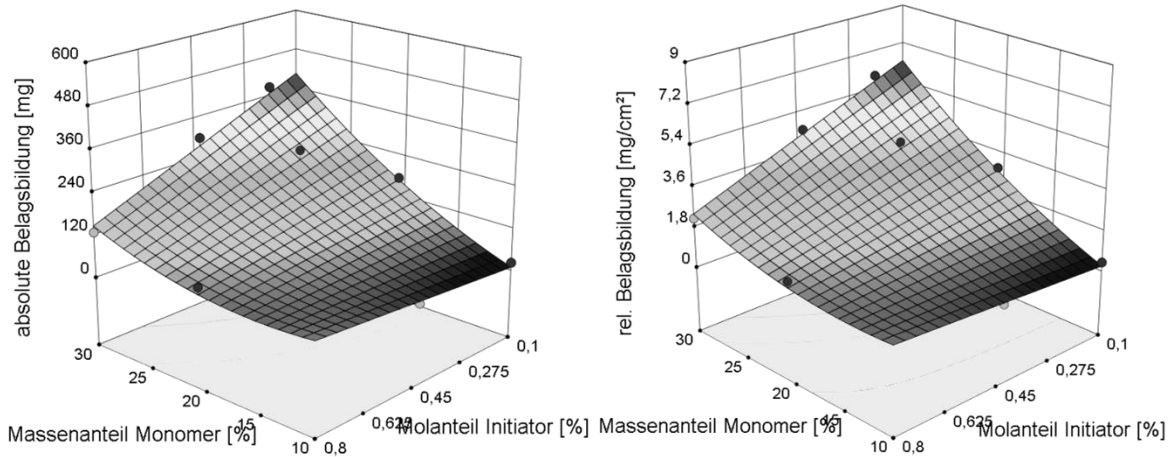


Abbildung 67: Einfluss des Monomer- und Initiatorgehalts auf die absolute Belagsbildung in  $[\text{mg}]$  (Links) und die auf die Oberfläche bezogene relative Belagsbildung (Rechts). 1,4 L Maßstab.

Die Spannbreite der relativen Belagsbildung und der absoluten Belagsbildung sind etwa gleich und die Systeme verhalten sich sehr ähnlich. Die Signifikanz der Effekte und die Anpassungsgenauigkeit sind beim Modell zur relativen Belagsbildung höher (siehe Anhang Tabelle 44, Tabelle 45, Seite 201). Durch Berücksichtigung der mit Belag bedeckten Fläche wurde also ein Störeinfluss herausgerechnet.

Trotz des unterschiedlichen Maßstabs und unterschiedlicher Skalen bei den Initiatorgehalten verhält sich die Belagsbildung im 1,4 L Maßstab sehr ähnlich zum 28 mL Maßstab (siehe Abbildung 64), was durch die Verhältnisse der codierten Faktoren belegt wird. (Anhang: Tabelle 37, Seite 197 und Tabelle 44, Seite 201). Gleiches gilt für die Betrachtung der auf Oberfläche und Polymergehalt bezogenen relativen normierten Belagsbildung, die in Abbildung 68 und im Anhang in Tabelle 47 (Seite 203) für den 1,4 L Maßstab gezeigt ist.

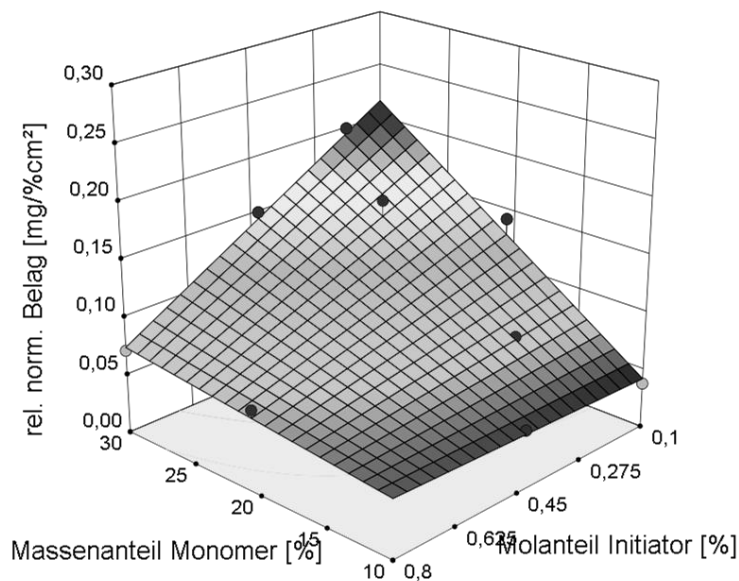


Abbildung 68: Einfluss des Monomer- und Initiatorgehalts auf die relative normierte Belagsbildung in  $[\text{mg}/(\% \cdot \text{cm}^2)]$ , die auf die mit Belag bedeckte Oberfläche und den Polymergehalt bezogen ist.

Die relative und normierte Belagsbildung in  $[\text{mg}/(\% \cdot \text{cm}^2)]$  variierte zwischen 0,039 und  $0,20 \text{ mg}/(\% \cdot \text{cm}^2)$ . In dem Modell sind keine quadratischen Einflüsse mehr signifikant. Durch das Herausrechnen des Monomer-/Polymergehalts wird das Modell einfacher und die Spannweite der Zahlenwerte geringer. Das unterstützt die Annahme, dass der feuchte Belag nach der Reaktion trocknet und seine Masse vom Polymergehalt abhängt. Jedoch hat, wie im 28 mL Maßstab, der Polymergehalt einen über seinen bloßen Massenanteil in der feuchten Belagsschicht hinausgehenden Einfluss auf die Masse des Belags. Mit der alleinigen Betrachtung des Monomer- und Initiatorgehalts lässt sich kein plausibler Grund dafür finden. Es müssen weitere Einflussgrößen einen mechanistischen Einfluss auf die Belagsbildung haben.

Die absolute Belagsbildung korreliert mit 0,85 stark mit der Viskosität. Die Korrelation erhöht sich auf 0,88 und 0,92, wenn die Viskosität und Belagsbildung mit  $\log_{10}$  transformiert werden. Die  $\log_{10}$ -transformierte relative normierte Belagsbildung (Abbildung 68) korreliert mit 0,94 noch stärker mit der  $\log_{10}$ -transformierten Viskosität. Dabei korreliert die absolute Belagsbildung nur mit einem Faktor von 0,76 und -0,46 mit dem Monomer- und dem Initiatorgehalt. Das ist ein Hinweis darauf, dass die Viskosität der Produktlösung die Ursache der Belagsbildung ist. Sie ergibt sich als Produkteigenschaft aus dem Monomer- und Initiatorgehalt beziehungsweise aus dem Polymergehalt und der Molmassenverteilung. Der Einfluss der Viskosität und Molmasse wird in Kapitel 8.7 (Seite 108) diskutiert.

#### Fazit:

Die Belagsbildung und die auf den Polymergehalt normierte Belagsbildung sind im 28 mL und 1,4 L Maßstab sehr ähnlich. Im gewählten Versuchsraum betragen die Belagsbildungen im 28 mL Maßstab zwischen 10,7 und 309,6 mg auf Prüfkörpern mit  $50 \times 25 \text{ mm}$  Größe. Die bedeckte Fläche variierte wenig und lag (beide Seiten) bei etwa  $20,3 \text{ cm}^2$ . Im 1,4 L Maßstab

betrug die Belagsbildung 22,2 bis 390,6 mg auf zusammen zwei Prüfkörpern mit einer Größe von je  $75 \times 25$  mm. Die bedeckte Fläche variierte zwischen 55,5 und 65,5 cm<sup>2</sup> auf zwei Prüfkörper mit je Vorder- und Rückseite. Im gerührten Reaktor im 1,4 L Maßstab war die Belagsbildung etwa gleich stark wie im 28 mL Maßstab. Allerdings war die mit Belag bedeckte Fläche etwa 3 Mal größer und damit die auf die Oberfläche bezogene Belagsbildung kleiner.

Wird im 1,4 L Maßstab die mit Belag bedeckte Fläche herausgerechnet, ergibt sich ein genaueres und signifikanteres Modell. Es wurde also eine Einflussgröße herausgerechnet und damit identifiziert. Die Ursache kann zum Beispiel eine hohe Viskosität sein, die dazu führt, dass Bläschen in die Lösung eingerührt werden und die Dichte der Produktlösung senken, oder die dazu führt, dass der Rührer andere Strömungsverhältnisse verursacht. Die Aspekte werden in den folgenden Kapiteln detailliert besprochen.

Wird der Polymergehalt der Produktlösung aus der Belagsbildung herausgerechnet und die Belagsbildung in [mg/%] betrachtet, wird der Einfluss des Monomer- beziehungsweise Polymergehalts schwächer, bleibt aber der dominierende Faktor der Belagsbildung. Der Polymergehalt beeinflusst die Masse des Belages nur teilweise dadurch, dass bei höheren Monomergehalten mehr Polymer in einer frischen Belagsschicht ist.

Hierfür wird der Einfluss von Produkteigenschaften verantwortlich gemacht, so korreliert die relative normierte Belagsbildung sehr stark mit dem  $\log_{10}$  der Viskosität (Faktor 0,92), die selbst vom Polymergehalt abhängig ist. Der Einfluss von Produkteigenschaften wird in folgenden Kapiteln näher diskutiert.

## 8.5 Einfluss der Temperatur auf die Belagsbildung und Produkteigenschaften

Im vorherigen Kapitel wurde der Einfluss des Monomer- und Initiatorgehalts diskutiert und der Einfluss der Temperatur dabei ausgeklammert. Dabei spielt der Einfluss der Temperatur eine ebenso große Rolle, da sie zum Beispiel Produkteigenschaften wie die temperaturabhängige Viskosität direkt beeinflusst, oder sie über eine andere Zerfallskinetik des Initiators indirekt die Molmassenverteilung und die Viskosität beeinflusst.

Ein Aspekt der statistischen Versuchsplanung ist das Finden von wichtigen und weniger wichtigen Einflussgrößen. Ziel der Versuchsreihe im 28 mL Maßstab, in der die Reaktionstemperatur zwischen 60 und 80 °C variiert wurde, war es weniger wichtige Einflussgrößen vor dem Scale-up auf den 1,4 L Maßstab zu identifizieren. Inhalt dieses Kapitels ist die Diskussion über den Einfluss der Temperatur auf die Belagsbildung und den Produkteigenschaften.

Einfluss der Reaktionstemperatur:

Im 28 mL Maßstab wurde mit statistischer Versuchsplanung in 14 Versuchen der Massenanteil an Monomer zwischen 10 und 30 %, der Molanteil Initiator VA-044 zwischen 0,2 und 1,6 % bezogen auf Monomer sowie die Temperatur zwischen 60 und 80 °C variiert. Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind im Anhang in Tabelle (Seite 195) gezeigt. Es ergab sich ein quadratisches Modell, das nicht signifikante Effekte enthält. Es ist im Anhang in Tabelle 36 (Seite 196) gezeigt und in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Übersicht über das vollständige quadratische Modell zur Beschreibung der absoluten Belagsbildung in [mg]. Bei codierten Faktoren wurde der niedrigste Wert auf  $-1$  und der höchste auf  $+1$  gesetzt. Der Initiatorgehalt wurde vorher mit  $\lg_2$  transformiert.

Codierter Faktor	Einfluss $\pm 1 \sigma$	p-Wert	Signifikant?
Belagsbildung [mg] =			
Offset	+57,76 $\pm$ 13,72		
Monomergehalt	+79,88 $\pm$ 6,77	< 0,0001	
$\lg_2(\text{Initiatorgehalt})$	-28,61 $\pm$ 6,69	0,0027	
Temperatur	-17,09 $\pm$ 6,59	0,0319	
Monomergehalt $\cdot \lg_2(\text{Initiatorgehalt})$	-31,23 $\pm$ 7,59	0,0034	
Monomergehalt $\cdot$ Temperatur	-17,29 $\pm$ 7,22	0,0435	Ja
$\lg_2(\text{Initiatorgehalt}) \cdot$ Temperatur	+10,02 $\pm$ 7,59	0,2234	Nein
Monomergehalt <sup>2</sup>	+27,61 $\pm$ 12,42	0,0570	Ja *
$\lg_2(\text{Initiatorgehalt})^2$	+8,02 $\pm$ 13,49	0,5684	Nein
Temperatur <sup>2</sup>	+5,68 $\pm$ 12,86	0,6704	Nein

\* = wird bei der Entfernung nicht signifikanter Effekte signifikant.

Der quadratische Einfluss der Temperatur und des Initiatorgehalts ist nicht signifikant. Sie wurden aus dem endgültigen Modell entfernt. Durch die veränderte Anpassung an die experimentellen Werte, wurde der quadratische Einfluss des Monomergehalts im Modell signifikant. Auch ist die Interaktion zwischen Initiatorgehalt und Temperatur nicht signifikant. Zwar beeinflusst die Temperatur die Zerfallskinetik des Initiators, jedoch bleibt die Stärke des Effektes bei verschiedenen Temperaturen gleich. Abbildung 69 zeigt einen Vergleich der Belagsbildung bei 60 und 80 °C, der bis auf die Zahlenwerte und Konturlinien der Belagsbildung keine Unterschiede aufweist. Dies entspricht den Werten der Effekte in Tabelle 12.

Ein Ergebnis des Versuchsplans ist, dass die Temperatur und ihre Interaktionen mit anderen Einflussgrößen den kleinsten Einfluss auf die Belagsbildung haben und teilweise nicht signifikant sind. Weiter ist im Vergleich der Zahlenwerte und der Vorzeichen der Einflüsse von Temperatur und Initiatorgehalt zu sehen, dass der Einfluss der Initiatorkonzentration größer

ist und die Belagsbildung in dieselbe Richtung beeinflusst wie die Temperatur. Der Einfluss einer Temperaturänderung kann durch den Einfluss einer Änderung der Initiatorkonzentration abgebildet werden. Die Erkenntnis ergibt sich auch aus einer mechanistischen Betrachtung: Die Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators und damit die Radikalkonzentration in der Reaktionslösung kann gleichermaßen durch eine höhere Temperatur oder durch eine höhere Initiatorkonzentration beeinflusst werden.

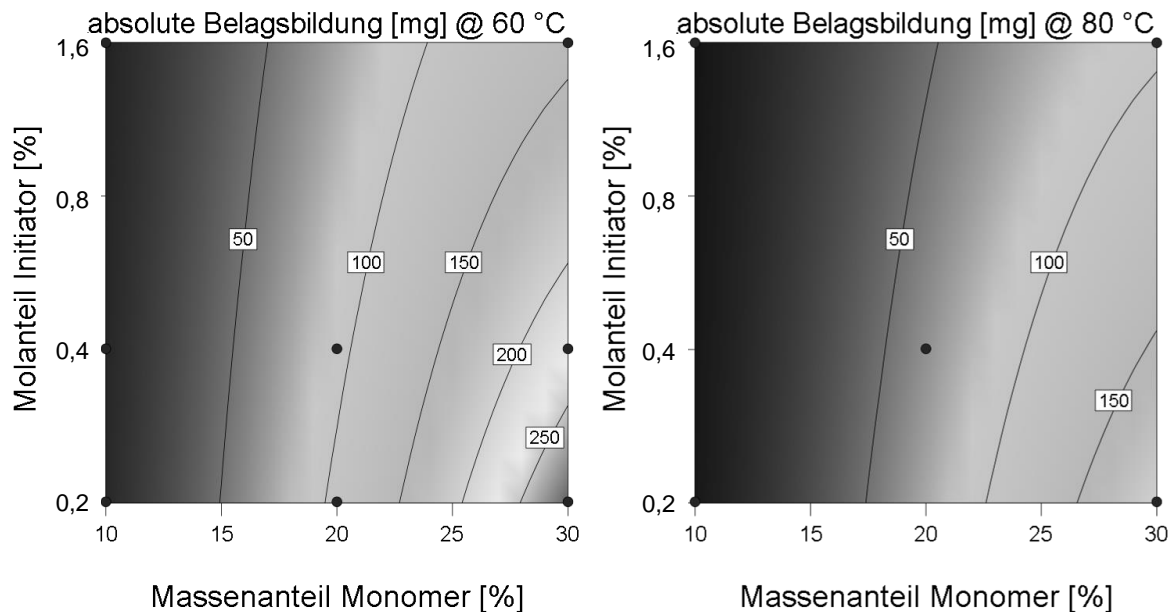


Abbildung 69: Vergleich der Belagsbildung im 28 mL Maßstab bei 60 (Links) und 80 °C (Rechts).

Als Ergebnis der Analyse zum Einfluss der Temperatur ist festzuhalten, dass er am geringsten ist und durch die Initiatorkonzentration abgebildet werden kann. Für das Scale-up auf 1,4 L wurde daher die Temperatur als Einflussgröße entfernt.

#### Einfluss der Temperatur auf die Viskosität und die Molmassenverteilung:

Für die Belagsbildung wurde die Temperatur als schwächste Einflussgröße identifiziert. Sie beeinflusst aber zum Beispiel die Molmassenverteilung und die Viskosität, die wiederum Ursachen für die Belagsbildung sein können.

Für die Diskussion des Einflusses der Viskosität muss beachtet werden, dass bei dem verwendeten Messgerät (Texas Instrument AR-G2) keine Temperaturen über 70 °C empfohlen sind und alle Viskositäten bei 60 °C gemessen wurden. Die Produktlösungen wurden direkt nach der Reaktion vermessen und enthielten viele Bläschen, die die gemessenen Viskositäten verfälschten. Weiterhin wurde eine lange Equilibrierungszeit gewählt, sodass sich vor der Messung im Gerät ein Belag bildete, der bei kleinen Scherraten eine höhere Viskosität vortäusch-

te. Eine statistische Betrachtung ergab ein Modell, bei dem wiederum die Temperatur und ihre Interaktionen den geringsten Einfluss haben oder nicht signifikant sind. Aus den oben genannten Gründen kann eine detaillierte Betrachtung hier nicht erfolgen. Für die Untersuchung im 1,4 L Maßstab wurde die Messmethode angepasst, sodass sie nicht mehr fehlerbehaftet ist.

Die gewichts- und zahlenmittleren Molmassen wurden durch wässrige GPC bestimmt (siehe Anhang Kapitel 12.8, Seite 219). Die vollständigen Modelle sind in Tabelle 40 und Tabelle 41 im Anhang (Seite 198) gezeigt. Die gewichts- und zahlenmittleren Molmassen folgen den gleichen Trends, deswegen wird der Einfluss der Temperatur anhand der gewichtsmittleren Molmasse als Beispiel diskutiert.

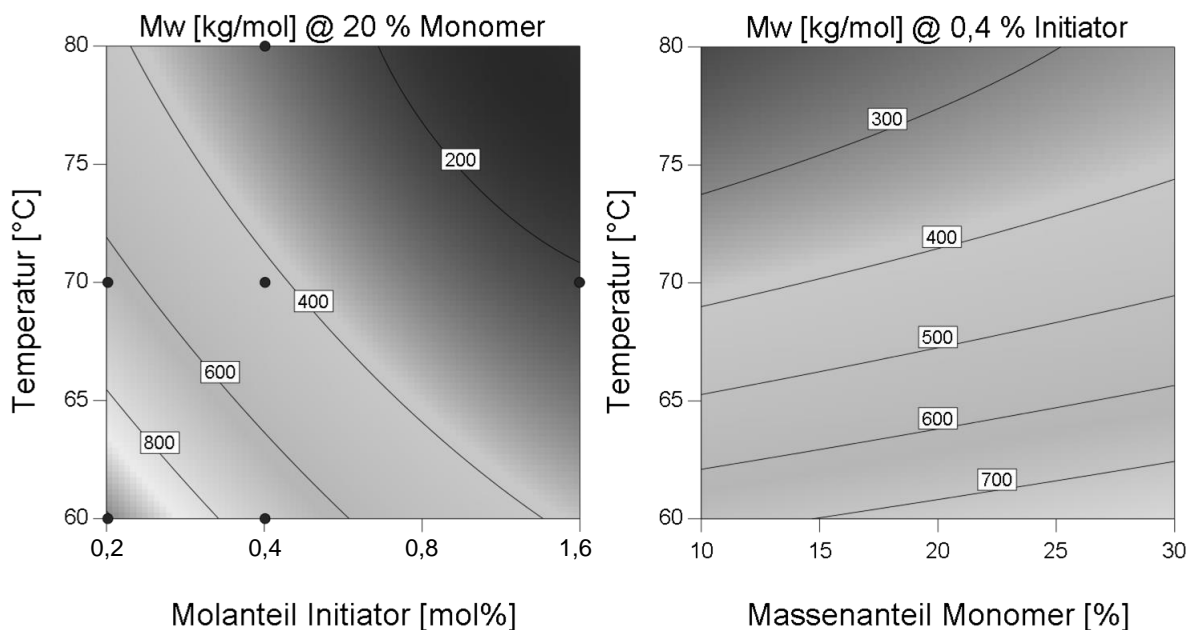


Abbildung 70: Einfluss der Temperatur auf die gewichtsmittlere Molmasse im Vergleich zum Einfluss des Molanteils Initiator (Links) und des Massenanteils Monomer (Rechts), wobei für die jeweilig andere Einflussgröße der mittlere Versuchswert gewählt wurde (siehe Diagrammtitel).

Die Darstellungen der Abhängigkeiten von der Temperatur zeigen, dass die Temperatur und der Initiator die gewichtsmittlere Molmasse etwa gleich stark und in dieselbe Richtung beeinflussen (Abbildung 70 Links). Die Temperaturveränderung kann durch eine Änderung der Initiatorkonzentration abgebildet werden. Das ändert sich mit einem anderen Monomergehalt kaum (Abbildung 70 Rechts). Der Einfluss der Temperatur auf die gewichtsmittlere Molmasse ist am geringsten und es gibt keine signifikante Interaktion zwischen Monomergehalt und Initiatorgehalt. Verschiedene Molmassen sind etwa gleich gut über den Initiatorgehalt oder die Temperatur zugänglich, sodass für die Untersuchung des Einflusses der Molmasse auf die Belagsbildung die Temperatur nicht notwendig ist und im 1,4 L Maßstab nicht berücksichtigt werden muss.

Fazit:

Der Einfluss der Temperatur auf die Belagsbildung und auf die Produkteigenschaften wie Viskosität bei 60 °C und Molmassenverteilungen wurde mittels statistischer Versuchsplanung im 28 mL Maßstab untersucht. Im Allgemeinen war der Einfluss des Monomergehalts am größten und der Einfluss der Temperatur etwa gleich stark oder schwächer als der des Initiatorgehalts. Verschiedene Belagsbildungen, Viskositäten und Molmassen waren gleichermaßen durch Temperaturveränderungen oder durch Änderungen der Initiatorkonzentration zugänglich. Für das Scale-up auf 1,4 L war die Temperatur als Einflussgröße nicht nötig und konnte entfernt werden.

## 8.6 Einfluss der Rührerdrehgeschwindigkeit und der Anwesenheit von Sauerstoff

Neben dem Monomergehalt, Initiatorgehalt und der Temperatur sind die Rührerdrehgeschwindigkeit und die Anwesenheit von Sauerstoff zwei weitere Einflussgrößen, die unabhängig von anderen Einstellgrößen variiert werden können. In homogenen Systemen beeinflusst die Rührerdrehgeschwindigkeit den Stoff- und Energietransport. Ziel ist, dass die Reaktionsmasse stofflich und thermisch möglichst homogen ist. Die auftretenden Strömungen können aber zur Bildung oder Akkumulation von Belägen an Bauteilen oder Grenzflächen führen.

Daneben ist Sauerstoff bekannt dafür, viele Polymerisationen zu verlangsamen oder zu verzögern. Es wurde ein Einfluss von Sauerstoff auf die Belagsbildung beobachtet [39][134][135]. Nebenreaktionen mit Sauerstoff, wie Autooxidation, können zu Verbindungen führen, die Belag erzeugen oder dessen Bildung fördern [135].

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem Einfluss der Rührerdrehgeschwindigkeit und der Anwesenheit von Sauerstoff auf die wässrige Lösungspolymerisation von *N*-Vinylpyrrolidon (NVP), mit den Produkteigenschaften und mit der Belagsbildung.

Einfluss der Rührerdrehgeschwindigkeit auf den Wärmetransport im Reaktor:

Mit einer höheren Drehgeschwindigkeit eines Rührers geht in der Regel eine bessere Durchmischung und höherer Wärmetransport einher. Für die Reaktionen im 1,4 L Reaktor wurde ein radial mischender Ankerrührer (Abbildung 71 ■) mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 200 min<sup>-1</sup> gewählt, um eine äußere Bahngeschwindigkeit von 1 m/s zu erreichen (typisch: < 2 m/s [136]). Der Temperaturverlauf innerhalb des Reaktors bei verringerten Drehzahlen

sollte untersucht werden. Hierfür wurde der Reaktor zusätzlich mit einem innen und außen liegenden Pt-100 Element ausgestattet (Abbildung 71).

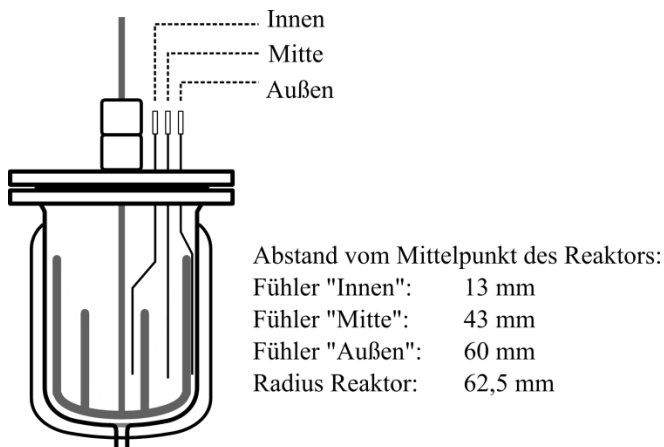


Abbildung 71: Aufbau zur Bestimmung des Temperaturverlaufs innerhalb des Reaktors. Der Fühler in Position „Mitte“ ist exakt auf Höhe der Prüfkörper.

Es wurden Reaktionen bei 200, 100 und 50  $\text{min}^{-1}$  Umdrehungsgeschwindigkeit durchgeführt und die Temperaturverläufe aufgezeichnet. Dabei wurde mit 20 % Massenanteil Monomer, und 0,2 % Molanteil Initiator VA-044 eine Reaktion mit vergleichsweise schneller und hoher Wärmeentwicklung gewählt.

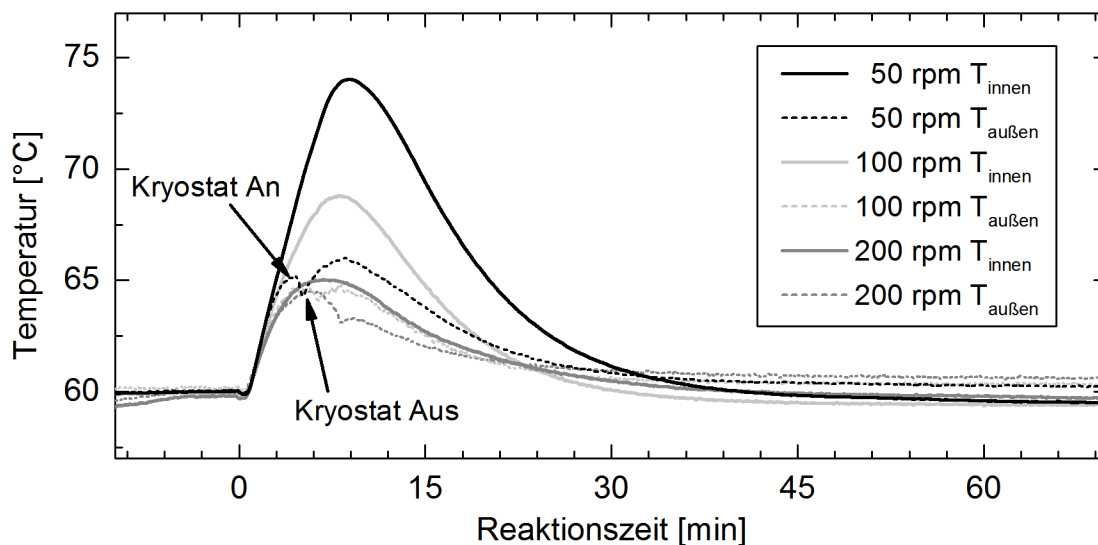


Abbildung 72: Temperaturverläufe im Reaktor „Innen“ und an der Reaktorwand „Außen“ (siehe Abbildung 71) bei Variation der Rührergeschwindigkeit. Massenanteil Monomer 20 %, Molanteil Initiator 0,2 % bezogen auf Monomer. Die Verläufe der Temperatur bei „Mitte“ und „Innen“ sind gleich.

Abbildung 72 zeigt, dass der Temperaturhub stark von der Rührerdrehgeschwindigkeit abhängt. Die Verläufe für „Innen“ am Ankerrührer entsprechen bei allen Umdrehungsgeschwindigkeiten den Verläufen von „Mitte“, daher sind die Verläufe für „Mitte“ nicht gezeigt. Bei 200  $\text{min}^{-1}$  ist die Durchmischung so gut, dass der Verlauf „außen“ an der Reaktorwand dem



Verlauf im Inneren des Reaktors ähnelt. Der Abstand zwischen äußerem Temperaturfühler und Wand lag bei etwa 1 bis 2 mm. Es wird für die Drehgeschwindigkeiten von  $50 \text{ min}^{-1}$  und mehr von einem weitestgehend homogenem Reaktionsgemisch ausgegangen, bei dem nur im äußeren Bereich über eine Strecke von wenigen Millimetern ein Temperaturgradient zur Reaktorwand vorhanden ist.

#### Einfluss der Rührerdrehgeschwindigkeit auf die Belagsbildung:

Die Variation der Rührerdrehgeschwindigkeit kann auf mehrere Arten die Menge an Belagsbildung beeinflussen. Bei der Lösungspolymerisation von NVP entstehen Polymerlösungen mit hoher Viskosität. Beim Rühren solcher Lösungen mit einem Ankerrührer schieben die Finger des Rührers eine Bugwelle vor sich her, die die Kontaktfläche der Prüfkörper mit der Reaktionsmasse vergrößert. Auch wird beim Rühren Luft in die Reaktionsmasse eingerührt, die in Form vieler Bläschen in der viskosen Lösung verweilen und erst nach Stunden aufgestiegen sind. Bei langsamerem Rühren sind diese Effekte schwächer. Darüber hinaus ist die Wärmeabfuhr kleiner und es entsteht ein höherer Temperaturhub. Die veränderten Reaktionsbedingungen können zum Beispiel zu einer geringeren Viskosität führen, die ausreicht, um die Belagsbildung zu mindern.

In einer Versuchsreihe wurde NVP mit einem Massenanteil von 20 % und 0,1 % Molanteil Initiator VA-044 (bezogen auf Monomer) bei Rührerdrehgeschwindigkeiten von 50 bis  $200 \text{ min}^{-1}$  ( $0,25$  bis  $1 \text{ m/s}$  Bahngeschwindigkeit, 4 Stufen, Einfachbestimmung) polymerisiert und die Belagsbildung sowie die Viskosität bestimmt. Bei Verkleinerung der Rührerdrehgeschwindigkeit ist eine geringere Belagsbildung und eine geringere mit Belag bedeckte Fläche auf den Prüfkörpern gemessen worden, wie in Abbildung 73 exemplarisch gezeigt ist.

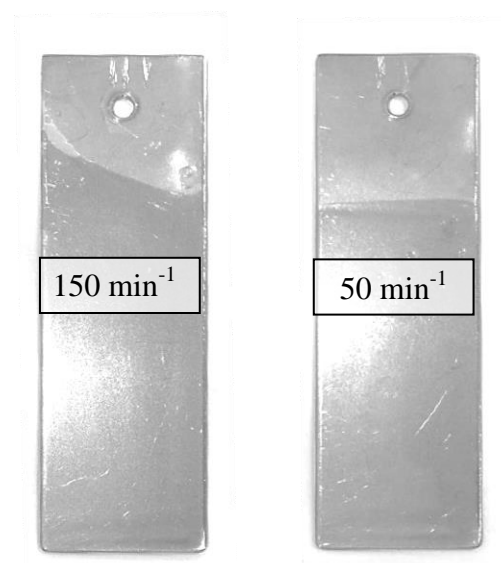


Abbildung 73: Vergleich der mit Belag bedeckten Fläche (dunkler Bereich) bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von  $150 \text{ min}^{-1}$  (Links) und  $50 \text{ min}^{-1}$  (Rechts). Der Belag ist transparent, spröde und glatt. Er *erscheint rau*, da der Bildkontrast und die Bildschärfe zur besseren Sichtbarkeit verändert wurden.

Um zu zeigen, dass die Größe der mit Belag bedeckten Oberfläche und nicht die Schichtdicke des Belages oder die Viskosität der Produktlösung die Ursache dafür sind, wurden in Abbildung 74 neben der Belagsbildung auch die Viskosität und die auf die Oberfläche bezogene Belagsbildung in Abhängigkeit zur Rührerdrehgeschwindigkeit aufgetragen.

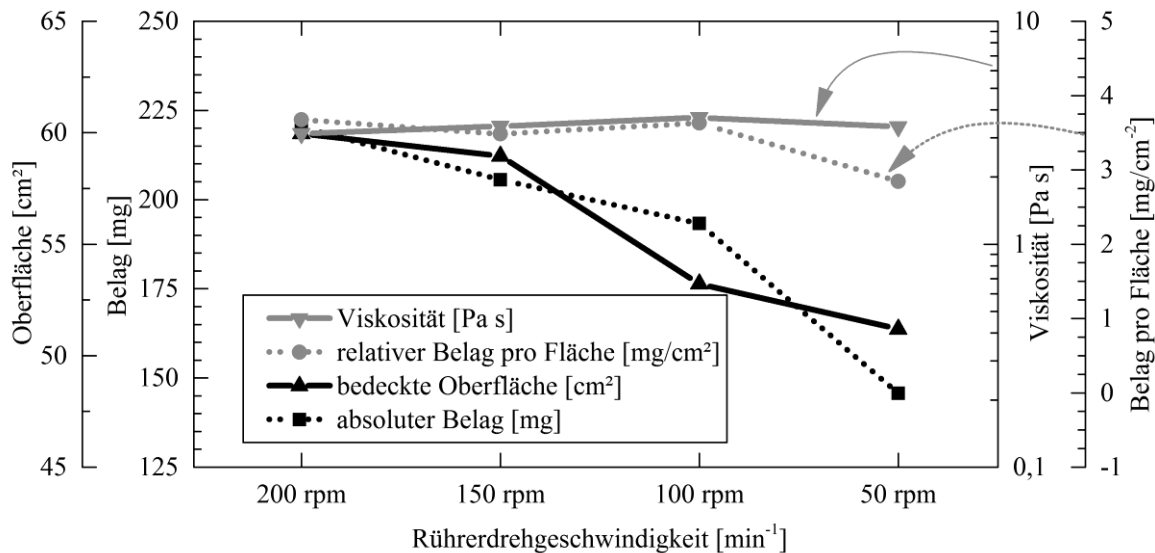


Abbildung 74: Mit Belag bedeckte Oberfläche, gravimetrisch bestimmter Belag, Viskosität der Lösung bei 60 °C und Belag pro bedeckte Oberfläche bei der Versuchsreihe mit variiertem Rührerdrehgeschwindigkeit.

Die Entwicklungen belegen, dass die Verringerung des Belags auf den Prüfkörpern bei sinkender Rührerdrehgeschwindigkeit darauf zurückzuführen ist, dass sich die Größe der mit Belag bedeckten Fläche verkleinert. Die Schichtdicke des Belages bleibt etwa gleich, wie die etwa konstante auf die Oberfläche bezogene Belagsbildung in  $[\text{mg}/\text{cm}^2]$  zeigt. Ebenso bleibt die Viskosität im Rahmen der Wiederholgenauigkeit der Versuche etwa gleich und hat keinen Einfluss auf Änderung der Belagsbildung.

Je geringer die Rührerdrehgeschwindigkeit ist, desto kleiner ist die von den Rührfingern des Ankerrührers erzeugte Bugwelle und desto kleiner die Kontaktfläche der Prüfkörper mit der Reaktionsmasse. Der größere Temperaturhub bei kleiner Rührerdrehgeschwindigkeit reichte im vorliegenden System nicht aus, um die Molmassenverteilung beziehungsweise die Viskosität genügend zu verändern, dass sie einen Einfluss auf die Belagsbildung hat.

#### Einfluss der Anwesenheit von Sauerstoff:

Sauerstoff ist bekannt dafür, Polymerisationen zu verlangsamen oder zu verzögern. Wenn dies bei der Polymerisation von NVP auftritt und die Produkteigenschaften verändert, ist zu vermuten, dass dies ein Einfluss auf die Belagsbildung hat. Um den Einfluss von Sauerstoff zu untersuchen, wurden Reaktionen in Anwesenheit und Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt und die Molmassenverteilung durch wässrige GPC bestimmt. (Abbildung 75).

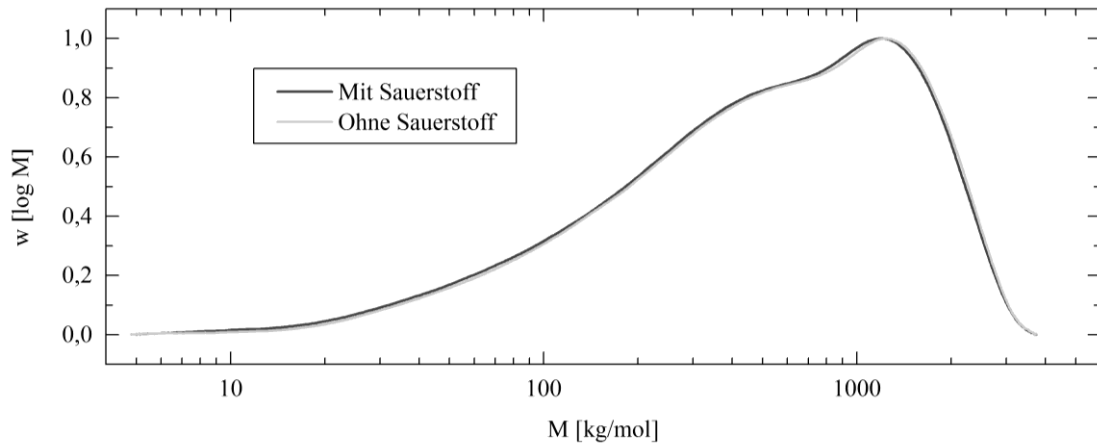


Abbildung 75: Auf Fläche normierte Molmassenverteilung einer Polymerisation von 15 % Massenanteil NVP mit 0,2 % Molanteil VA-044 bezogen auf Monomer bei 70 °C. Gemessen durch wässrige GPC.

Die Molmassenverteilungen stimmen praktisch überein. In 1 L Wasser sind bei 60 °C etwa 0,3 mmol (5 mg) Sauerstoff löslich, während in einem 900 g Reaktionsansatz typischerweise mehr als 2000 Mal so viele Monomermoleküle vorhanden sind. Darüber hinaus wurde in weiteren Untersuchungen festgestellt, dass im vorliegenden Modellsystem bei einer typischen Polymerisation Sauerstoff innerhalb von etwa 2 Minuten schnell und vollständig zu anderen (unbekannten) Verbindungen umgesetzt wird (siehe Kapitel 8.13, Seite 159). Es wird davon ausgegangen, dass Sauerstoff die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts nur in einem sehr kleinen Maße beeinflusst.

In Versuchsreihen zur Belagsbildung im 28 mL Reaktor konnten aufgrund der für Belagsbildung typischen geringen Wiederholgenauigkeit keine statistisch gesicherten Aussagen über den Einfluss von Sauerstoff auf die Belagsbildung gemacht werden.

Da die Molmassenverteilungen mit und ohne Sauerstoff in etwa gleich sind, der Sauerstoff schnell terminiert wird und weil der Einfluss auf die Belagsbildung statistisch klein ist, wurde für die Versuchsreihen der Sauerstoffgehalt als Einflussgröße entfernt. Sauerstoff nicht auszutreiben ist der ökonomisch günstigste Einstellwert und wurde daher für alle Versuche im 1,4 L Maßstab gewählt.

#### Fazit:

Bei Verringerung der Rührerdrehgeschwindigkeit wurde eine Verringerung der Belagsbildung festgestellt. Sie kommt dadurch zustande, dass die mit Belag bedeckte Fläche auf den Prüfkörpern kleiner wird. Sie kommt zum Beispiel nicht dadurch zustande, dass die Schichtdicke des Belages kleiner wird, was durch eine konstante auf die Oberfläche bezogene Belagsbildung in  $[\text{mg}/\text{cm}^2]$  belegt wird. Beim Rühren in der hochviskosen Lösung schiebt der Ankerührer eine Bugwelle vor sich her, die die Kontaktfläche der Prüfkörpern mit der Reaktions-

masse beeinflusst und die umso kleiner ist, je langsamer der Rührer dreht. Unabhängig davon erhöht sich bei langsamerem Rühren der Temperaturhub der Reaktion aufgrund des schlechter werdenden Wärmetransports. Im vorliegenden System ist der Einfluss des Temperaturhubs auf die Molmassenverteilung beziehungsweise Viskosität bei typischen Drehgeschwindigkeiten nicht stark genug, um einen signifikanten Einfluss auf die Belagsbildung zu haben.

Eine Rührerdrehgeschwindigkeit von  $200 \text{ min}^{-1}$  (1 m/s Umlaufgeschwindigkeit) führt zu einer guten thermischen Durchmischung und wird daher für alle Versuche im 1,4 L Maßstab gewählt.

Die Anwesenheit von Sauerstoff hat keinen signifikanten Einfluss auf die Belagsbildung. Es wurde gezeigt, dass Sauerstoff schnell terminiert wird und einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Molmassenverteilung hat. Sauerstoff wurde daher bei weiteren Untersuchungen nicht ausgetrieben, was die ökonomisch günstigste Einstellung ist.

### 8.7 Einfluss der Viskosität und der Molmasse auf die Belagsbildung

Bei der Untersuchung des Einflusses der unabhängig variierbaren Einstellgrößen (vergleiche Tabelle 10, Seite 90) konnte der Einfluss der Rührerdrehgeschwindigkeit auf die Belagsbildung gedeutet werden. Der Einfluss des Sauerstoffs war zu gering, um untersucht zu werden. Bei der Untersuchung vom Monomergehalt, Initiatorgehalt und der Temperatur ergab sich kein plausibler Mechanismus für die Belagsbildung. Es wurde gefolgert, dass die Ursachen der Belagsbildung in den Produkteigenschaften liegen müssen. Bei den Untersuchungen ergab sich eine starke Korrelation zwischen Viskosität und Belagsbildung ( $\log_{10}$ -transformiert, Faktor 0,92). Die Viskosität hängt unter anderem von der Molmassenverteilung ab. Für die Untersuchung des Einflusses von Molmassenverteilung und Viskosität wurde die Belagsbildung im 28 mL und 1,4 L Maßstab untersucht und der Fokus auf Edelstahl (1.4301, V2A, kaltgewalzt, IIIc Oberfläche) als Prüfkörper gelegt, da darauf die mit Belag bedeckte Oberfläche genau bestimmt werden konnte. Im Gegensatz dazu war es zum Beispiel nicht möglich die Oberfläche des transparenten Belags auf Glas mit akzeptabler Genauigkeit zu messen.

Inhalt dieses Kapitels ist eine Diskussion über die Ähnlichkeit des 28 mL und 1,4 L Maßstabs und der Einfluss der Molmassenverteilung sowie der Viskosität auf die Belagsbildung. Die Modelle, die sich aus der Auswertung der statistischen Versuchspläne ergeben, werden genutzt, um die Entwicklung von Einflussgrößen zu betrachten, die nicht unabhängig variierbar sind, indem je ein Wert konstant gehalten und der Verlauf der anderen Werte betrachtet wird. Abschließend wird ein sich daraus ergebener Mechanismus für die Belagsbildung diskutiert.

Einfluss der Viskosität auf die Belagsbildung:

Bei der Betrachtung des Einflusses von Monomer- und Initiatorgehalt auf die Belagsbildung (Kapitel 8.4) ergab sich kein plausibler Mechanismus. Es zeigte sich aber eine starke Korrelation der Belagsbildung mit der Viskosität.

Die Diskussion konzentriert sich an dieser Stelle auf die Versuche im 1,4 L Maßstab, bei denen mit statistischer Versuchsplanung in 14 Versuchen bei 60 °C der Massenanteil an Monomer zwischen 10 und 30 % und der Molanteil Initiator zwischen 0,1 und 0,8 % bezogen auf Monomer variiert wurde. Da sich die Viskosität über mehrere Dekaden ändert, wird Viskosität mit Logarithmus zur Basis 10 transformiert. Dadurch steigt auch die Korrelation der Belagsbildung mit der Viskosität. Das Modell ist im Anhang in Tabelle 50 (Seite 205) aufgeführt und in Abbildung 76 gezeigt.

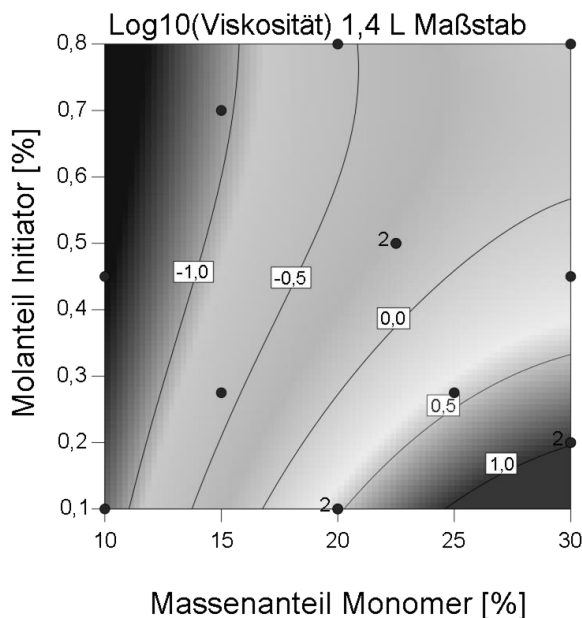


Abbildung 76: Log<sub>10</sub> der Viskosität in Abhängigkeit vom Massenanteil Monomer und Molanteil Initiator bezogen auf Monomer bei 60 °C und 200 min<sup>-1</sup>. Die Viskosität wurde bei 60 °C gemessen.

Die Anpassungsgenauigkeit des quadratischen Modells ist mit  $R^2_{\text{korrigiert}} = 0,99$  sehr hoch, enthält keine nicht signifikanten Effekte, hat aber einen signifikanten lack of fit von 0,030 (= 97 % Wahrscheinlichkeit für Effekte höherer Ordnung). Der Verlauf ist dem der Belagsbildung sehr ähnlich (vergleiche Abbildung 64 Seite 93), was sich durch die hohe Korrelation zeigt. Abbildung 77 zeigt die Auftragung der Belagsbildung auf Edelstahl (V2A) gegen die Viskosität für 29 Einzelwerte im 28 mL Maßstab und 24 Versuche im 1,4 L Maßstab in der doppelt-logarithmischen Auftragung (höchste Korrelation).

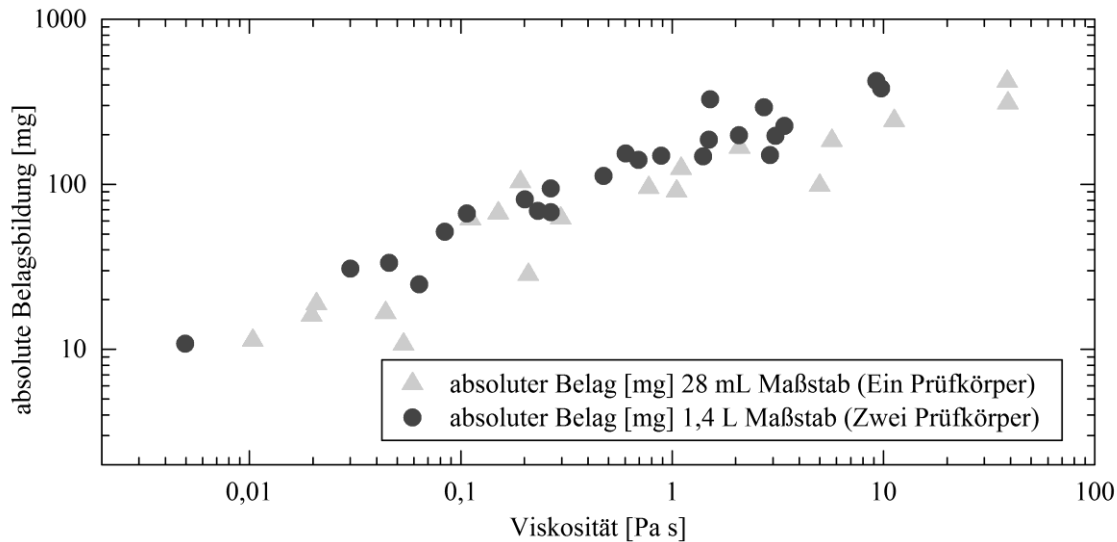


Abbildung 77: Darstellung der absoluten Belagsbildung [mg] auf Edelstahl (V2A) gegen die Viskosität [Pa·s]. Jeder Punkt ist ein unabhängig durchgeführter Versuch.

Die hohe Korrelation zeigt sich in einem fast linearen Zusammenhang. Die Belagsbildung ist von der Viskosität also von einer Produkteigenschaft abhängig. Zu beachten ist, dass im 28 mL und 1,4 L Maßstab die Prüfkörper eine unterschiedliche Größe und unterschiedliche Eintauchtiefe haben, aber die Zahlenwerte der Belagsmassen ähnlich sind (Details: Fazit in Kapitel 8.4, Seite 98).

Auch wenn die Belagsbildung ein Themengebiet ist, das sich durch eine geringe Wiederholgenauigkeit kennzeichnet, sind die Abweichungen vom linearen Zusammenhang zu groß. Bei einer Viskosität von 0,2 Pa·s variiert die Belagsbildung zwischen 20 und 100 mg, während bei einer Belagsbildung von 100 mg die Viskosität zwischen 0,2 und 5 Pa·s variiert (siehe Anhang Tabelle 35). Diese Spannbreite kann nicht durch statistische Abweichungen erklärt werden. Neben der Viskosität muss es mindestens einen weiteren Einflussfaktor geben. Dieser könnte eine weitere Produkteigenschaft, wie der Polymergehalt oder die Molmassenverteilung sein.

#### Einfluss der Monomer- und Initiatorkonzentration auf die mittleren Molmassen:

Während in Kapitel 8.5 über den Einfluss der Temperatur kurz auf die Molmassen eingegangen wurde, soll sie an dieser Stelle für eine Temperatur von 60 °C näher diskutiert werden. Die Modelle für die gewichtsmittlere und zahlenmittlere Molmasse im 28 mL Maßstab sind im Anhang in Tabelle 40 und Tabelle 41 (Seite 198) aufgeführt. Das Modell für die gewichtsmittlere Molmasse ist für 60 °C in Abbildung 78 dargestellt.

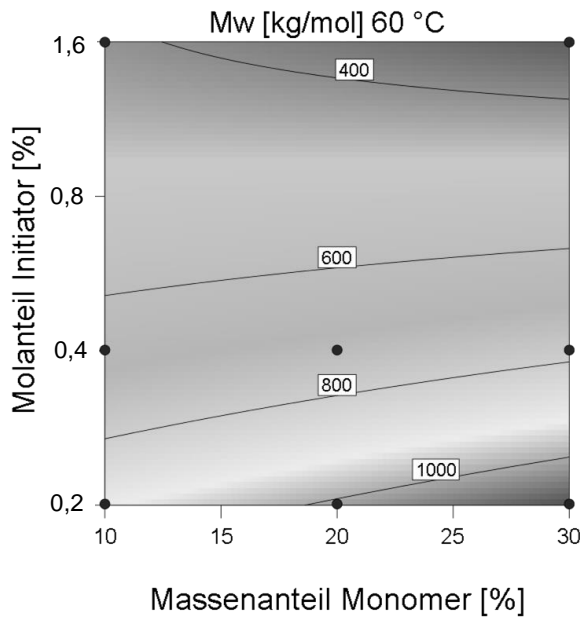


Abbildung 78: Gewichtsmitlere Molmasse in Abhängigkeit vom Massenanteil Monomer und Molanteil Initiator im 28 mL Maßstab bei 60 °C.

Bei der zahlenmittleren Molmasse sind deutliche Hinweise auf Überanpassung an Modellfehler (overfitting) zu sehen. Für die folgende Diskussion wird daher die gewichtsmitlere Molmasse herangezogen. Sie variiert im 28 mL Maßstab bei 60 °C zwischen 323 und 1280 kg/mol, was in Kapitel 8.1 (Seite 75) näher diskutiert ist. Die gewichtsmitlere Molmasse ist kaum vom Monomergehalt und etwa 10 Mal stärker vom Initiatorgehalt abhängig (siehe codierten Faktoren: Tabelle 40, Anhang, Seite 198). Mit einem Faktor von 0,41 besteht die höchste Korrelation zwischen der  $\log_{10}$ -transformierten gewichtsmitleren Molmasse und der  $\log_{10}$ -transformierten normierten relativen Belagsbildung in  $[\text{mg}/(\% \cdot \text{cm}^2)]$ . Im Folgenden wird untersucht, ob die Molmassenverteilung eine Einflussgröße neben der Viskosität ist.

#### Einfluss der Kombination von Viskosität und der Molmasse auf die Belagsbildung:

Die Molmassenverteilung kann neben der Viskosität ein Einflussfaktor sein. Es wurde durch statistische Versuchsplanung ein Modell erstellt, bei dem nur die Viskosität und die Molmasse Einflussfaktoren für die Zielgröße der Belagsbildung sind. Durch die mittelstarke Korrelation beider Einflussgrößen von 0,63 kommt es zu einem Ansteigen des Modellfehlers durch Multikollinearität, der durch den VIF-Wert ausgedrückt wird. Durch Reduktion zu einem linearen Plan mit Interaktion (2FI-Plan) konnte ein VIF-Wert von 1,75 erreicht werden, sodass die Auswertung verlässlich ist (Schwellwert: 4). Abbildung 79 zeigt die Abhängigkeit der absoluten Belagsbildung in  $[\text{mg}]$  von der gewichtsmitleren Molmasse und dem  $\log_{10}$  der Viskosität im 28 mL Maßstab. Das vollständige Modell ist im Anhang in Tabelle 51 (Seite 205) aufgelistet.

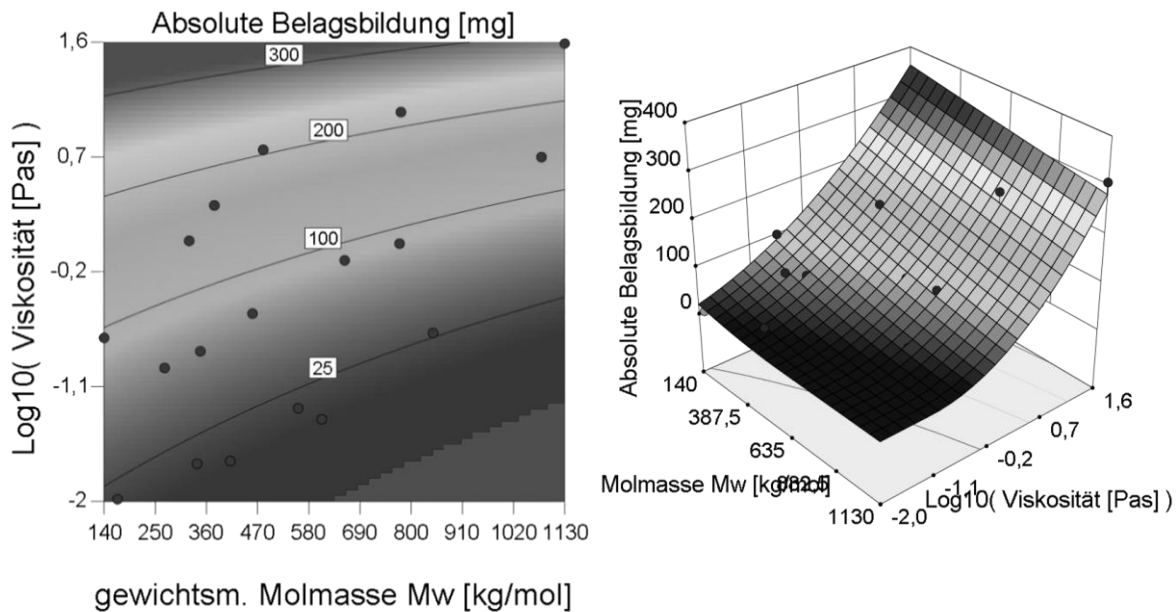


Abbildung 79: Absolute Belagsbildung in [mg] in Abhängigkeit vom  $\log_{10}$  der Viskosität und der gewichtsmittleren Molmasse im 28 mL Maßstab. Bereich unten rechts sind ungültige Werte unter 0 (ungültig aufgrund Wurzel(x) Transformation).

Im Bereich hoher Molmassen und niedriger Viskosität ist die Anpassung sehr schlecht ist und es werden Werte unter 0 vorhergesagt. Der Grund ist, dass in dem Bereich keine Versuchspunkte liegen, weil beide Einflussgrößen nicht unabhängig variiert werden können. Für die Belagsbildung ist die Viskosität etwa dreimal so wichtig wie die gewichtsmittlere Molmasse (siehe codierte Faktoren). Das Modell ist höchst signifikant ( $p < 0,0001$ ).

Dem Modell nach, weisen Produkte mit gleicher Viskosität bei höheren Molmassen eine geringere Belagsbildung auf. Hierfür gibt es keine Begründung, aus der ein plausibler Mechanismus zur Belagsbildung folgt. Da aus einer Korrelation nicht zwingend ein kausaler Zusammenhang folgt, ist zu vermuten, dass die Molmasse alleinstehend nicht die gesuchte weitere Einflussgröße ist. Für die Demonstration der Methode zur Vorgehensweise, wird die Versuchsreihe im 1,4 L Maßstab herangezogen, bei der eine größere Anzahl an Versuchen (bei nur zwei Einflussgrößen) zu einer höheren Genauigkeit der Modelle führt.

#### Betrachtung von Viskosität, Molmassen und Belagsbildungen entlang von Isolinien:

Um den Zusammenhang von Polymergehalt, Viskosität und Molmasse auf die Belagsbildung zu untersuchen und einen Mechanismus für die Belagsbildung zu entwickeln, wird die Molmasse, Belagsbildung und Polymergehalt entlang eines Pfades konstanter Belagsbildung oder Viskosität betrachtet (Isolinien). Die empirischen Modelle der statistischen Versuchsplanung sind Gleichungen, mit denen die Zielgröße aus den Einflussgrößen berechnet werden kann. Ebenso sind die Modellfehler zugänglich. Wird eine Zielgröße konstant gehalten (Viskosität



oder Belagsbildung), können Wertepaare der Einflussgrößen bestimmt werden, die die Modellgleichung erfüllen. Hierzu wird ausgehend von 21 % Massenanteil Polymer und 0,100 % Molanteil Initiator der Massenanteil Polymer in Prozentschritten erhöht und die Initiatorkonzentration bestimmt, bei der Belagsbildung oder Viskosität konstant bleiben. Die Vorgehensweise ist in Abbildung 80 skizziert.

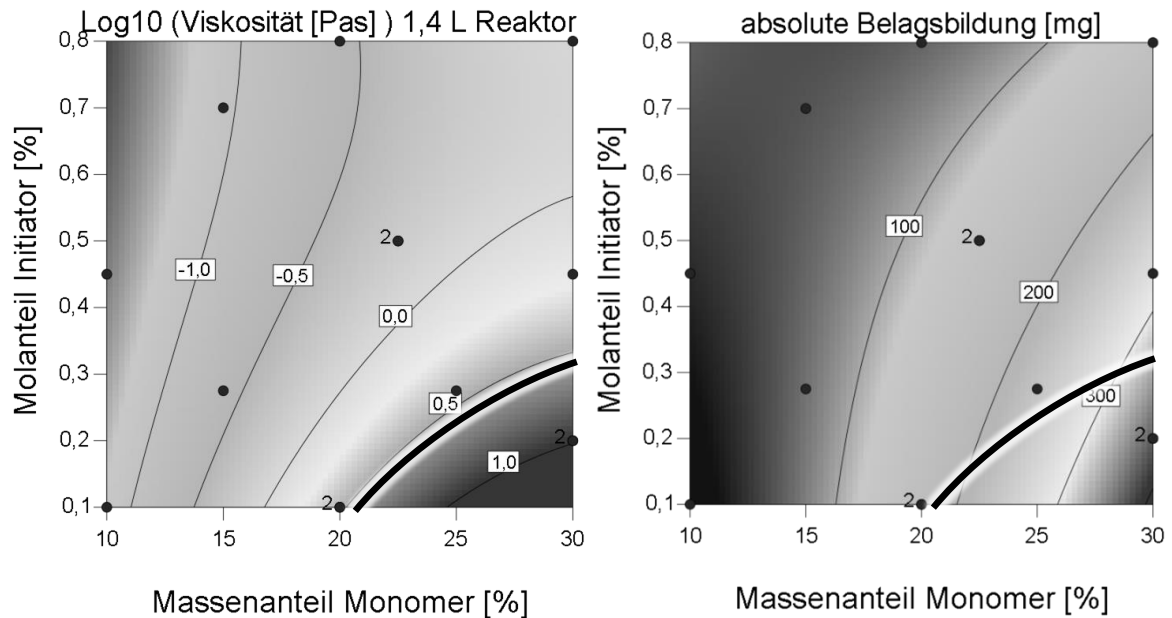


Abbildung 80: Abhängigkeit der Belagsbildung und des  $\log_{10}$ -transformierten Viskosität vom Massenanteil Monomer und Molanteil Initiator. Eingezeichnet ist ein Pfad konstanter Viskosität, der auf das Modell der absoluten Belagsbildung übertragen wurde.

Entlang der Isolinie wurden ausgehend vom oben genannten Punkt die Viskosität (bei 60 °C), die Belagsbildung und die gewichtsmittlere Molmasse betrachtet (Abbildung 80). Eine Betrachtung anderer Werte ergab keine neuen Erkenntnisse. Während die Viskosität auf 3,92 Pa·s ( $\log_{10} = 0,593$ ) gehalten wurde, variierte die absolute Belagsbildung zwischen 189 und 333 mg und die Molmasse zwischen 1471 und 855 kg/mol. Aufgrund eines Defekts der GPC wurden keine Molmassen bestimmt und die Molmassen anhand des empirischen Modells im 28 mL Maßstab für den 1,4 L Maßstab berechnet. Von der Ähnlichkeit der Molmassenverteilung wird ausgegangen. Abbildung 81 zeigt die Entwicklung, wenn *bei steigendem* Polymergehalt (x-Achse), die Initiatorkonzentration zwischen 0,100 und 0,304 % Molanteil angepasst wird.

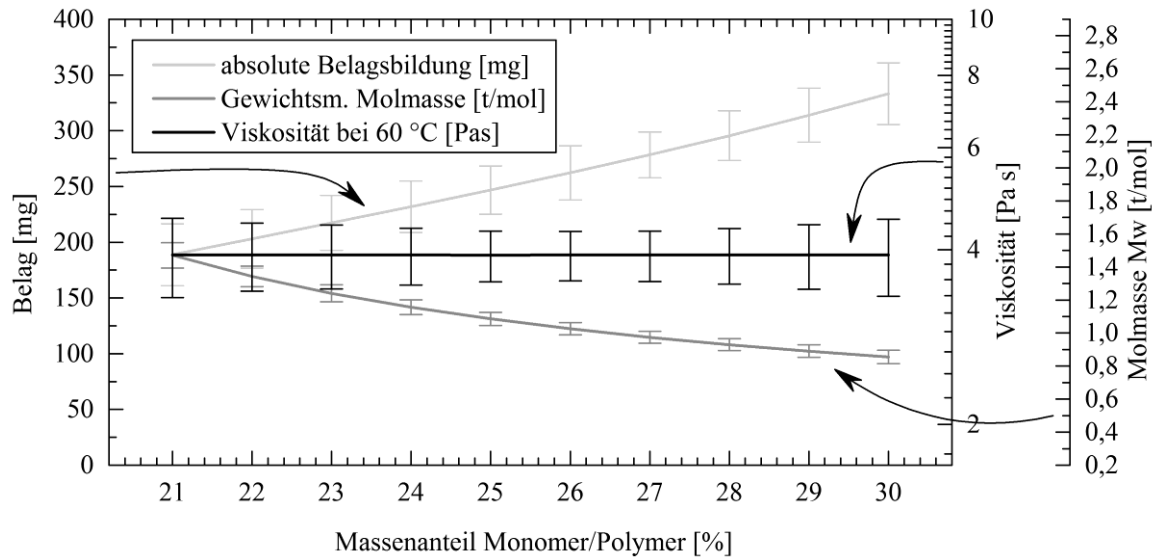


Abbildung 81: Verlauf der absoluten Belagsbildung, Viskosität bei 60 °C und gewichtsmittlerer Molmasse bei *steigendem* Polymergehalt. Der Initiatorgehalt wurde entsprechend angepasst, um eine konstante Viskosität zu erhalten. Der Fehlerbalken ist das Konfidenzintervall (95 %,  $\sim 2 \sigma$ ).

Die Auftragung zeigt, dass die Molmasse bei konstanter Viskosität sinkt. Dies ist zu erwarten, da bei steigendem Polymeranteil (x-Achse), die mittlere Molmasse sinken muss, um eine konstante Viskosität zu erreichen. Gleichzeitig steigt die absolute Belagsbildung. In dieser Auftragung ergibt sich ebenfalls kein plausibler Mechanismus. Zu sehen ist allerdings, dass die Belagsbildung linear mit steigendem Polymeranteil ansteigt, also möglicherweise von ihm abhängt.

Aufbauend auf allen vorherigen Erkenntnissen können Annahmen über den Mechanismus gemacht werden. Dazu kommen Erkenntnisse über den Einfluss der Oberflächentextur und Oberflächenrauheit und über den Nachweis der Trocknung des Belages, die in Kapitel 8.9 (Seite 120) und 8.12 (Seite 143) vorgestellt werden. Folgende Annahmen sollen anhand des empirischen Modells überprüft werden:

- Die Schichtdicke des feuchten Belages am Ende der Reaktion wird von der Viskosität bestimmt.
- Die Masse des getrockneten Belags wird vom Monomer / Polymergehalt bestimmt.
- Die Größe der mit Belag bedeckten Fläche hat einen signifikanten Einfluss.

Dazu wurde im 1,4 L Maßstab der Einfluss der gewichtsmittleren Molmasse und der Viskosität auf die absolute Belagsbildung in [mg], die auf dem Polymergehalt normierte Belagsbildung in [mg/%] und die auf den Polymergehalt normierte und die mit Belag bedeckte Oberfläche bezogene relative Belagsbildung in [mg/%·cm<sup>2</sup>] untersucht. Die Modelle sind in Abbildung 82 bis Abbildung 84 dargestellt und im Anhang in Tabelle 53 bis Tabelle 55 (Seite 207) aufgeführt.

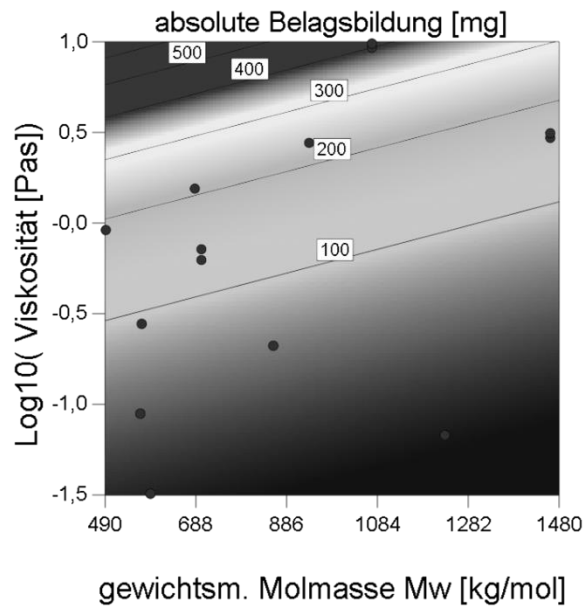


Abbildung 82: Modell zur absoluten Belagsbildung [mg] in Abhängigkeit von der Viskosität und der gewichtsmittleren Molmasse im 1,4 L Reaktor.

Beide Einflussgrößen sind signifikant und die Anpassungsgenauigkeit ist gut.

$$R^2_{\text{koriert}} = 0,9564$$

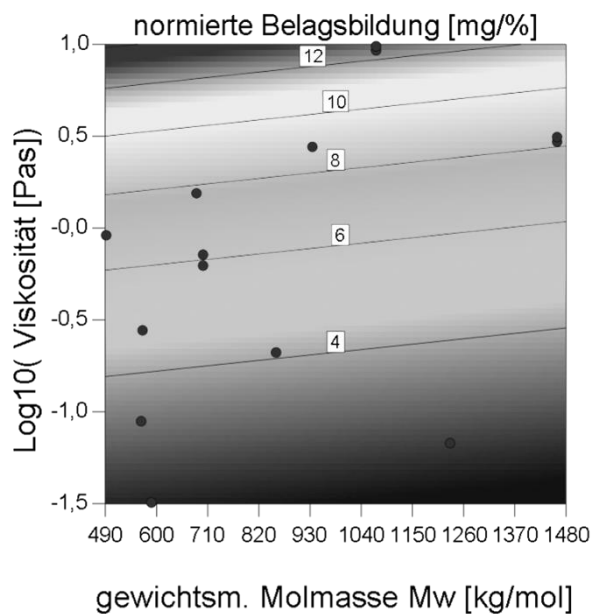


Abbildung 83: Modell zur auf den Polymergehalt normierten Belagsbildung [mg/%] in Abhängigkeit von der Viskosität und der gewichtsmittleren Molmasse im 1,4 L Reaktor. Der Einfluss der gewichtsmittleren Molmasse ist mit einer Wahrscheinlichkeit von 35 % nicht signifikant.

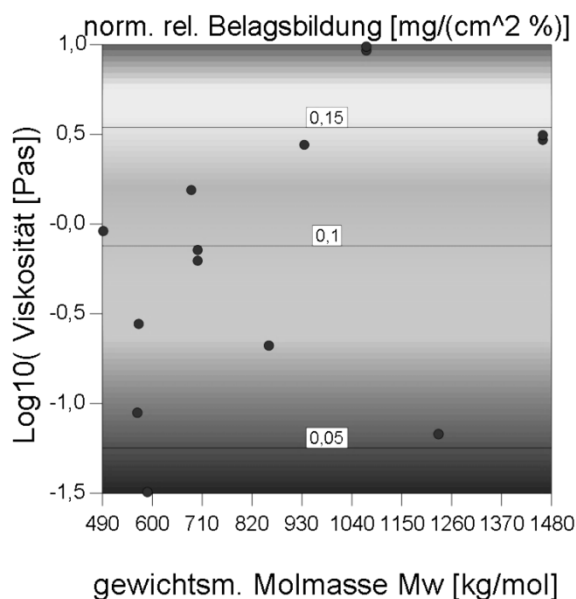


Abbildung 84: Modell zur auf den Polymergehalt normierten und auf die mit Belag bedeckte Oberfläche bezogene Belagsbildung [mg/%·cm<sup>2</sup>] in Abhängigkeit von der Viskosität und der gewichtsmittleren Molmasse im 1,4 L Reaktor. Der Einfluss der gewichtsmittleren Molmasse ist mit einer Wahrscheinlichkeit von 44 % nicht signifikant, sodass er aus dem Modell entfernt wurde.

Wie im 28 mL Maßstab ergibt sich auch im 1,4 L Maßstab für den Einfluss der gewichtsmittleren Molmasse und der Viskosität ein hochsignifikantes Modell, das allein keinen plausiblen Hinweis auf den Mechanismus (Abbildung 82) liefert.

Wird angenommen, dass eine feuchte Belagsschicht trocknet und den eigentlichen Belag bildet, wird die Masse des Belages vom Polymergehalt abhängen. Wird dieser herausgerechnet (Abbildung 83) ergibt sich ein Modell, bei dem die Viskosität einen etwa 10 Mal stärkeren Einfluss hat und bei dem die Molmasse mit einer Wahrscheinlichkeit von 35 % gar keinen Einfluss hat. Wird anschließend die Größe der mit Belag bedeckten Fläche herausgerechnet, ergibt sich ein Modell, bei dem die Viskosität noch wichtiger wird und die Molmasse mit 44 % Wahrscheinlichkeit keinen Einfluss hat. Sie wurde daher aus dem Modell entfernt (Abbildung 84). Die Modellbetrachtungen unterstützen die gemachten Annahmen. Die Entwicklung der Größen entlang der oben aufgezeigten Isolinie konstanter Viskosität führen zu dem in Abbildung 85 gezeigten Verläufen.

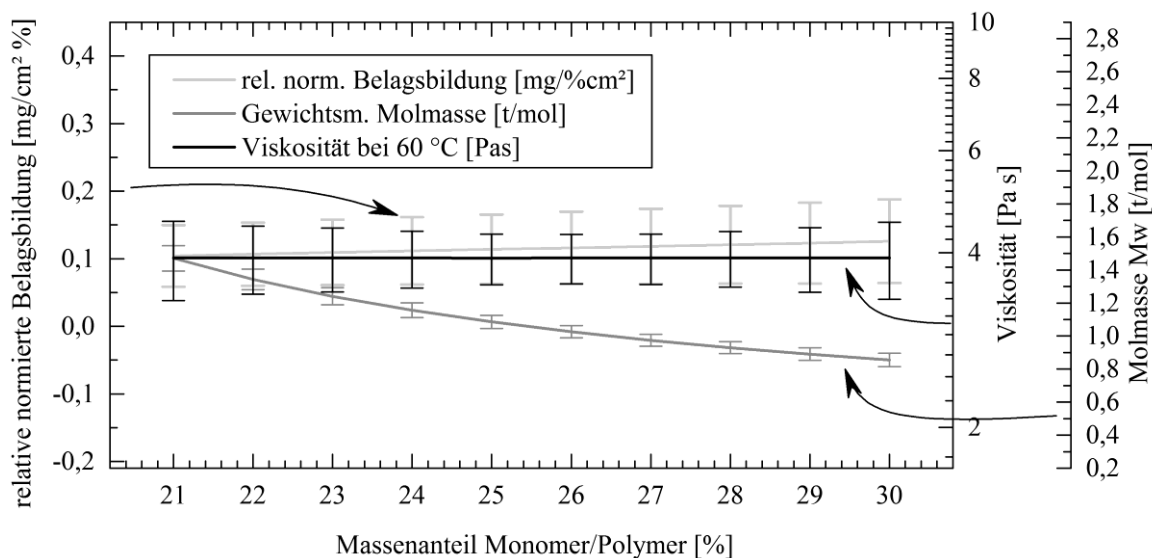


Abbildung 85: Verlauf der auf den Polymergehalt und Größe der bedeckten Oberfläche normierten Belagsbildung, Viskosität bei 60 °C und gewichtsmittlerer Molmasse bei *steigendem* Polymergehalt. Der Initiatorgehalt wurde entsprechend angepasst, um eine konstante Viskosität zu erhalten. Der Fehlerbalken ist das Konfidenzintervall (95 %,  $\sim 2 \sigma$ ).

Im Rahmen des Konfidenzintervalls (95 %,  $\sim 2 \sigma$ ) entspricht der Verlauf der Viskosität, dem der auf den Polymergehalt und Größe der bedeckten Oberfläche normierten Belagsbildung [mg/%·cm<sup>2</sup>]. Die oben gemachten Annahmen zum Mechanismus treffen zu. Im 28 mL Maßstab (ungerührt) ist die bedeckte Oberfläche bei jedem Versuch etwa gleich, sodass sich dieselben Aussagen schon bei Betrachtung der auf den Polymergehalt normierten Belagsbildung [mg/%] ergeben. Aus den Beobachtungen lässt sich ein Mechanismus ableiten.

### Fazit zum Mechanismus:

Im 1,4 L Maßstab wurde festgestellt, dass die Größe der mit Belag bedeckten Oberfläche von den Versuchsbedingungen abhängt. Zu diesen gehören unterschiedliche Strömungsverhältnisse beim Rühren durch höhere Viskosität (Kapitel 8.6, Seite 103) und eingerührte Bläschen. Im 28 mL Maßstab (ungerührt) ist die Größe der mit Belag bedeckten Oberfläche nicht von Bedeutung, da sie bei allen Versuchen etwa gleich ist.

Die vorangegangenen Untersuchungen zeigten, dass die mechanistischen Ursachen der Belagsbildung nicht in den Reaktionsbedingungen, sondern in den Produkteigenschaften zu suchen sind. Es wurde daher der Einfluss der Viskosität und der gewichtsmittleren Molmasse untersucht. Durch Herausrechnen der mit Belag bedeckten Oberfläche und des Polymergehalts wurde folgender Mechanismus für die Belagsbildung entworfen:

Die Viskosität hat den stärksten Einfluss auf die Belagsbildung und bestimmt die Dicke der feuchten Belagsschicht, wenn nach der Reaktion das Produkt von einer Oberfläche abfließt. Der Belag trocknet und die Masse des Belages hängt von dem Polymergehalt ab. Der Einfluss der mit Belag bedeckten Oberfläche ist vergleichsweise klein, aber vorhanden. Werden die Einflüsse herausgerechnet, ergibt sich, dass die Molmasse des Produkts keinen Einfluss auf die Belagsbildung mehr hat.

## **8.8 Einfluss der Oberflächenspannung der Produktlösung auf die Belagsbildung**

Bei der Untersuchung des Einflusses der unabhängig variierbaren Einstellgrößen (Vergleiche Tabelle 10, Seite 90) ergab sich kein plausibler Mechanismus für die Belagsbildung. Es konnte allerdings der Einfluss der Rührerdrehgeschwindigkeit auf die Belagsbildung mechanistisch interpretiert werden. Es wurde gefolgert, dass die Ursachen der Belagsbildung in den Produkteigenschaften liegen müssen. Im vorangegangenen Kapitel wurde der Einfluss der Molmasse und der Viskosität auf die Belagsbildung untersucht und ein Modell zur Belagsbildung erstellt.

Madani beschäftigte sich in ihrer Doktorarbeit zur Emulsionscopolymerisation von Styrol und Butylacrylat ausgiebig mit Oberflächenenergien und -spannungen [4]. Im Rahmen dieser Arbeit soll der Einfluss der Oberflächenspannung der Produktlösung auf die Belagsbildung untersucht werden. Die Oberflächenspannung wurde mit der Methode des hängenden Tropfens (pendant drop) bestimmt, da für die Wilhelmy-Plattenmethode die Viskosität der Produkte zu hoch war. Grundlage war eine Versuchsreihe zur Modellierung, bei der mit statistischer Ver-

suchsplanung in 14 Versuchen der Massenanteil Monomer NVP zwischen 10 und 30 % und der Molanteil Initiator VA-044 zwischen 0,1 und 0,8 % bezogen auf Monomer variiert wurde.

### Bestimmung der Dichte der Produktlösung:

Zur Bestimmung der Oberflächenenergie mit der Methode des hängenden Tropfens wurde die Dichte der Produktlösung bei Raumtemperatur mit einem Pyknometer bestimmt. Proben mit hoher Viskosität ( $\geq 3$  Pa·s zum Beispiel bei 25 % Monomer, 0,275 % Molanteil Initiator) beinhalteten Bläschen und wurden daher nicht mit einbezogen. Aus 11 verbliebenden Proben wurde ein lineares Modell erstellt, bei dem der Polymergehalt die Dichte bestimmt und der Initiatorgehalt fast keinen Einfluss hat (Anhang Tabelle 56, Seite 207). Wird der Einfluss des Initiatorgehalts aus dem Modell entfernt, errechnet sich die Dichte  $\rho$  der Lösung aus Polyvinylpyrrolidon (PVP) in Wasser bei Raumtemperatur durch Gleichung 17 mit

$$\rho = 0,9943 + 2,488 \times 10^{-3} \cdot M \quad (17)$$

wobei  $M$  der Massenanteil Monomer in % ist ( $R^2 = 0,9982$ ). Gleichung 17 ist zwischen 10 und 30 % Massenanteil Monomer gültig. In der Literatur wurden hauptsächlich stark verdünnte Lösungen untersucht. Für eine wässrige Lösung mit 10 % Massenanteil PVP ein Wert von 1,019 (K90, 25 °C) bis 1,020 g/mL (K25, 25 °C) angegeben [137], was sich mit der Vorhersage des in dieser Arbeit erstellten Modells von  $1,0192 \pm 0,0009$  g/mL (23 bis 24 °C) deckt.

### Oberflächenspannung der Produktlösung:

Für die Bestimmung der Oberflächenenergie der Produktlösung wurden die Methode des hängenden Tropfens (pendant drop) verwendet. Aufgrund der Durchführung ist die Messung mit der Wilhelmy-Platte stark von der Viskosität abhängig (Korrelationsfaktor:  $-0,95$ ) und war für die viskosen Produktlösungen nicht geeignet. Daher wurde die Methode des hängenden Tropfens gewählt, die nicht von der Viskosität abhängt (Korrelationsfaktor:  $-0,35$ ). Mit der Auswertung durch statistische Versuchsplanung ergab sich ein Modell, bei dem die Oberflächenspannung nicht von Initiatorkonzentration und damit nicht von der Molmasse abhängt (Tabelle 57, Anhang Seite 208), was auch von [137] beobachtet wurde. Die Korrelation von Oberflächenenergie und Monomergehalt ist mit 0,71 nur mittelstark. Die gemessenen Oberflächenenergien lagen zwischen 65,6 und 67,6 mN/m bei einer durchschnittlichen Standardabweichung von 0,40 mN/m ( $1 \sigma$ ). Die Abweichung ist mit 20 % der Spannbreite der Werte hoch und das Modell ungenau ( $R^2 = 0,2955$ ). Die Oberflächenspannung  $\sigma$  in mN/m ist nach Gleichung 18

$$\sigma = 67,80 - 0,042 \cdot M \quad (18)$$

wobei  $M$  der Massenanteil Monomer in % ist. Gleichung 18 ist zwischen 10 und 30 % Massenanteil Monomer gültig. In der Literatur wurden die Oberflächenspannungen hauptsächlich für sehr stark verdünnte Lösungen untersucht. Sie wird für 10 % Massenanteil mit 65,2 mN/m (K90, 25 °C) [137] und für 0,5 % Massenanteil mit 68,42 mN/m (25 °C) [138] angegeben (Wilhelmy-Methode). Die in dieser Arbeit gemessenen Werte entsprechen nur ungefähr den Literaturwerten.

#### Abhängigkeit der bedeckten Fläche und der Belagsbildung von der Oberflächenspannung:

In den vorherigen Unterpunkten dieses Kapitels wurde neben der Dichte und der mit Belag bedeckten Oberfläche die Oberflächenspannung bestimmt, welche eine mögliche Einflussgröße auf die Belagsbildung ist. Es wurde überprüft, ob die Oberflächenspannung der Produktlösung mit der Belagsbildung korreliert (Tabelle 13).

Tabelle 13: Korrelationsfaktoren der Oberflächenspannung mit der Belagsbildung und der Viskosität.

Korrelation der Oberflächenspannung mit:	Korrelationsfaktor	
Bedeckter Oberfläche [cm <sup>2</sup> ]	-0,266	Schwach
Masse des Belags [mg]	-0,350	Mittel-Schwach
Normierter Belag [mg/%] *	-0,261	Schwach
Relativer normierter Belag [mg/(%·cm <sup>2</sup> )] **	-0,270	Schwach
Viskosität [Pa·s]	-0,348	Mittel-Schwach

\* Auf den Polymergehalt in % normierte Belagsbildung

\*\* Auf den Polymergehalt und auf die mit Belag bedeckte Oberfläche bezogene Belagsbildung

#### Fazit:

Die Oberflächenspannung korreliert nur wenig mit der mit Belag bedeckten Oberfläche und nur schwach mit den Belagsbildungen. Die Korrelation anderer Produkteigenschaften mit der Belagsbildung ist größer und hängen wie die Oberflächenenergie von denselben Reaktionsbedingungen ab.

Wird nur die Produktlösung betrachtet, hat die Oberflächenspannung nur einen geringen Einfluss auf die Belagsbildung. Sie ändert sich in einem zu kleinen Bereich. Auf frühere Stadien der Belagsbildung könnte die Oberflächenspannung einen größeren Einfluss auf die Menge des feuchten Belags haben. Auf nähere Untersuchung bei nicht vollständigem Umsatz wurde aufgrund der krebserzeugenden Eigenschaften des Monomers NVP verzichtet.

## 8.9 Einfluss der Rauheit und Oberflächentextur auf die Belagsbildung

Bisher wurde die Belagsbildung aus Sicht der Reaktionsbedingungen und der Produkteigenschaften betrachtet. Die Textur und Rauheit der Materialien, auf denen sich Belag bildet, kann ebenso einen Einfluss auf die Belagsbildung haben. Bevor in Kapitel 8.10 der Einfluss der Oberflächenenergien der Prüfkörper diskutiert wird, wird in diesem Kapitel der Einfluss der Oberflächenrauheit diskutiert. Hierzu wurde auf Oberflächen mit unterschiedlichen Oberflächentexturen die Belagsbildung gemessen und die Oberflächenrauheit mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) charakterisiert. Außerdem wurden Prüfkörper eingesetzt, bei denen vorwiegend Vertiefungen eingeritzt wurden. Die verwendeten Oberflächen sind in Tabelle 14 aufgeführt. Der Fokus dieses Kapitels liegt auf der Oberfläche des Materials.

Tabelle 14: Verwendete Prüfkörpermaterialien zur Untersuchung des Einflusses von Oberflächenrauheit.

Prüfkörper	Material	Oberfläche
Edelstahl	1.4301 (V2A) kaltgewalzt	mechanisch geglättet IIIc* / 2B**
Edelstahl blank	1.4301 (V2A) wärmebehandelt	blankgeglüht, spiegelblank IIIId* / 2R**
elektropolierter Edelstahl	1.4301 (V2A) kaltgewalzt	hergestellt aus Stahl mit IIIId Oberfläche, „besonders glatt“
Aluminium	AlMg3 (EN AW 575) G22*** Kaltver- festigt und rückgeglüht - 1/4 hart	gewalzt
eloxiertes Aluminium	AlMg1 / E6 EV1**** anodisiert und verdichtet	eloxiert: farblos, natur Schichtdicke 5 bis 20 µm
Quarzglas	Extra weißes Kalk-Natron Silikatglas mit sehr geringem Eisengehalt	Ohne Beschichtungen
PTFE	Teflon®	virginales PTFE, <i>nicht</i> gesintert

\* Nach DIN 17440/41; \*\* EN 10088; \*\*\* DIN: G22; EN: H22; \*\*\*\* DIN 17611

### Einfluss von Kratzern und Rillen:

Eine Einflussgröße für die Belagsbildung können Scherkräfte sein, die zum Beispiel an Reaktoreinbauten auftreten. Das führt zum Beispiel bei Emulsions- oder Suspensionspolymerisationen zu Belägen an Rührern, Sensoren oder Strömungsbrechern. Auch Unebenheiten auf Oberflächen können Keime für die Bildung von Belägen sein. Die Belagsbildung von PVP auf Oberflächen mit Kratzern und Rillen wurde untersucht. Hierzu wurden Prüfkörper mechanisch bearbeitet. Ein Prüfring (Höhe: 50 mm), der auf der Reaktorinnenseite eingespannt



wird, erhielt eine oberflächliche Schraffur (Abbildung 86 Links), die nicht näher charakterisiert wurde. Außerdem wurden Prüfkörper ( $45 \times 45$  mm) mit Rillen mit einer Breite und Tiefe von etwa 0,5 mm (Abbildung 86 Rechts) verwendet.

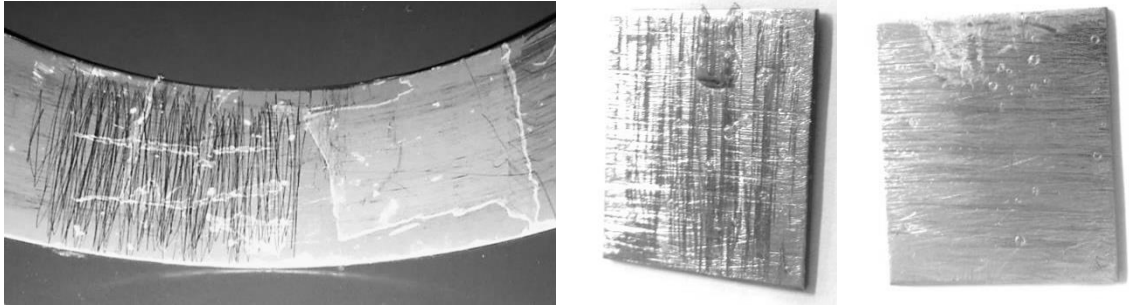


Abbildung 86: Beispiele für Schraffuren. Links: Prüfring, der in einem Abschnitt eine oberflächliche Schraffur hatte und in einem anderen Abschnitt unbearbeitet war. Mitte: Prüfkörper, der horizontal und vertikal mit Rillen mit einer Breite und Tiefe von etwa 0,5 mm versehen war. Rechts: Prüfkörper, der nur horizontale Rillen hatte.

Ein Unterschied zwischen der Belagsbildung auf dem schraffierten und unbearbeiteten Bereich ist in Abbildung 86 (Links) zu sehen. Während der Belag auf dem glatten Bereich leicht entfernt werden konnte (heller Bereich auf dem rechten Teil des Prüfrings), war dies auf dem schraffierten Bereich nicht möglich. Es wurde versucht den Belag abzukratzen (rauteförmiges Muster auf dem linken Teil des Prüfrings), was jedoch nicht großflächig gelang. Bei Prüfkörpern mit tieferen Rillen ( $\sim 0,5$  mm) war es nicht möglich den Belag zu lösen.

Für die Beobachtungen wird ein Gleichgewicht aus anziehenden Grenzflächenkräften zum Prüfkörper und Spannkraften im Belag verantwortlich gemacht. Die Kräfte treten auf, wenn der Belag durch Trocknung an Volumen verliert. Aus allen gemachten Beobachtungen wurde folgendes Modell für makroskopische Vertiefungen entwickelt, das in Abbildung 87 zusammengefasst und Grundlage für weitere Untersuchungen ist.

Dem vorgeschlagenen Modell in Abbildung 87 nach haftet der Belag aufgrund von Grenzflächenwechselwirkungen auf der Oberfläche der Prüfkörper, die makroskopisch gesehen glatt sind. Dem wirken Spannkraften entgegen, die auftreten, wenn der Belag durch Trocknung an Volumen verliert. Der Belag ist ablösbar, wenn die Spannkraften in der Belagsschicht die Adhäsionskräfte übersteigen. In der Versuchsreihe zur Belagsbildung im ungerührten 28 mL Reaktor traten dickere Belagsschichten auf, die abgetrennt werden konnten. Bei Versuchen, in denen die Belagsbildung gering war und damit die Belagsschichten dünn waren, war das nicht möglich. Bei den Versuchen im gerührten 1,4 L war die Belagsbildung pro Fläche ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) allgemein geringer und die Beläge konnten nach dem Trocknen in keinem Versuch vom Prüfkörper abgetrennt werden. Die Ausnahme war Teflon, das sich durch eine sehr unpolare Oberfläche auszeichnet. Im vorliegenden Fall konnten auf einem Prüfring beide

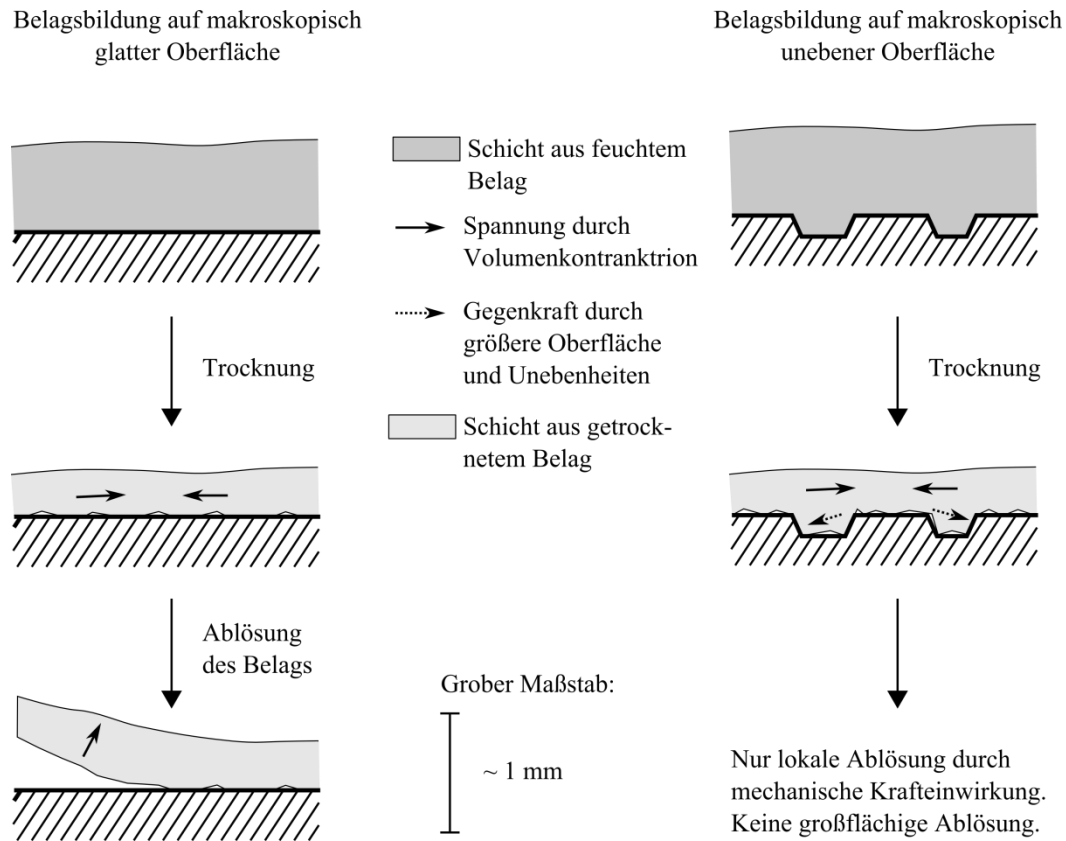


Abbildung 87: Modell zum Einfluss von Unebenheiten auf Oberflächen auf die Belagsbildung.

Fälle gleichzeitig beobachtet werden. Hierfür werden die durch die Schraffur erhöhte Oberfläche und damit erhöhte Adhäsion sowie die Form der Oberfläche, die ein Verhaken der Belagsoberfläche bewirkt, verantwortlich gemacht (Abbildung 87, linke Seite Mitte). Ist die Oberfläche glatt und der Belag dick genug, trennt er sich von der Oberfläche. Ist er zu dünn, überwiegen die Anziehungskräfte zur Oberfläche und der Belag kann nicht abgetrennt werden. Wird durch Oberflächenunebenheiten die Oberfläche vergrößert oder ein Verhaken des Belags ermöglicht, lässt sich der Belag schwerer oder gar nicht abtrennen.

Unterstützt wird das Modell die Textur der Unterseite des Belags, die in Kontakt mit der Oberfläche stand. Abbildung 88 zeigt REM-Aufnahmen von einer Edelstahloberfläche (kalt gewalzt) und von der Unterseite einer ablösbaren Belagschicht sowie der Oberseite einer Belagschicht zum Vergleich.

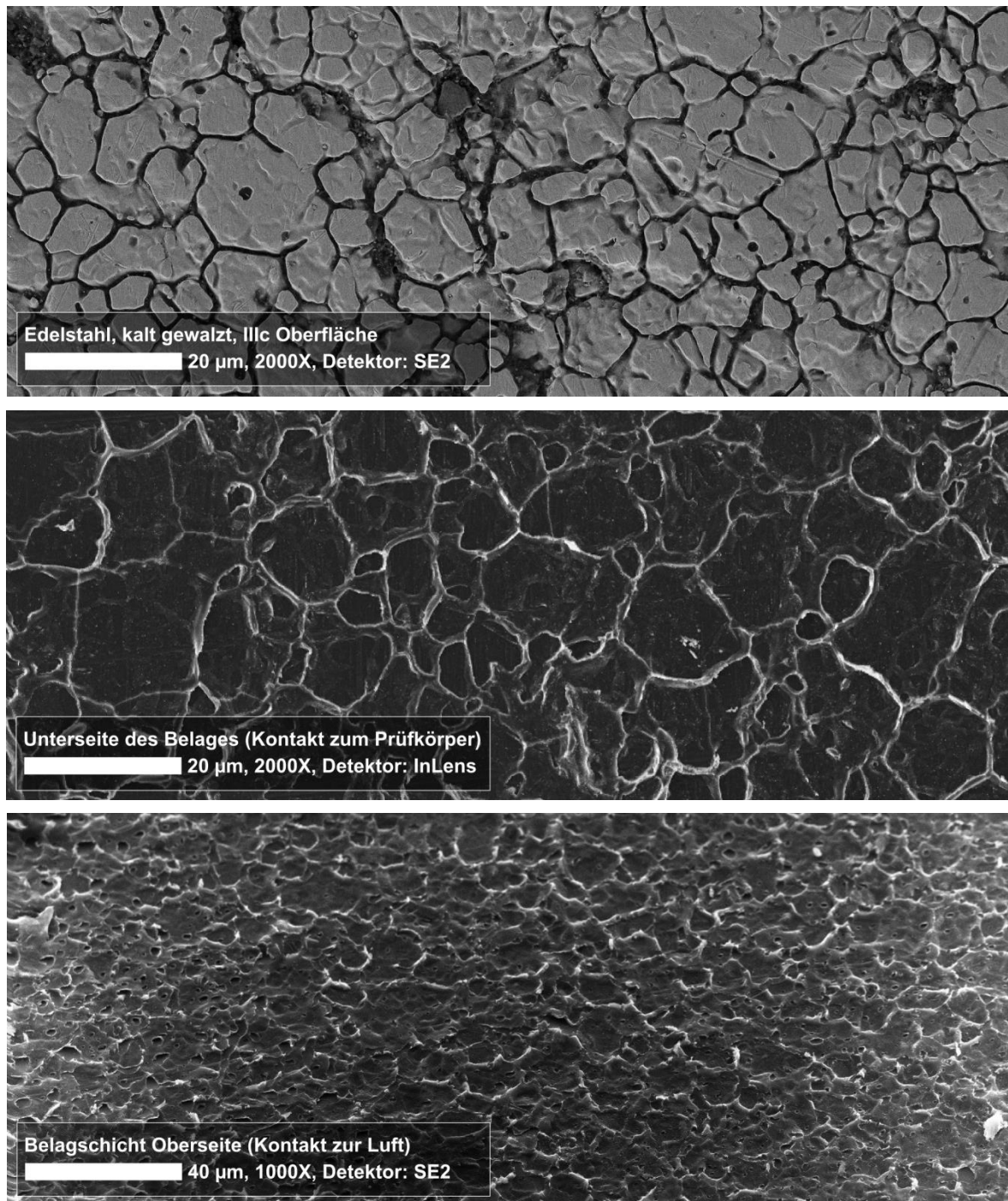


Abbildung 88: Oben: Oberfläche eines Prüfkörpers aus Edelstahl 1.4301 (V2A) mit IIIc Oberfläche (kalt gewalzt) Spannung: 5 kV. Nicht mit Grafit bedampft. Mitte: Unterseite einer Belagsschicht, die von dem Prüfkörper entfernt wurde. Spannung: 5 kV. Mit Grafit bedampft. Unten: Aufnahme der Oberseite einer Belagsschicht. Randeffekte durch Aufladung der Probe trotz Bedampfung mit Grafit. Spannung: 20 kV.

Auf der Unterseite des Belages (Abbildung 88 Mitte) sind Erhöhungen zu sehen, die in Form und Dimension den schluchtenartigen Vertiefungen auf der kalt gewalzten Edelstahloberfläche entsprechen (Abbildung 88 Oben). Ebenso sind punktförmige Erhöhungen zu sehen, die zu punktförmigen Poren in der Stahloberfläche passen. Die größeren Bereiche mit Erhebungen finden ihre Entsprechung in breiteren Vertiefungen der Stahloberfläche. Die gezeigten

Ausschnitte sind repräsentativ. In Abbildung 88 (Mitte) ist ein etwa horizontaler Abdruck einer Rille zu sehen, die im oberen Bild keine Entsprechung hat. Sie zeigt, dass auch makroskopische Vertiefungen von der Belagsschicht ausgefüllt werden, wie vom vorgeschlagenen Modell beschrieben. Zu diesen makroskopischen Vertiefungen zählen zum Beispiel Werkzeugspuren. Zum Vergleich zeigt Abbildung 88 (Unten) die Oberseite einer Belagsschicht, die eine deutlich andere Oberflächenstruktur aufweist und mit einem seitlich liegenden Detektor aufgenommen wurde, der der Aufnahme einen dreidimensionalen Eindruck verleiht.

In Zusammenarbeit mit Madani [4] wurden einige Oberflächen durch Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) charakterisiert. Unter Anderem wurde die Tiefe der Schluchten bei kalt gewalztem Edelstahl mit IIIc Oberfläche bestimmt. Die Aufnahme und das Höhenprofil sind im Anhang in Abbildung 139 (Seite 194) abgebildet und zeigen, dass die Schluchten etwa 0,2 bis 0,4  $\mu\text{m}$  tief sind.

Der Vergleich der Unterseite der Belagsschicht mit der Oberfläche des Prüfkörpers zeigt, dass der Belag die Vertiefungen vollständig aufgefüllt hat, und dass das Material in den Vertiefungen vollständig abgelöst wurde. Für das vorliegende Modellsystem gibt es keinen Hinweis darauf, dass der Belag chemisch auf der Oberfläche gebunden sein könnte und von dort anwächst. Er haftet im Modellsystem nur durch Adhäsion an der Oberfläche.

Wird angenommen, dass bezogen auf die unbearbeitete Oberfläche die Schichtdicke gleich bleibt, müsste sich die Masse des Belages um die Masse des Materials in den Vertiefungen erhöhen. Die Belagsbildung auf Prüfkörpern (siehe Abbildung 86 Rechts), die mit Rillen von etwa 0,5 mm Größe und Tiefe versehen wurden, wurde mit Belagsbildung auf unbearbeiteten Prüfkörpern verglichen. Das Ergebnis ist in Abbildung 89 gezeigt und im Anhang in Tabelle 32 (Seite 193) aufgeführt.

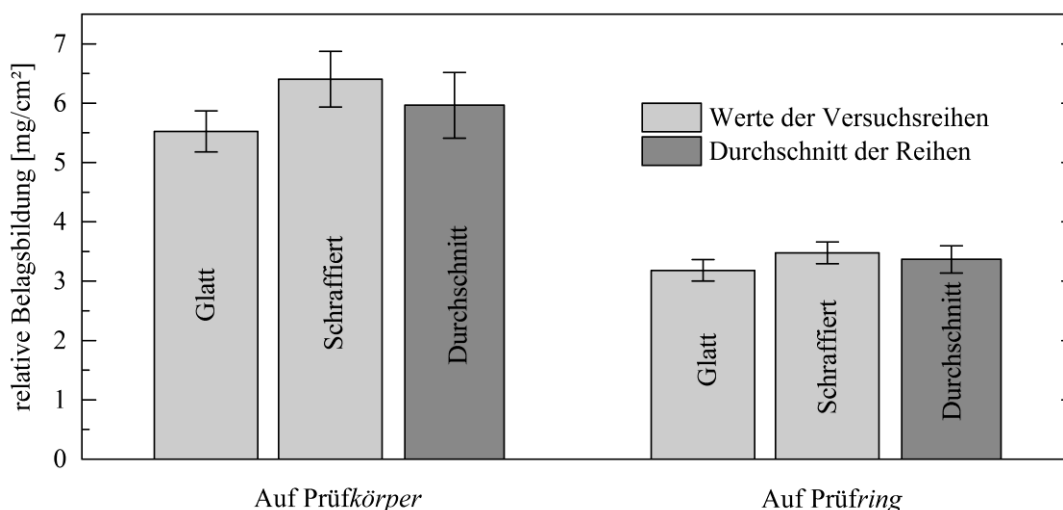


Abbildung 89: Belagsbildung auf Prüfkörpern (Links), die entweder glatt waren oder mit Rillen schraffiert wurden und Belagsbildung auf einem an der Reaktorinnenwand eingespannten Prüfring (Rechts), der einigen Stellen glatt und an anderen leicht schraffiert war. Der Fehlerbalken ist die Standardabweichung ( $1\sigma$ ).

Zur Verbesserung der statistischen Genauigkeit wurden in Abbildung 89 alle Prüfkörper mit verschiedenen Schraffurmustern zusammengefasst. Die Belagsbildung auf den Prüfblechen und auf dem Prüfring ist unterschiedlich, was durch den Aufbau bedingt ist und an dieser Stelle nicht weiter von Interesse ist. Die mit tiefen Rillen schraffierten Prüfkörper zeigen eine größere Belagsbildung als die unbearbeiteten Prüfkörper. Ein t-Test zeigt eine Wahrscheinlichkeit von 94 % (Nullhypothese mit 6 % wahrscheinlich), dass beide Verteilungen unterschiedlich sind. Im Falle der oberflächlichen Schraffur auf dem Prüfring ergibt ein t-Test, dass beide Verteilungen mit einer Wahrscheinlichkeit von 93 % unterschiedlich sind (Nullhypothese mit 7 % wahrscheinlich). Der Befund unterstützt die im vorgeschlagenen Modell gemachte Aussage, dass Vertiefungen aufgefüllt werden und sich dadurch die Masse des Belages erhöht. Für statistisch sicherere Aussagen sind mehr Versuche nötig.

### Charakterisierung von Prüfkörperoberflächen durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der Einfluss der Oberflächenrauheit:

Nachdem der Einfluss von makroskopischen Vertiefungen diskutiert wurde, soll geklärt werden, ob mikroskopische Vertiefungen beziehungsweise die Oberflächenrauheit einen Einfluss auf die Belagsbildung haben. Hierzu wurden zusammen mit Madani [4] verschiedene Oberflächen durch REM untersucht. Metalloberflächen, die eine leitfähige Oberfläche haben, wurden ohne Bedampfung mit Grafit gemessen. Außerdem wurde bevorzugt ein seitlich liegender Detektor SE2 verwendet, um einen besseren dreidimensionalen Eindruck zu erhalten. Die Aufnahmen sind in Abbildung 90 gezeigt.

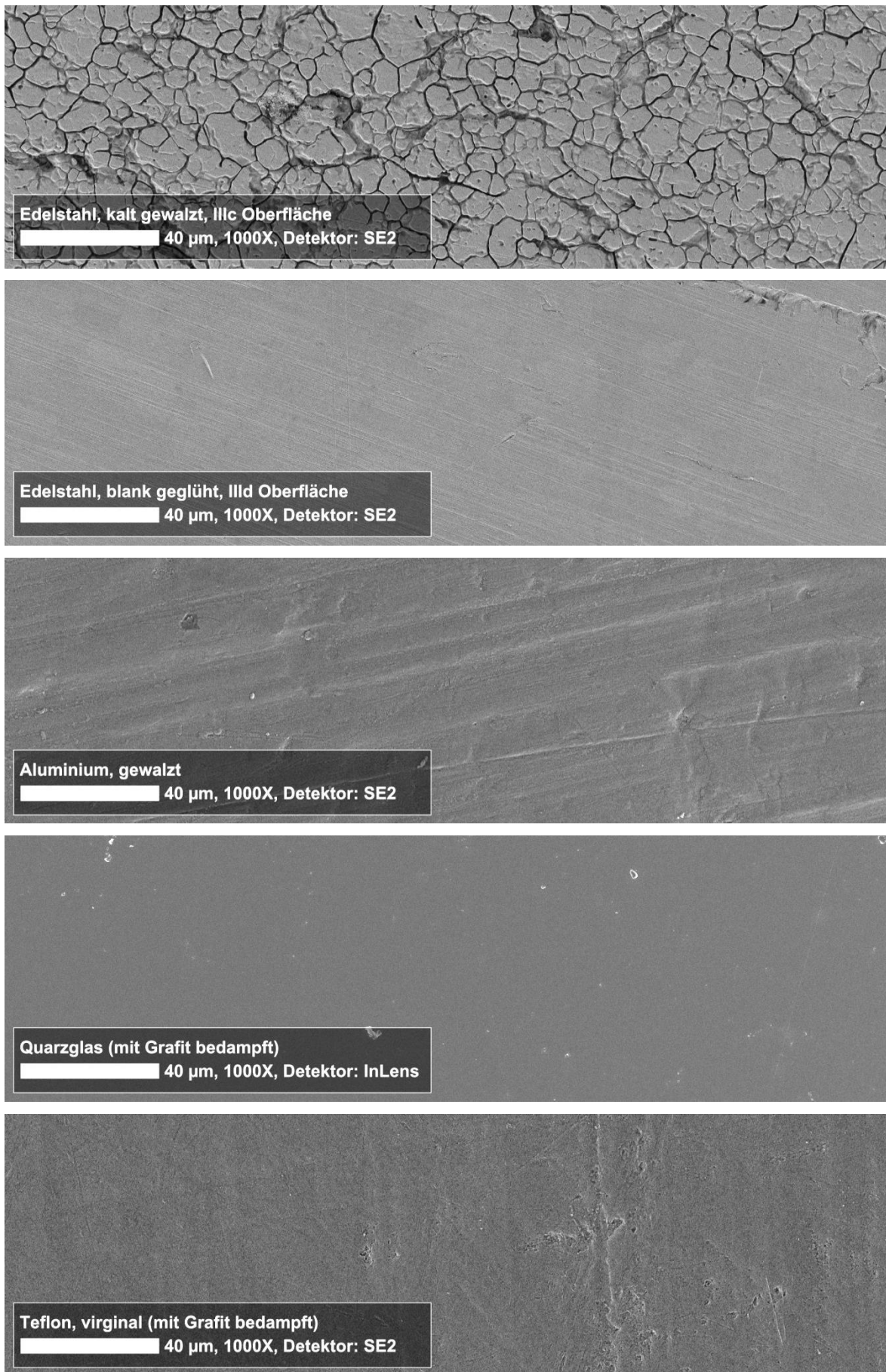


Abbildung 90: REM-Aufnahmen von Oberflächen von fünf verschiedenen Prüfkörpern. Spannung: 5 kV.

In einer Versuchsreihe aus 10 Versuchen wurde die Belagsbildung auf Edelstahl mit IIIc Oberfläche, blankem Edelstahl mit IIIId Oberfläche, gewalztem Aluminium, Quarzglas und Teflon bei verschiedenen Polymerisationen untersucht. Um die Versuche vergleichbar zu machen, wurden die jeweiligen Belagsmengen auf die Belagsmenge des Edelstahlprüfkörpers normiert. Dadurch werden auch die Schwankungen zwischen den Versuchen herausgerechnet und die Genauigkeit verbessert, wie Koch in seiner Diplomarbeit nachgewiesen hat [131]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 91 und im Anhang in Tabelle 33 (Seite 194) gezeigt.

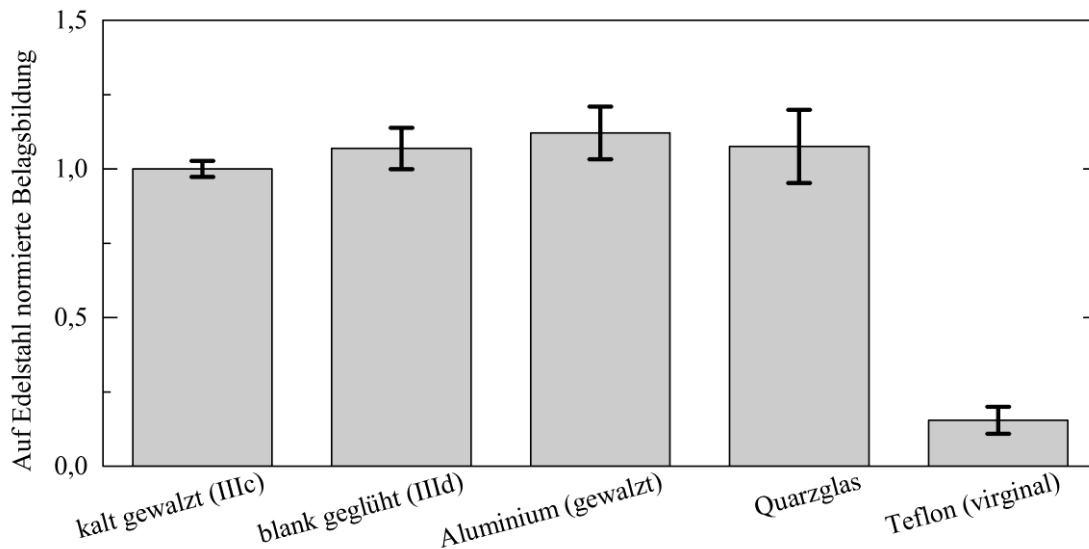


Abbildung 91: Belagsbildung auf verschiedenen Oberflächen, die auf die Belagsbildung auf Edelstahl (IIIc) des jeweiligen Versuchs normiert ist. Fehlerbalken ist die Varianz des Mittelwerts nach 10 Versuchen.

Blank geglähter Edelstahl mit IIIId Oberfläche ist bedeutend glatter als kalt gewalzter Edelstahl mit IIIc Oberfläche, der matt ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Mittelwerte der Verteilungen beider Werte gleich sind, beträgt 39 % (Nullhypothese, t-Test), sodass bei der Belagsbildung kein signifikanter Unterschied zwischen beiden Oberflächen existiert. Aluminium, dessen Vertiefungen mit bloßem Auge sichtbar sind, hat die höchste Belagsbildung. Seine gewalzte Oberfläche besteht aus vielen Rillen. Ein t-Test zeigt, dass der Mittelwert der Verteilung der Einzelwerte mit 22 % Wahrscheinlichkeit gleich dem Mittelwert der Belagsbildung auf Edelstahl ist (Nullhypothese). Auch hier ist der Unterschied nicht signifikant. Quarzglas hat die glatteste Oberfläche und bei der Belagsbildung existiert ebenfalls kein signifikanter Unterschied (Nullhypothese zu 56 % wahrscheinlich) zu Edelstahl. Die Oberflächenrauheit von Teflon ist im gewählten Maßstab mit blank geglähtem Edelstahl oder gewalztem Aluminium vergleichbar. Bei Teflon wird aber eine deutlich geringere Belagsbildung gemessen, was auf eine sehr kleine bedeckte Oberfläche zurückgeführt werden konnte. Hierfür werden die Oberflächenenergien als dominierender Faktor verantwortlich gemacht, die im folgenden Kapitel 8.10 (Seite 130) diskutiert werden.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss von Oberflächenbearbeitungen, die zu anderen mikroskopischen Unebenheiten führen, auf die Belagsbildung im direkten Vergleich

untersucht. Es wurde Edelstahl mit IIIc Oberfläche, blank geglähter Edelstahl mit IIIId Oberfläche und eine daraus hergestellte elektropolierte Oberfläche sowie gewalztes Aluminium mit eloxiertem Aluminium (Aluminiumoxidoberfläche) verglichen. Das Ziel war es den Einfluss industriell gängiger Oberflächenmodifikationen und einen direkten Vergleich eines Materials mit unterschiedlichen Rauheiten zu untersuchen. Abbildung 92 zeigt REM-Aufnahmen von eloxiertem Aluminium und elektropoliertem Edelstahl.

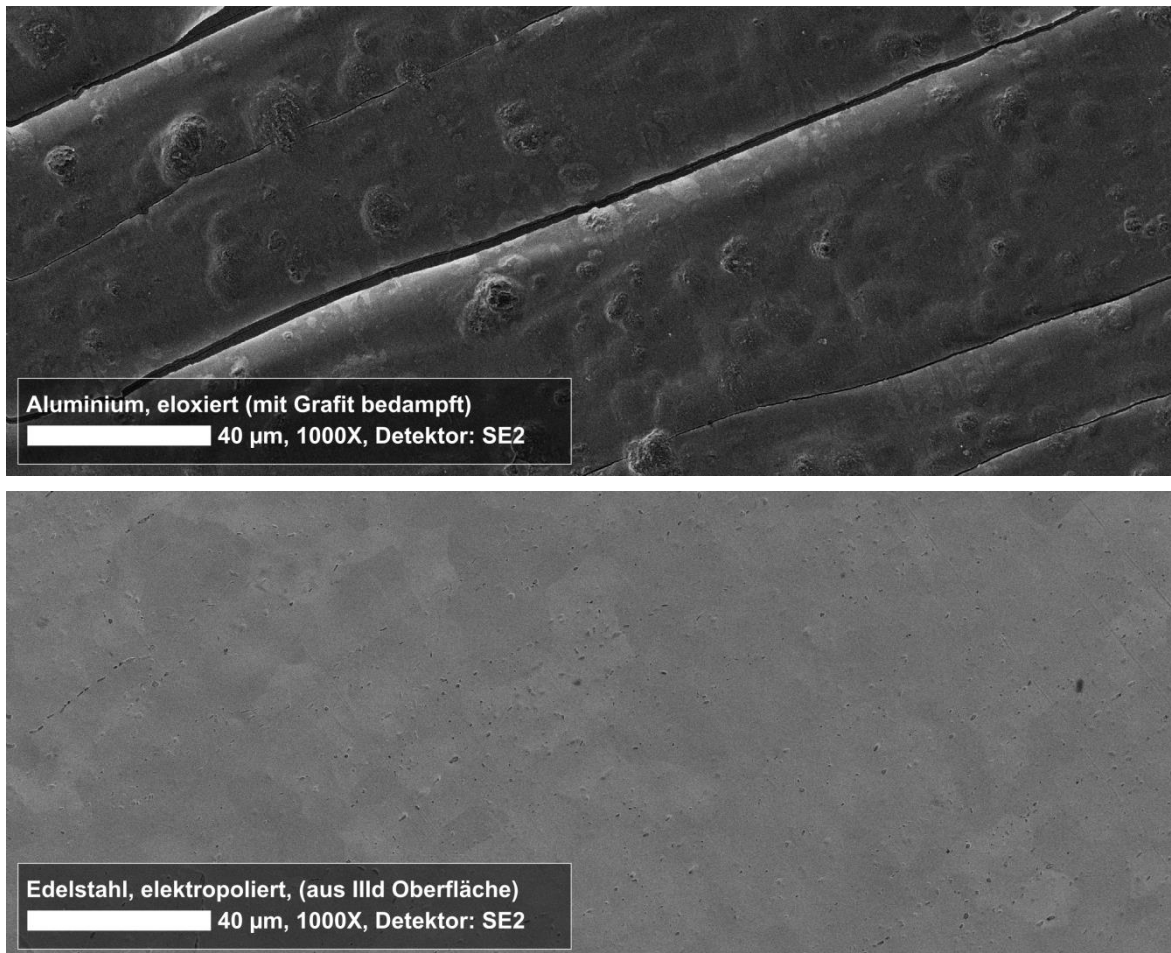


Abbildung 92: Oberfläche eines Prüfkörpers aus eloxiertem Aluminium (Oben) und elektropoliertem Edelstahl (Unten), der aus Edelstahl mit IIIId Oberfläche hergestellt wurde. Spannung: 5 kV.

Das eloxierte Aluminium weist die für das Eloxal-Verfahren typischen Hügel auf, die einen Teil der Materialeigenschaften von eloxiertem Aluminium ausmachen. Da die Aluminiumoxidschicht nicht leitend ist, wurde die Oberfläche mit Grafit bedampft, welches streifenförmig abblätterte. Der elektropolierte Edelstahl ist etwas matter als der blank geglähter Edelstahl, aus dem er hergestellt wurde. Es sind keine Rillen, dafür aber löchrige Vertiefungen zu sehen. Die Belagsbildung wurde in vier Versuchen unter gleichen Bedingungen gemessen, wobei wieder auf die Belagsbildung auf Edelstahl mit IIIc Oberfläche normiert wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 93 und im Anhang in Tabelle 34 (Seite 194) gezeigt. Sie wurden nicht mit den vorherigen kombiniert, um Fehler durch Blockbildung zu vermeiden.



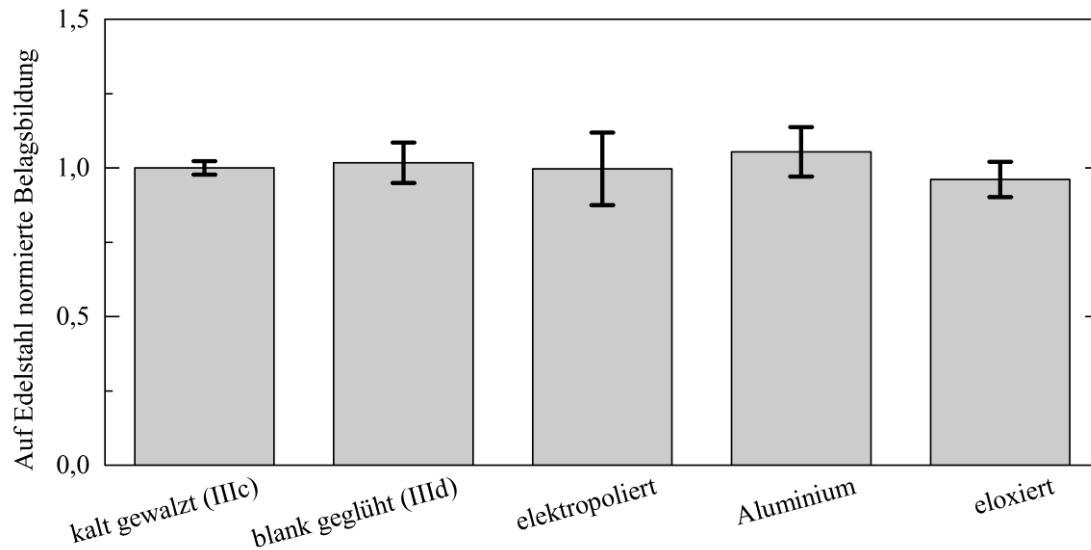


Abbildung 93: Belagsbildung auf verschiedenen Oberflächen, die auf die Belagsbildung auf Edelstahl (IIIc) des jeweiligen Versuchs normiert ist. Fehlerbalken ist die Varianz des Mittelwerts nach 4 Versuchen.

Auch hier weist Aluminium eine tendenziell höhere Belagsbildung auf. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Verteilung der Einzelwerte für Aluminium der von kalt gewalztem Edelstahl gleicht beträgt 43 % (Nullhypothese, t-Test). Es existiert also kein signifikanter Unterschied in den Belagsbildungen. Besonders interessant ist die Belagsbildung auf glattem elektropoliertem Edelstahl, die mit einer Wahrscheinlichkeit von 98 % der Belagsbildung auf rauem, kalt gewalztem Edelstahl (IIIc) entspricht. Die Ergebnisse zeigen, dass im gewählten Modellsystem die mikroskopische Oberflächenrauheit keinen Einfluss auf die Belagsbildung hat.

In der Gesamtheit gibt es Hinweise auf unterschiedliche Belagsbildungen, jedoch zeigen die direkten Vergleiche, dass die Unterschiede nicht auf die Oberflächenrauheit zurückgeführt werden können.

#### Fazit:

Versuche mit Prüfkörpern, die mechanisch mit tiefen Rillen (~0,5 mm) versehen wurden, zeigten eine signifikant höhere Belagsbildung (t-Tests: 94 % Wahrscheinlichkeit). Die Beläge konnten nicht vom Prüfkörper gelöst werden. Auf unbearbeiteten Prüfkörpern konnten nur die dicken Belagsschichten entfernt werden. Auf einem Prüfkörper, der mit vielen oberflächlichen Vertiefungen versehen wurde, konnte der Belag ebenfalls nicht entfernt und auch keine signifikante größere Belagsbildung gemessen werden. Durch REM-Aufnahmen wurde auf der Unterseite des Belages die charakteristische Struktur der Oberflächen des Edelstahlprüfkörpers (IIIc Oberfläche) nachgewiesen. Das aufgefüllte Material wurde zusammen mit der Belagsschicht beim Ablösen des Belages entfernt. Anhand der Beobachtungen wurde das folgende Modell entwickelt: Mikro- und makroskopische Vertiefungen werden mit Belagsmaterial ausgefüllt und erhöhen die Masse des Belages. Die Vertiefungen vergrößern die

Grenzfläche zwischen Belag und Oberfläche und erhöhen damit die Adhäsion. Zusätzlich führt das Einklemmen des Belags in den Vertiefungen dazu, dass der Belag nicht mehr abgelöst werden kann. Ein großflächiges Ablösen des Belags tritt nur auf, wenn die Schicht dick genug ist und Spannkraft durch die Volumenverkleinerung beim Trocknen überwiegen.

Vergleiche zwischen Materialien mit unterschiedlichen mikroskopischen Oberflächenrauheiten (durch REM gemessen) zeigten, dass bei der wässrigen Lösungspolymerisation von *N*-Vinylpyrrolidon kein signifikanter Zusammenhang zwischen Rauheit und Belagsbildung existiert. Das zeigt insbesondere der Vergleich zwischen kalt gewalztem Edelstahl (IIIc) und elektropoliertem Edelstahl. Der Vergleich zu Teflon zeigt sehr deutlich, dass bei diesem Modellsystem die Belagsbildung von der Oberflächenspannung beziehungsweise -energie dominiert ist, die im folgenden Kapitel diskutiert wird.

### 8.10 Einfluss der Oberflächenenergien der Prüfkörper auf die Belagsbildung

Eine weitere Einflussgröße auf die Belagsbildung, neben der Oberflächentextur und -rauheit, ist die Oberflächenenergie und ihre polaren und dispersen Anteile, die das Benetzungsverhalten stark beeinflussen. Inhalt dieses Kapitels ist der Einfluss der Oberflächenenergie auf die Belagsbildung. Die verwendeten Oberflächen sind Tabelle 15 aufgeführt. Der Fokus dieses Kapitels liegt auf der Oberflächenenergie, die sich aus der chemischen Zusammensetzung und der Oberflächenstruktur ergibt.

Tabelle 15: Verwendete Prüfkörpermaterialien zur Untersuchung des Einflusses der Oberflächenenergie.

Prüfkörper	Material	Oberfläche
Edelstahl	1.4301 (V2A) kaltgewalzt	mechanisch geglättet IIIc* / 2B**
Edelstahl blank	1.4301 (V2A) wärmebehandelt	blankgeglüht, spiegelblank IIIId* / 2R**
Aluminium	AlMg3 (EN AW 575) G22*** kaltverfestigt und rückgeglüht - 1/4 hart	gewalzt
Quarzglas	Extra weißes Kalk-Natron Silikatglas mit sehr geringem Eisengehalt	ohne Beschichtungen
PTFE	Teflon®	virginales PTFE

\* Nach DIN 17440/41; \*\* EN 10088; \*\*\* DIN: G22 = EN: H22; \*\*\*\* DIN 17611

Einfluss der Oberflächenenergie auf die Belagsbildung:

In einer Reihe mit 10 Versuchen wurden wässrige Lösungspolymerisationen von *N*-Vinylpyrrolidon durchgeführt und in jedem Versuch die Belagsbildung auf Prüfkörpern aus kaltgewalztem V2A Edelstahl, blank geglühtem V2A Edelstahl, AlMg3 Aluminium, Quarzglas und Teflon gemessen. Die Belagsbildungen wurden wie in Kapitel 8.8 auf die Werte für die Belagsbildung auf kalt gewalztem Edelstahl normiert. Die Oberflächenspannungen wurden von Madani [4] bei der Firma Krüss GmbH bestimmt (keine Fehlerangabe verfügbar). Im Fokus lagen Oberflächen, die bereits in mehreren Reaktionen eingesetzt wurden. Im nachfolgenden Kapitel wird auf die Veränderung der Oberflächen nach mehreren Reaktionen näher eingegangen und „neue“ Prüfkörper eingesetzt. Die normierten Belagsbildung und die Oberflächenenergien sind in Abbildung 94 gezeigt.

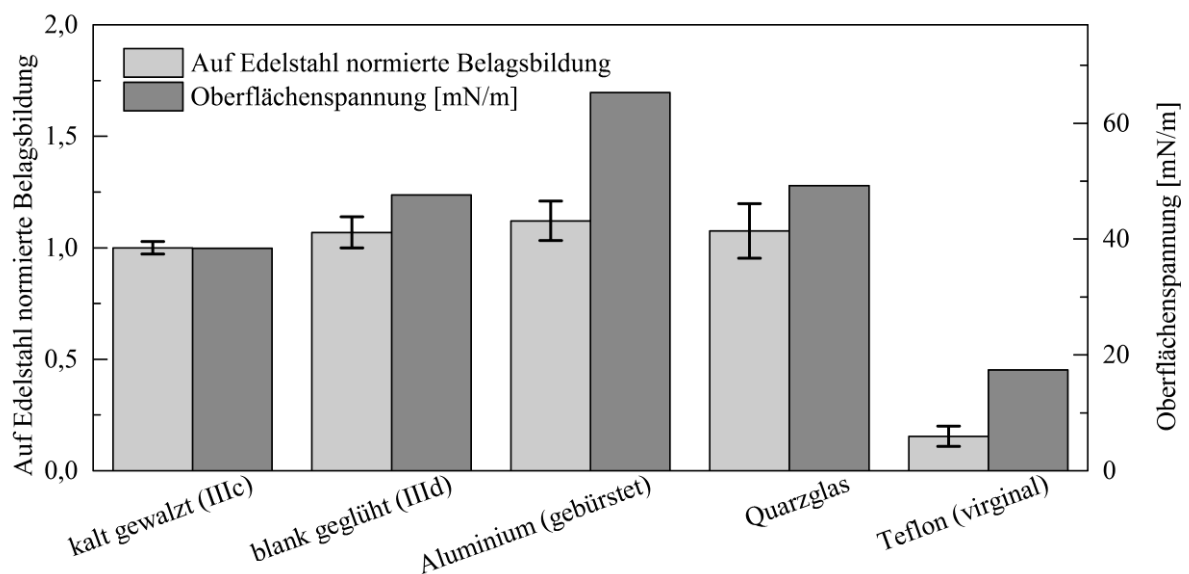


Abbildung 94: Belagsbildung auf verschiedenen Oberflächen, die auf die Belagsbildung auf Edelstahl (IIIc) des jeweiligen Versuchs normiert ist und die Oberflächenspannung der Prüfkörper. Fehlerbalken ist die Varianz des Mittelwerts nach 10 Versuchen.

Die Belagsbildung ist bis auf Teflon bei jeder Oberfläche etwa gleich. In vorangegangenen Versuchsreihen wurde gezeigt, dass die Oberflächenrauheit keinen messbaren Einfluss hat und vermutet, dass die Oberflächenspannung die Ursache der unterschiedlichen Belagsbildung ist. Abbildung 95 zeigt die Korrelation der Belagsbildung mit der Oberflächenspannung. Da die Belagsbildung und die Oberflächenenergie von Teflon stark von den anderen Oberflächen abweichen, hat die Bestimmung eines Korrelationskoeffizienten über alle Werte nur wenig Aussagekraft. Daher wurde die Korrelation ohne das Wertepaar für Teflon bestimmt.

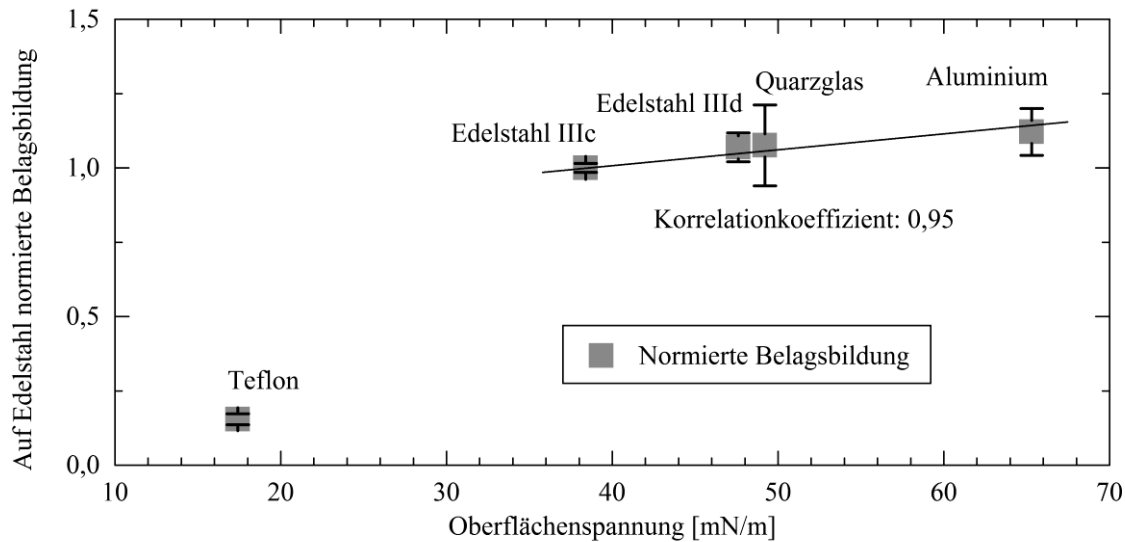


Abbildung 95: Auftragung der auf Edelstahl (IIIc) normierten Belagsbildung verschiedener Oberflächen gegen die Oberflächenspannung des Prüfkörpers. Fehlerbalken für Belagsbildung ist die Varianz des Mittelwerts nach 10 Versuchen. Fehlerbalken für Oberflächenspannung sind nicht verfügbar.

Mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,95 ist der Einfluss der Oberflächenenergie auf die Belagsbildung sehr stark. Als Grund hierfür wird die Größe der bedeckten Oberfläche vermutet. Demnach haben Oberflächen, die gut von der Reaktionsmischung benetzt werden können, eine größere Belagsbildung. Für das Paar Edelstahl und Teflon kann dies nachgewiesen werden. Auf Teflon waren die Belagsschichten nicht dünner, sondern nur kleinere Bereiche von Tröpfchen des Produkts belegt. Das ist mit der Inkompatibilität des unpolaren Teflons mit der polaren Reaktionsmasse und dem polaren Belag zu erklären. Ein genügend genauer Vergleich der mit Belag bedeckten Oberflächen ist mit der verwendeten Methode der Fotodokumentation nicht möglich, da auf dem spiegelnden Edelstahl (IIIId Oberfläche), sehr mattem Aluminium und dem transparenten Glas, die Oberfläche nicht genau genug bestimmt werden kann. Dies gelang nur auf dem Edelstahl (IIIc Oberfläche) und Teflon. Um weiter zu untersuchen, wie die Oberflächenspannung die Belagsbildung über die Größe der bedeckten Oberfläche beeinflusst, ist eine andere Methode zur Oberflächenbestimmung notwendig.

Die Beobachtung entspricht der Erwartung, dass der hydrophile Belag die stark unpolare Oberfläche von Teflon schlecht benetzt.

## 8.11 Veränderung von Oberflächen durch Reaktion und Belagsbildung

Ein Aspekt bei der Untersuchung der Belagsbildung ist der Einfluss von Oberflächenbeschaffenheit, also Struktur und Oberflächenenergie, auf die Belagsbildung (Kapitel 8.10, Seite 130). Bei der Reinigung der Prüfkörper ist zum Beispiel bei Edelstahl mit IIIc-Oberfläche (kaltgewalzt) eine Veränderung im Benetzungsverhalten mit Wasser aufgefallen. Die Benetzbarkeit war an Stellen des Prüfkörpers, die mit der Reaktionsmasse in Kontakt kamen, deutlich größer als an Stellen, die nicht mit dem Reaktionsmedium in Berührung kamen.

Inhalt dieses Kapitels ist zum einen der zeitliche Verlauf der Oberflächenveränderung der verwendeten Prüfkörper von Reaktion zu Reaktion, die durch Messung der Kontaktwinkel und Oberflächenenergie verfolgt wurde. Zum anderen ist Inhalt des Kapitels eine nähere Untersuchung der Oberflächenveränderung mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), um die Ursache der Veränderung festzustellen. Hierfür wurden die in Tabelle 16 gezeigten metallischen Werkstoffe ausgewählt.

Tabelle 16: Für die Untersuchung zur Oberflächenveränderung verwendeten Prüfkörper.

Prüfkörper	Material	Oberfläche
Edelstahl	1.4301 (V2A) kaltgewalzt	mechanisch geglättet IIIc* / 2B**
Edelstahl blank	1.4301 (V2A) wärmebehandelt	blankgeglüht, spiegelblank IIId* / 2R**
elektropolierter Edelstahl	1.4301 (V2A) kaltgewalzt	hergestellt ausgehend von IIId Oberfläche, „besonders glatt“
Aluminium	AlMg3 (EN AW 575) G22*** kaltverfestigt und rückgeglüht - 1/4 hart	gewalzt
eloxiertes Aluminium	AlMg1 / E6 EV1**** anodisiert und verdichtet	eloxiert: farblos, natur Schichtdicke 5 bis 20 µm

\* Nach DIN 17440/41; \*\* EN 10088; \*\*\* DIN: G22 = EN: H22; \*\*\*\* DIN 17611

### Zeitlicher Verlauf der Kontaktwinkel und Oberflächenenergien der Prüfkörper:

In einer Versuchsreihe wurden verschiedene Metalle beziehungsweise Legierungen mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften in mehreren Reaktionen wiederholt eingesetzt und nach jeder Reaktion untersucht.

Es wurde vor dem Ersten und nach jedem der vier aufeinanderfolgenden Versuche die Kontaktwinkel und Oberflächenenergien bestimmt. Dabei wurde, wie in Abbildung 96 gezeigt, der Prüfkörper ortsaufgelöst untersucht. Die unteren zwei Drittel des Prüfkörpers waren mit

Belag bedeckt und tauchten in die Reaktionslösung ein, das obere Drittel kam nicht mit der Reaktionsmischung in Berührung.

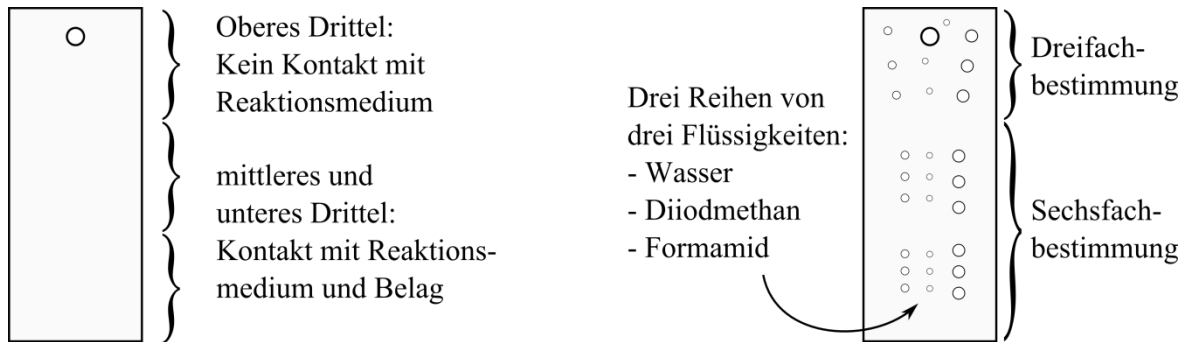


Abbildung 96: Skizze der Kontaktwinkelbestimmung. Links: Einteilung in drei Segmente. Rechts: Ortsaufgelöste Bestimmung der Kontaktwinkel mit drei Flüssigkeiten in jeweils drei Segmenten. Die unteren beiden Segmente wurden zusammengefasst und ergeben eine Sechsfachbestimmung.

Zwischen den unteren zwei Dritteln des Prüfkörpers gab es keine signifikanten Unterschiede, sodass sie zu „unten“ zusammengefasst wurden. Das obere Drittel des Prüfkörpers heißt „oben“. Die Kontaktwinkel mit Wasser und die Oberflächenenergien mit den dispersen und polaren Anteilen der verwendeten Prüfkörper vor der ersten Reaktion sind in Abbildung 97 und im Anhang in Tabelle 58 (Seite 208) gezeigt.

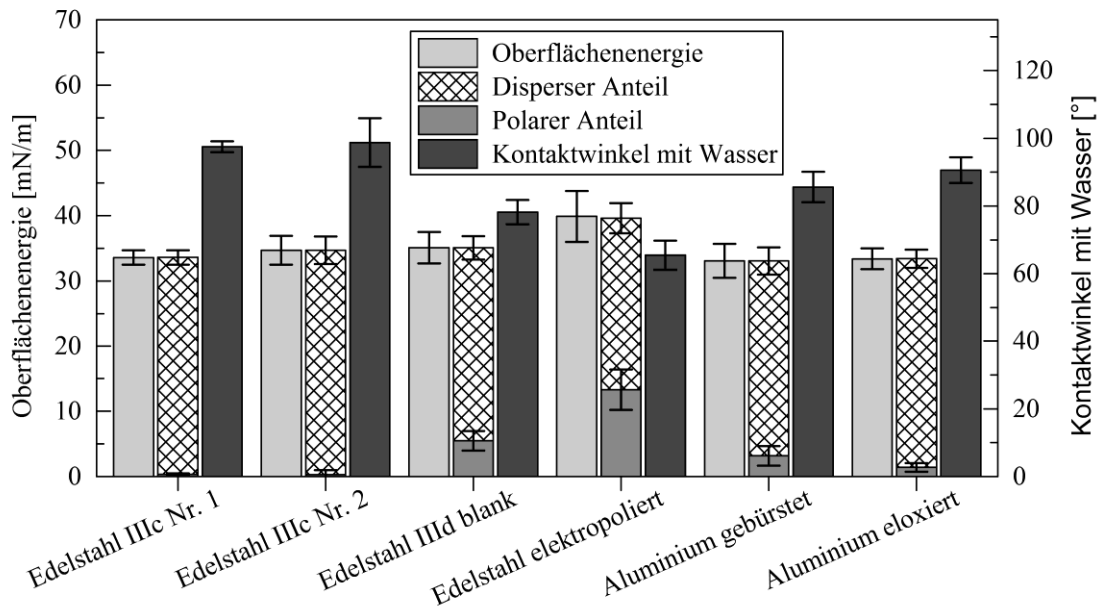


Abbildung 97: Kontaktwinkel und Oberflächenenergien mit dispersen und polaren Anteilen der verwendeten „neuen“ Prüfkörper. Es wurden zwei verschiedene Körper aus Edelstahl mit IIIc Oberfläche zum Vergleich untereinander verwendet. Jeder Wert ist eine Neunfachbestimmung. Die Fehlerangabe beim Kontaktwinkel ist die Standardabweichung, die der anderen sind vom Auswerteprogramm vorgegeben.

Der Vergleich der beiden baugleichen Edelstahloberflächen zeigt im Rahmen der Genauigkeit keine Unterschiede. Wie zu erwarten, ist bei den Prüfkörpern der Kontaktwinkel mit Wasser umso kleiner (gute Benetzbarkeit), je größer der polare Anteil der Oberflächenenergie der Oberfläche ist. Blankgeglühter Edelstahl mit IIIc Oberfläche ist deutlich hydrophiler als kalt gewalzter Edelstahl mit IIIc Oberfläche. Der aus Ersterem hergestellte elektropolierte Edelstahl ist noch hydrophiler. Die Oberflächen unterscheiden sich nur durch ihre Oberflächenstruktur. Dagegen unterscheiden sich gewalztes und eloxiertes Aluminium sowohl in der Oberflächenstruktur als auch durch das Eloxal-Verfahren in ihrer chemischen Zusammensetzung.

Abbildung 98 zeigt die zeitliche Entwicklung der Kontaktwinkel mit Wasser vom unbenutzten Zustand über vier Versuche, bei denen alle Prüfkörper jeweils gleichzeitig eingesetzt wurden. Die Werte wurden auf die Ausgangswerte normiert, um den Vergleich zu vereinfachen. Die unbearbeiteten Messwerte sind in Tabelle 59 (Anhang Seite 209) gezeigt.

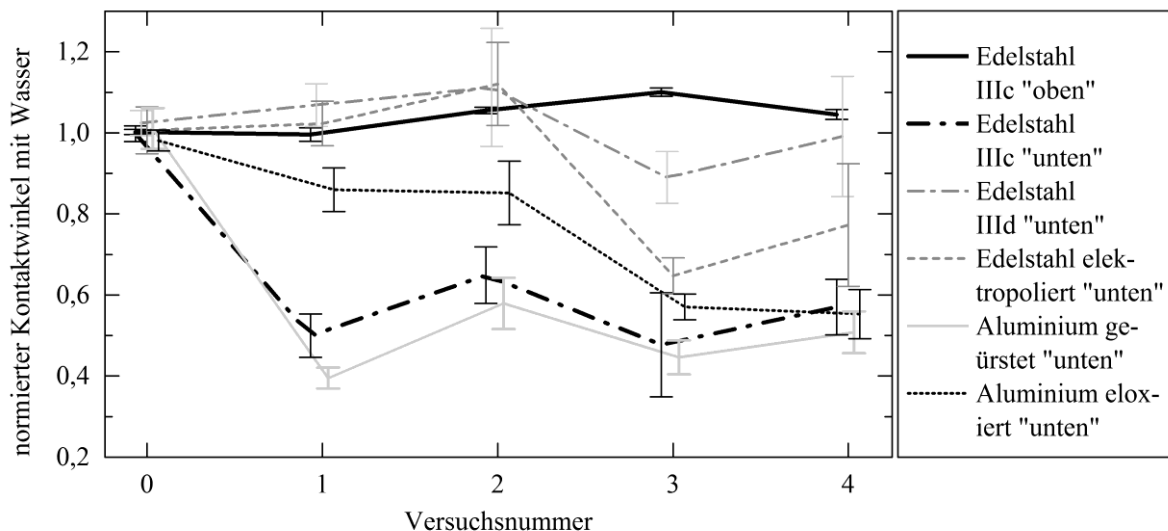


Abbildung 98: Kontaktwinkel mit Wasser bei unbenutzten Prüfkörpern und nach jedem der vier Versuche. Der Kontaktwinkel wurde auf den Ausgangswert bezogen und auf 1 normiert. Dargestellt ist der Kontaktwinkel in dem Bereich („unten“), der mit der Reaktionsmasse in Kontakt kam. Der Bereich, der nicht in Kontakt kam („oben“), ist aus Gründen der Übersicht nur für Edelstahl mit IIIc Oberfläche dargestellt. Fehlerbalken ist Standardabweichung ( $1\sigma$ ) aus Dreifach- („oben“) und Sechsfachbestimmung („unten“).

Der Bereich „oben“ kam nicht mit der Reaktionsmasse in Berührung. Der Bereich „unten“ war in die Reaktionsmasse eingetaucht und mit Belag bedeckt. Der Kontaktwinkel von Edelstahl im Bereich „oben“ veränderte sich kaum und stieg leicht an. Dies konnte auch bei den nicht dargestellten Verläufen anderer Prüfkörper beobachtet werden (Tabelle 59, Anhang Seite 209). Außerdem sind alle gemessenen Kontaktwinkel nach Versuch 2 und 4 systematisch höher als nach Versuch 1 und 3. Dies könnte durch unterschiedliche Raumtemperatur bei der Messung erklärt werden.

Die Kontaktwinkel mit Wasser veränderten sich bei Edelstahl mit IIIc Oberfläche und gewalztes Aluminium am stärksten. Sie halbierten sich von  $98^\circ$  und  $84^\circ$  auf etwa  $56^\circ$  beziehungsweise  $44^\circ$ . Im Rahmen der Trends und der Genauigkeit kann gesagt werden, dass die beiden Metalloberflächen bereits nach der ersten Reaktion ihren Endzustand erreicht haben und sich in den nächsten drei Reaktionen nicht mehr signifikant veränderten. Eloxiertes Aluminium zeigt dagegen eine ungefähr konstante Veränderung des Kontaktwinkels und erreicht ausgehend von etwa  $94^\circ$  nach vier Versuchen einen Wert von etwa  $53^\circ$ . Die eloxierte Schicht des Aluminiums hat die Oberflächenveränderung verlangsamt aber nicht verhindert.

Ein weiterer interessanter Vergleich ist der zwischen Edelstahl mit IIIId Oberfläche (blank gegläht) und dem daraus hergestellten elektropolierten Edelstahl. Nach den ersten beiden Versuchen entspricht der Kontaktwinkel mit Wasser ungefähr dem Ausgangswert und fällt erst danach ab. Die blank geglähte Edelstahloberfläche bleibt am längsten stabil. Das Elektropolieren hat wie auch das Eloxieren die Absenkung des Kontaktwinkels nur verzögert aber nicht verhindert. Im vorliegenden Reaktionssystem verschlechterte die Elektropolitur die Stabilität sogar.

Bei allen Prüfkörpern wurden die Oberflächenenergien sowie ihre dispersen und polaren Anteile bestimmt. Drei ausgewählte Oberflächen werden im Folgenden detaillierter betrachtet. Für alle anderen Oberflächen ergeben sich keine neuen Erkenntnisse. Eine vollständige Liste aller Daten findet sich in Tabelle 59 (Anhang Seite 209). Edelstahl mit IIIc Oberfläche (kalt gewalzt) wurde gewählt, weil es sich neben Aluminium am stärksten veränderte. Im Kontrast dazu wurde Edelstahl mit IIIId Oberfläche als Beispiel für das stabilste gewählt. Eloxiertes Aluminium veränderte seine Oberflächeneigenschaften gleichmäßig. In Abbildung 99 sind die Oberflächenenergien sowie ihre dispersen und polaren Anteile dargestellt. Für den nicht bedeckten Bereich „oben“ wurde der Übersicht halber nur die Oberflächenenergie dargestellt. In allen drei Beispielen ist die Oberflächenenergie im Bereich „oben“ über den Zeitraum etwa konstant und hat einen leichten Abwärtstrend.

Die Oberflächenenergie ist die Summe des polaren und dispersen Anteils. In allen Beispielen sind die dispersen Anteile in dem mit Belag bedeckten Bereich „unten“ im Vergleich zum polaren Anteil relativ konstant und zeigen einen Aufwärtstrend. Bei allen hier nicht betrachteten Beispielen ist dies ebenfalls der Fall. Die Veränderung der Oberfläche ist hauptsächlich auf Veränderungen im polaren Anteil der Oberflächenenergie zurückzuführen. Wie schon bei den Kontaktwinkeln zu sehen, sind nach Versuch Nummer 1 und 3 systematisch höhere Werte für den polaren Anteil gemessen worden. Im Beispiel für Edelstahl mit IIIc Oberfläche steigt der polare Anteil nach dem ersten Versuch von etwa 0 auf etwa  $15 \text{ mN/m}$  an und bleibt in den nächsten Versuchen ungefähr konstant. Bei einer IIIId Oberfläche bleibt der polare Anteil (bis auf Versuch Nummer 4) in etwa konstant bei  $5 \text{ mN/m}$ . Die unterschiedliche Oberfläche, blank gegläht im Gegensatz zu kaltgewalzt, erzeugt im unbenutzten Zustand eine bessere Benetzbarkeit mit Wasser. Am Beispiel des eloxierten Aluminiums ist die Veränderung



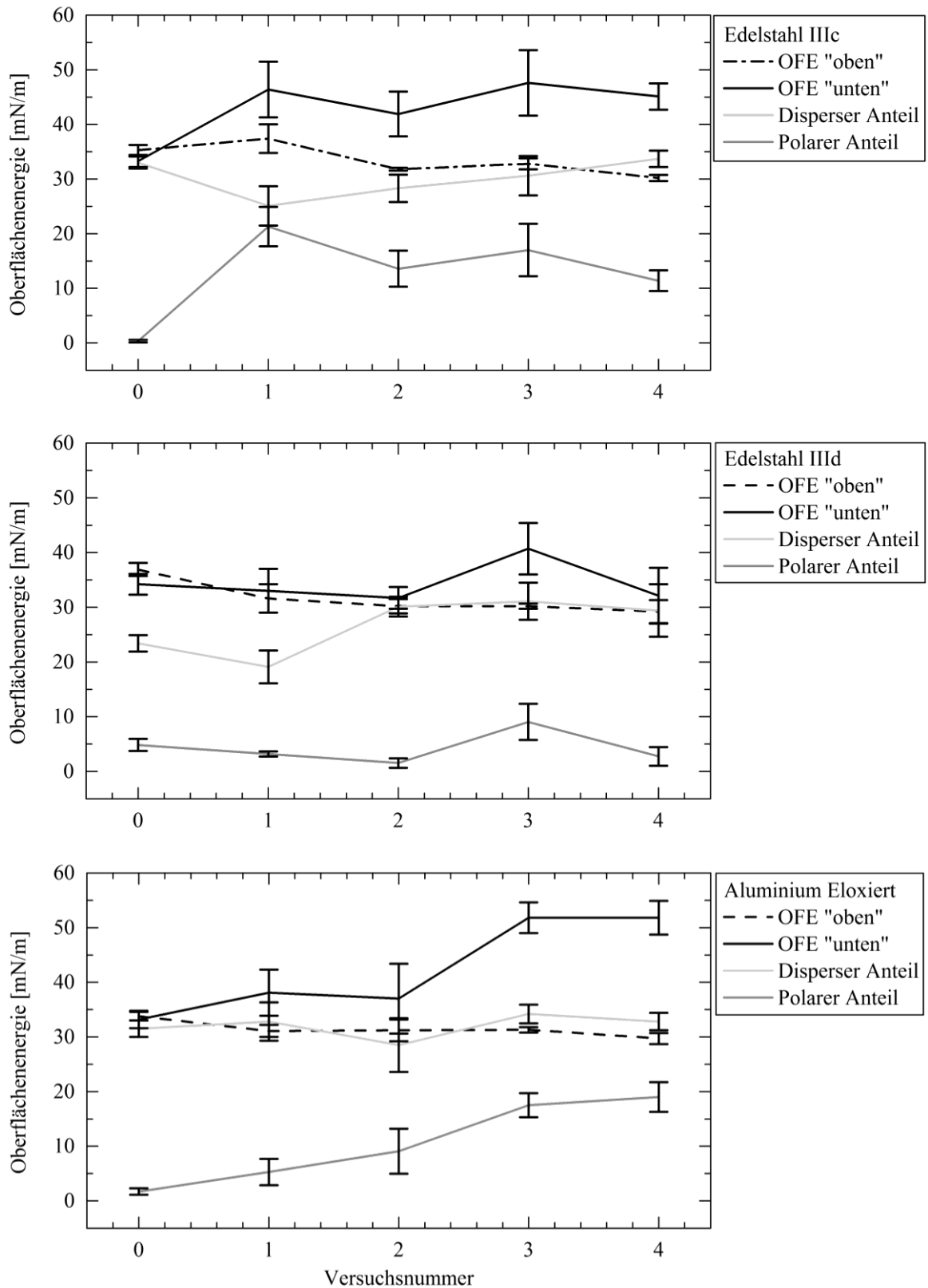


Abbildung 99: Oberflächenenergien sowie disperse und polare Anteile für drei ausgewählte Prüfkörper vor dem ersten Versuch (Nummer 0) und nach insgesamt 4 Versuchen. Disperse und polare Anteile beziehen sich auf den Bereich „unten“, der mit der Reaktionsmasse in Kontakt kam. Die dispersen und polaren Anteile für den Bereich „oben“ sind wegen besserer Übersicht nicht dargestellt. Die Fehlerbalken sind von der Auswertesoftware SCA 20 vorgegeben. Die Werte stammen aus einer Dreifach- („oben“) beziehungsweise Sechsfachbestimmung („unten“).

ebenfalls allein am polaren Anteil zu erkennen, der von etwa 2 auf etwa 17 mN/m steigt. Der disperse Anteil verändert sich kaum, sodass die Oberflächenenergien immer zusammen mit den polaren Anteilen ansteigen (Abbildung 99).

In vorherigen Versuchen wurden im direkten Vergleich modifizierte Oberflächen, wie eloxiertes Aluminium eingesetzt, um den Einfluss der Modifikation auf die Belagsbildung zu untersuchen. Als Beispiel ist der Vergleich der Oberflächeneigenschaften von unbehandeltem und eloxiertem Aluminium im „neuen“ Zustand und nach vier aufeinanderfolgenden Versuchen in Abbildung 100 gezeigt.

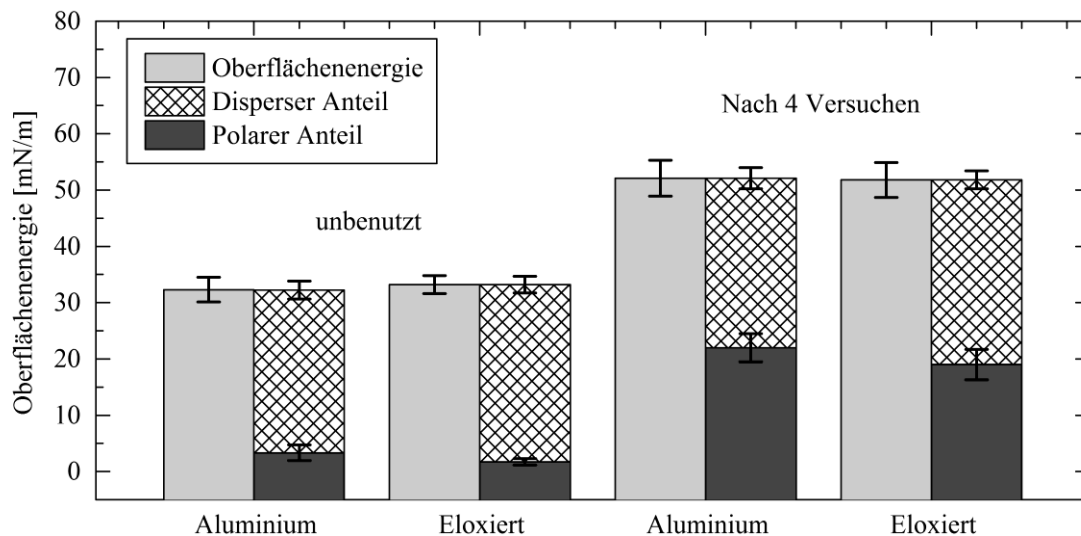


Abbildung 100: Vergleich der Oberflächenenergien sowie polare und disperse Anteile für Aluminium (gewalzt) und eloxiertem Aluminium. Links: Unbenutzter Zustand. Rechts: Zustand nach 4 Versuchen. Fehlerbalken nach Sechsfachbestimmung wurden vom Programm nach unbekannter Methode berechnet.

Die unterschiedlichen Oberflächenstrukturen von unbehandeltem und eloxiertem Aluminium führen im Maßstab von 2 bis 6  $\mu\text{L}$  Tropfen zu keinem unterschiedlichen Benetzungsverhalten (Abbildung 100 Links). Nach vier Versuchen ist bei beiden Oberflächen der polare Anteil stark gestiegen, während der disperse Anteil ungefähr konstant blieb. Der Anstieg des polaren Anteils ist bei eloxiertem Aluminium langsamer (siehe Abbildung 99 Unten) und nähert sich nach vier Versuchen dem Wert des benutzen unbehandelten Aluminiums an. Beide Oberflächen durchlaufen unterschiedlich schnell dieselbe Oberflächenveränderung.

### Untersuchung der Oberflächenveränderungen im durch REM/EDX:

Mittels REM wurde überprüft, ob die beschriebene Veränderung im Benetzungsverhalten mit einer Änderung der Oberflächenstruktur einhergeht. Hierfür wurde ein seitlich liegender Detektor verwendet, um Oberflächenkonturen hervorzuheben. Zusätzlich wurde mittels energie-

dispersiver Röntgenspektroskopie (20 keV, Eindringtiefe wenige  $\mu\text{m}$ ) eine Elementaranalyse auf den Oberflächen durchgeführt und diese auf chemische Veränderungen hin untersucht.

Edelstahl mit IIIc Oberfläche und Aluminium erfuhren die stärksten Veränderungen im Benutzungsverhalten und werden an dieser Stelle näher vorgestellt. Abbildung 101 zeigt Edelstahl mit IIIc Oberfläche (kalt gewalzt) vor der Benutzung und nach vier Versuchen.

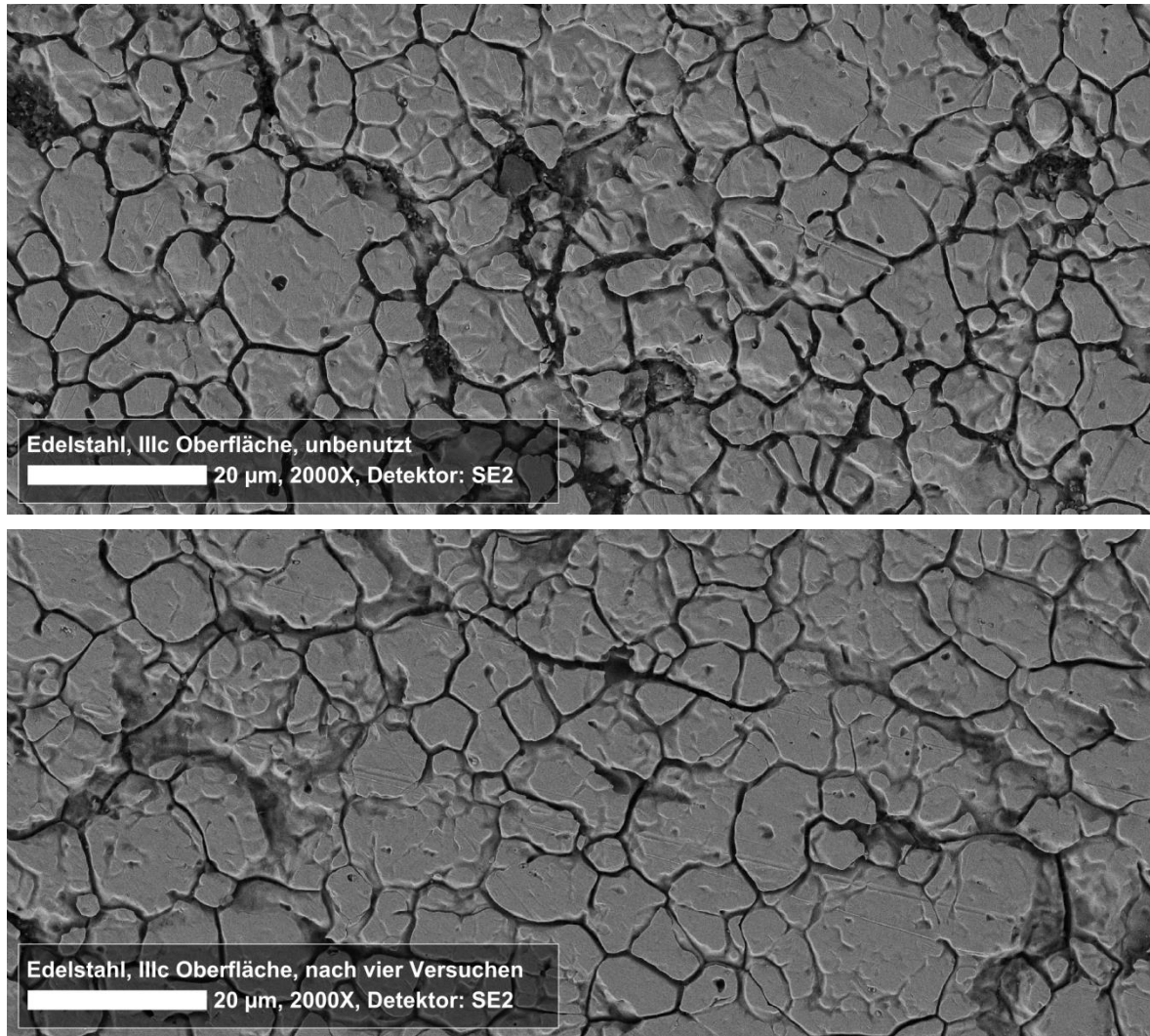


Abbildung 101: REM-Aufnahmen von Edelstahl mit IIIc Oberfläche. *Nicht* mit Grafit bedampft. Oben: Vor der Benutzung. Unten: Nach 4 Versuchen. Unterschiedliches Aussehen kommt durch unterschiedliche Helligkeits- und Kontrasteinstellungen. Keine Veränderung sichtbar. Detektor SE2, 5 keV.

Bei Edelstahl sind keinerlei Veränderungen sichtbar, die nicht durch Unterschiede durch die Verarbeitung des Materials erklärt werden können. Darüber hinaus kann im REM nur bedingt eine Aussage über die tatsächliche Topologie gemacht werden.

In den in Abbildung 102 gezeigten Röntgenspektren sind keine Auffälligkeiten zu sehen. Bei Edelstahl nach vier Versuchen wurde im Vergleich mit  $2,3 \pm 0,3 \%$  statt  $3,3 \pm 0,4 \%$  Anteil an der Gesamtintensität des Spektrums etwas weniger Kohlenstoff gefunden. Allerdings überlappen die Signale des Siliziums und des Schwefels. Ein Erklärungsansatz für die Oberflä-

chenveränderung ist die Annahme, Polymer könnte auf der Oberfläche zum Beispiel chemisch gebunden sein. Die Messung deutet darauf hin, dass dies nicht der Fall ist. Darüber hinaus ist kein Sauerstoff oder Stickstoff des Polymers detektiert worden. Aufgrund der Eindringtiefe von mehreren  $\mu\text{m}$  sind die Intensitäten möglicherweise unter der Nachweisgrenze, sodass die Schlussfolgerungen unsicher sind.

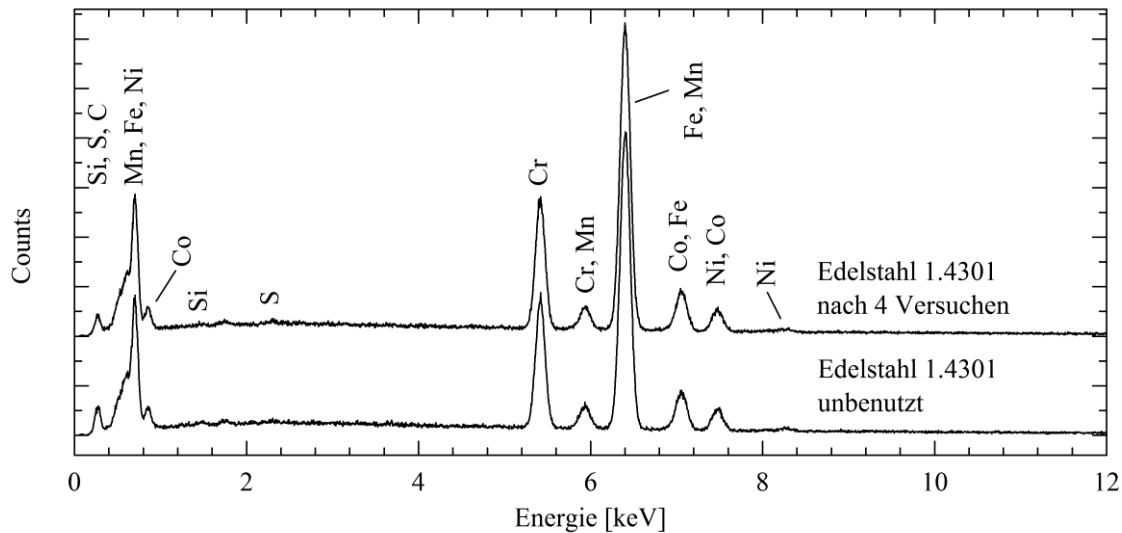


Abbildung 102: EDX Spektren von Edelstahl 1.4301 (V2A) unbenutzt und nach 4 Versuchen. Quelle: 20 keV, Beleuchtung: 30 Sekunden, Fläche: repräsentativ  $120 \times 85 \mu\text{m}$ . Auflösung: 136,4 eV.

Aluminium und eloxiertes Aluminium veränderten auch ihre Oberflächenenergie. Für die REM-Aufnahmen mussten die Aluminiumproben mit Grafit bedampft werden, da die Oberfläche des eloxierten und des benutzten Aluminiums nicht leitend war. Die EDX-Spektren konnten jedoch von den *nicht* bedampften Oberflächen aufgenommen werden, die in Abbildung 103 und Abbildung 104 gezeigt sind.

Bei nicht behandeltem Aluminium ist per Röntgenspektroskopie eine Veränderung nachgewiesen worden. Aluminium, das mit der Reaktionsmischung in Kontakt kam, weist auf der Oberfläche mit  $6,8 \pm 0,6 \%$  der gesamten Signalintensität des Spektrums deutlich mehr Sauerstoff auf, als unbenutztes Aluminium mit  $0,4 \pm 0,1 \%$ . Es haben sich Oxide gebildet, die auf der Oberfläche als bräunliche, rötliche und grünliche Patina zu erkennen sind. Magnesium ist im verwendeten AlMg1 mit 0,7 bis 1,1 % Massenanteil enthalten. Die mit bloßem Auge sichtbare allgemeine Aufhellung des Materials kann durch weißes bis graues Magnesiumoxid und Aluminiumoxide erklärt werden. Die EDX-Spektren lassen keinen Schluss zu, von welchen Substanzen die Verfärbungen auf der der Oberfläche herrühren.

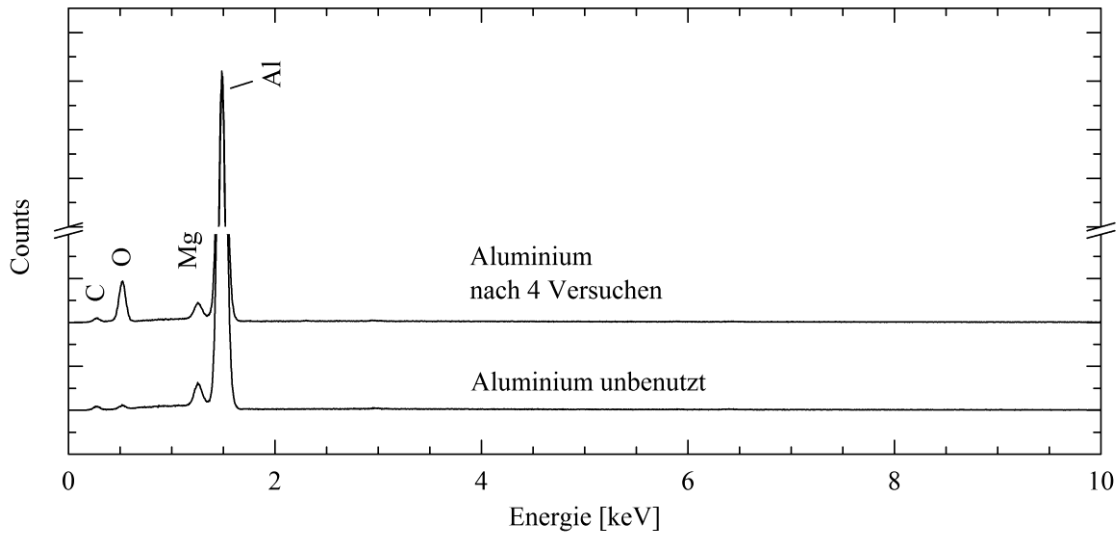


Abbildung 103: EDX Spektren von Aluminium (AlMg1) unbenutzt und nach 4 Versuchen. Quelle: 20 keV, Beleuchtung: 30 Sekunden, Fläche: repräsentativ  $124 \times 88 \mu\text{m}$ . Auflösung: 136,4 eV

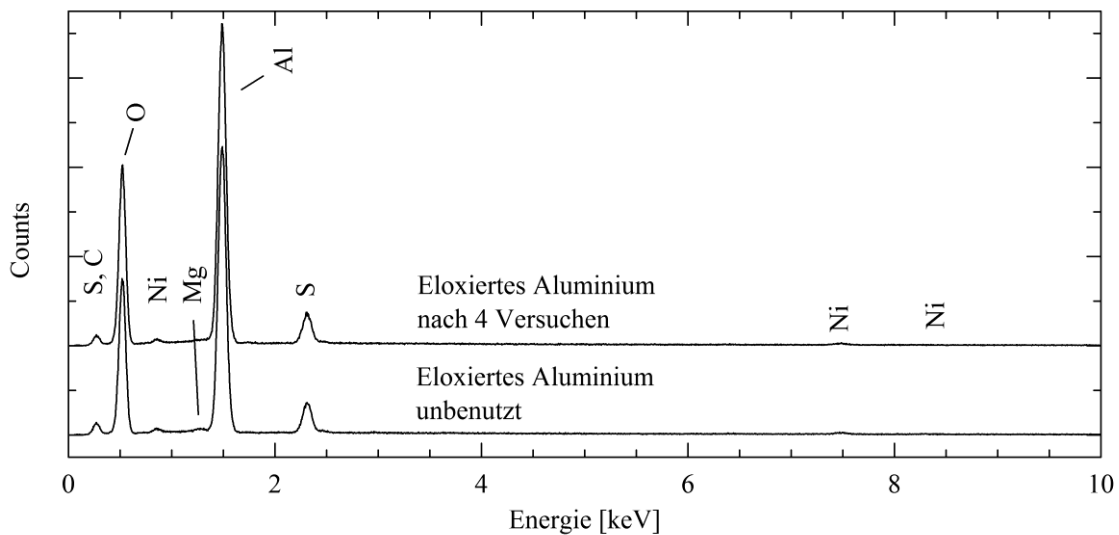


Abbildung 104: EDX Spektren von eloxiertem Aluminium (AlMg3) unbenutzt und nach 4 Versuchen. Quelle: 20 keV, Beleuchtung: 30 Sekunden, Fläche: repräsentativ  $4,4 \times 3,3 \text{ mm}$ . Auflösung: 136,4 eV

Bei eloxiertem Aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schicht) wurde mit  $28,6 \pm 2,3$  und  $29,6 \pm 2,4$  % der gesamten Signalintensität des Spektrums gleich viel Sauerstoff auf der unbenutzten und benutzten Oberfläche gefunden. Auch wurde mit  $1,8 \pm 0,2$  und  $1,3 \pm 0,2$  % der gesamten Signalintensität des Spektrums, wie bei Edelstahl, bei der unbenutzten Oberfläche etwas mehr Kohlenstoff gefunden. Eloxiertes Aluminium durchläuft eine andere chemische Veränderung, die durch EDX nicht sicher nachgewiesen werden kann.

An dieser Stelle wurden die Prüfkörper mit blank geglähter Oberfläche und daraus hergestellter elektropolierter Oberfläche nicht betrachtet. Die REM-Aufnahmen und die EDX-Spektren vor und nach Behandlung unterscheiden sich nicht. Es ergeben sich keine neuen Erkenntnisse.

Durch Rasterelektronenmikroskopie konnten keine Veränderungen der Oberfläche beobachtet werden. Röntgenspektroskopie konnte Oberflächenveränderungen nur bei Aluminium nachweisen, wo sie mit bloßem Auge schon sichtbar waren. Die im Vergleich zur Kontaktwinkel- und Oberflächenenergiebestimmung teure Methode der Rasterelektronenmikroskopie war zur Dokumentation der Oberflächenveränderung nicht geeignet.

#### Reversibilität der Oberflächenveränderung auf Edelstahl:

In den Versuchen zur Oberflächenveränderung wurde bei Edelstahl (IIIc Oberfläche) eine deutliche Veränderung der Oberflächenenergie nach einigen aufeinanderfolgenden Reaktionen beobachtet. Die Oberflächenenergie nahm zu, was auf einen größer werdenden polaren Anteil der Oberflächenenergie (bei etwa gleich bleibendem dispersen Anteil) zurückgeführt werden konnte. Es wurde vermutet, dass während der Reaktion durch die vorhandenen Radikale die Passivierung der Metalloberfläche entfernt wurde. Diese müsste an der Luft regenerieren. Nach der Versuchsreihe zur Oberflächenveränderung wurden zwei Edelstahlprüfkörper an der Luft stehen gelassen und im Zeitraum von einem Monat die Oberflächenenergien sowie deren polare und disperse Anteile bestimmt. Die Bestimmung wurde analog zu Abbildung 96 (Seite 134) in einer Drei- beziehungsweise Fünffachbestimmung durchgeführt. Die Werte eines Prüfkörpers sind in Abbildung 105 und im Anhang in Tabelle 60 (Seite 210) gezeigt.

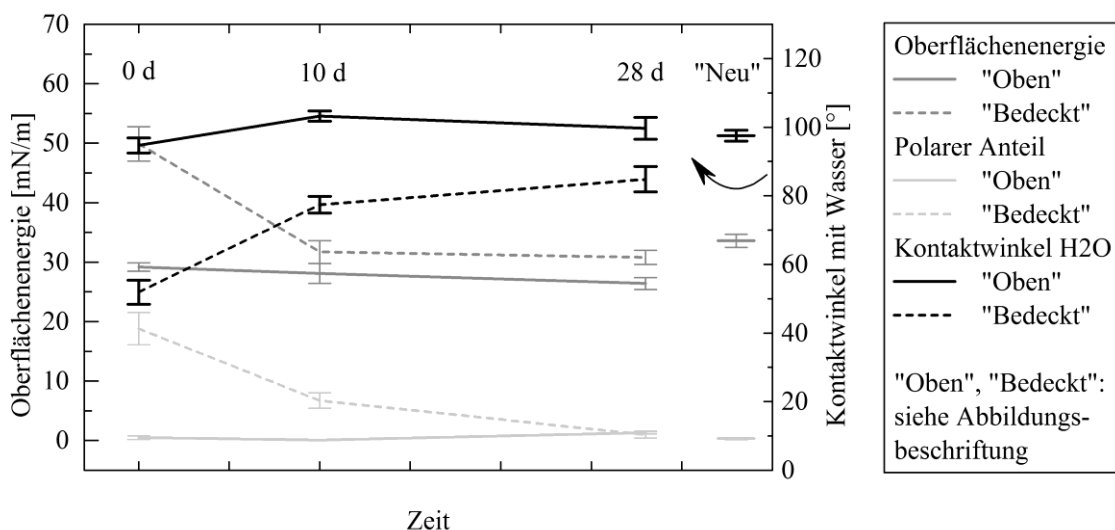


Abbildung 105: Zeitliche Entwicklung des Kontaktwinkels (Wasser) und der Oberflächenenergie sowie des polaren Anteils eines Edelstahlprüfkörpers. Im Vergleich: Die entsprechenden Werte desselben Prüfkörpers im „neu“- Zustand. „Oben“ bezieht sich auf den Teil des Prüfkörpers, der nicht in Kontakt mit der Reaktionslösung kam und „Bedeckt“ auf den Teil des Prüfkörpers, der in Kontakt mit der Reaktionslösung stand.

Innerhalb von 4 Wochen näherten sich die Eigenschaften des „bedeckten“ Teils, der mit der Reaktionslösung in Kontakt war, den Eigenschaften des „oberen“ Teils der Prüfkörper, der

nicht mit der Reaktionslösung in Kontakt war, an. Der Kontaktwinkel mit Wasser stieg an, was durch ein Absinken des polaren Anteils von etwa 18 auf unter 1 mN/m verursacht wurde. Die Oberflächenenergie nimmt dementsprechend ab, da der (nicht dargestellte) disperse Anteil der Oberflächenenergie etwa konstant bleibt.

Die Oberfläche verändert sich durch Lagerung an der Luft zum Ausgangszustand zurück. Das unterstützt die Annahme, dass die Passivierungsschicht während der Polymerisationen entfernt wird und sich an der Luft zurückbildet.

#### Fazit:

In mehreren aufeinanderfolgenden Polymerisationen wurden Oberflächen mit verschiedenen Eigenschaften und Strukturen auf Veränderungen untersucht. Es wurden bei Edelstahl und Aluminium die größten Veränderungen der Oberflächenenergie festgestellt. Sie zeigten sich in einer verbesserten Benetzbarkeit mit Wasser, die auf einen größeren polaren Anteil der Oberflächenenergie zurückgeführt wurde. Die dispersen Anteile der Oberflächenenergien änderten sich kaum. Aufgrund der für die Belagsbildung typischerweise geringen Wiederholgenauigkeit konnte in der Einfachbestimmung keine signifikante zeitliche Veränderung der Belagsbildung gemessen werden.

Alle Oberflächen wurden durch REM untersucht und es konnte in keinem Fall Veränderungen in der Topologie beobachtet werden. Die Veränderungen der Oberflächenenergien waren durch REM nicht nachvollziehbar. Im Falle des Aluminiums konnte mittels EDX eine Oxidation des Aluminiums auf der Oberfläche direkt nachgewiesen werden. Bei allen anderen Oberflächen blieb ein Nachweis der Veränderung durch EDX erfolglos. Bei Edelstahl wurde die Oberflächenveränderung auf die Entfernung der Passivierungsschicht, vermutlich durch die Radikale in der Reaktionslösung, zurückgeführt. Die Oberflächeneigenschaften näherten sich bei Lagerung der Prüfkörper an der Luft innerhalb von 4 Wochen den ursprünglichen Werten an. Es wurde gefolgert, dass sich die Passivierungsschicht wieder aufbaut.

## **8.12 Online/Inline-Beobachtung der Belagsbildung mittels Spektroskopie und multivariater Datenanalyse (PCA)**

Die Online- beziehungsweise Inline-Beobachtung der Belagsbildung ist aus zwei Gründen interessant: Zum einen kann der Zeitpunkt bestimmt werden, bei dem Belagsbildung auftritt. Dadurch kann eine Beeinflussung der Produkteigenschaften oder der Prozessführung vorhergesagt werden und eventuelle Gegenmaßnahmen durchgeführt werden. Zum anderen bietet

die Unterscheidbarkeit zwischen Produkt und Belag einen Ansatzpunkt, die chemisch-strukturellen Unterschiede zwischen Produkt und Belag aufzuklären.

Inhalt dieses Kapitels ist der Nachweis, ob eine Belagsbildung während oder erst nach der Reaktion auftritt und welche Unterschiede zwischen Produkt und Belag bestehen. Hierzu wurden IR- und NIR-Spektroskopie eingesetzt und die erhaltenen Daten mittels Hauptkomponentenanalyse (PCA) analysiert. Abschließend werden die Ergebnisse zusammengefasst.

### Spektroskopische Eigenschaften und Methoden:

Zum Online-Nachweis und zur strukturellen Analyse standen die in Abbildung 106 gezeigten Methoden zur Verfügung, mit denen der Bereich von mittleren IR bis ins UV abgedeckt werden konnte.

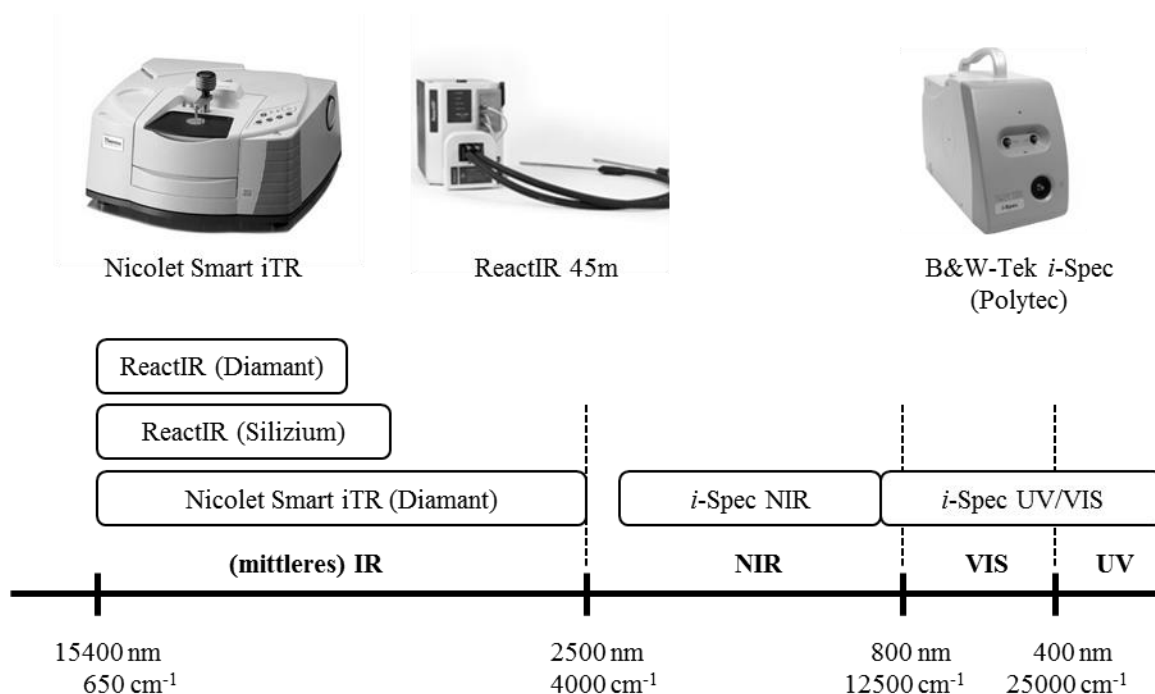


Abbildung 106: Übersicht über die verfügbaren spektroskopischen Methoden. ReactIR und *i-Spec* können Online/Inline im Reaktor eingesetzt werden.

Der UV/VIS-Bereich wurde nicht einbezogen, da das Lösemittel Wasser sowie das Edukt und Produkt im Bereich des sichtbaren Lichts im Wesentlichen transparent sind und die Absorption im UV unter 230 nm schon bei sehr geringen und in der Praxis nicht relevanten Konzentrationen sehr stark ist [139]. Bei dem für online-Messungen verwendeten ReactIR ist aufgrund der Absorption des Lichtwellenleiters nur ein Teilbereich des mittleren IR zugänglich, wo sich jedoch die meisten Absorptionen und der Fingerprintbereich befinden. In dieser Arbeit wurde eine Sonde mit Diamantchip verwendet. Raman-Spektroskopie wurde nicht eingesetzt, da sich im Vergleich zur IR-Spektroskopie beim *N*-Vinylpyrrolidon (NVP) oder Polyvinylpyrrolidon (PVP) keine zusätzlichen Informationen ergeben würden.



Bei der wässrigen Polymerisation von NVP befinden sich nur Wasser, das Monomer NVP, das Polymer PVP und vernachlässigbare Anteile an Initiator im Reaktionsgemisch. Abbildung 107 und Abbildung 108 zeigen die Spektren im IR und NIR. Die Reinspektren sind im Anhang in Abbildung 155 und Abbildung 156 (Seite 221) gezeigt.

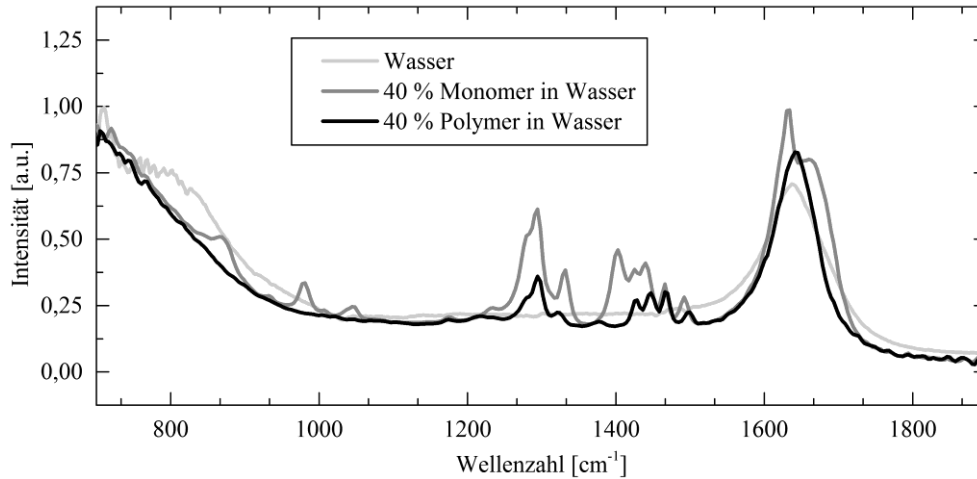


Abbildung 107: IR-Spektrum von Wasser, einer wässrigen Lösung von 40 % Massenanteil NVP und einer wässrigen Lösung von 40 % Massenanteil Polymer.

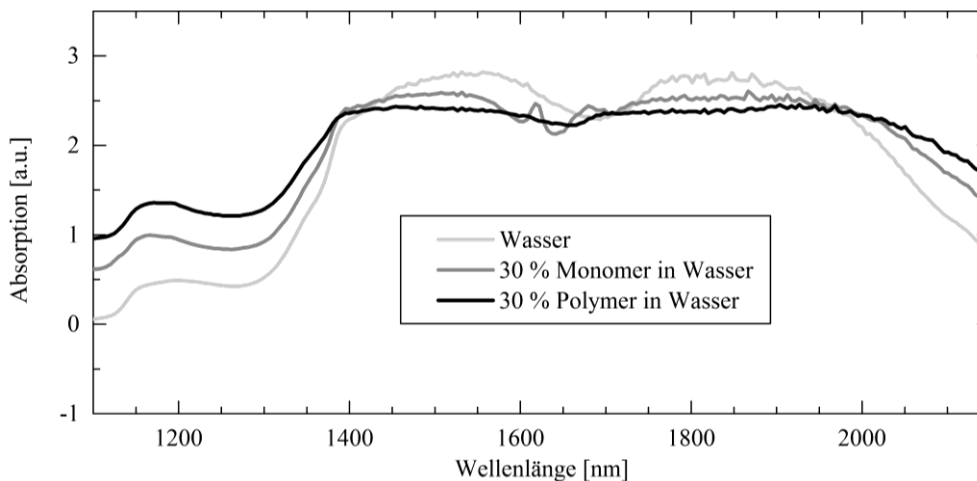


Abbildung 108: NIR-Spektrum von Wasser, einer wässrigen Lösung von 30 % Massenanteil NVP und einer wässrigen Lösung von 30 % Massenanteil Polymer.

Die IR-Spektren (Abbildung 107) zeigen bei etwa 850, 975 und 1050  $\text{cm}^{-1}$  monomerspezifische Peaks, die eine univariate Reaktionsverfolgung erlauben. Die Bandengruppen um 1300 und 1450  $\text{cm}^{-1}$  eignen sich gut für eine multivariate Reaktionsverfolgung. Eine breite Bande bei 1650  $\text{cm}^{-1}$  überlagert sich mit einer Bande des Wassers. Das NIR-Spektrum (Abbildung 108) hingegen ist durch die Absorption des Wassers dominiert. Bei 1600 bis 1700 nm befindet sich ein spektroskopisches Fenster, das zwei Monomerbanden aufweist. Durch Verwendung kleinerer Spaltabstände wird der Kontrast im Spektrum besser, ohne dass strukturelle Informationen hinzugewonnen werden. Das Polymer zeigt im NIR-Spektrum keine strukturellen Peaks. Das Vorhandensein von Bläschen im Produkt verschlechtert die Qualität der Spek-

trennbar (zum Beispiel durch Streulicht). Die Analyse struktureller Unterschiede ist im vorliegenden Fall nur im mittleren IR möglich, sodass für die Hauptkomponentenanalyse (PCA) mit dem ReactIR gemessene Spektren verwendet wurden. Anhand der IR-Spektren wird die Vorgehensweise für die Analyse mittels multivariater Datenanalyse demonstriert.

### Analyse der Belagsbildung während der Reaktion:

In einer Versuchsreihe wurde bei 8 Reaktionen der Umsatz mittels ReactIR verfolgt (siehe Kapitel 7.4, Seite 71). Der Monomergehalt lag bei 15 und 20 % Massenanteil NVP. Zum Nachweis der Belagsbildung während der Reaktion wurde untersucht, ob sich die IR-Spektren

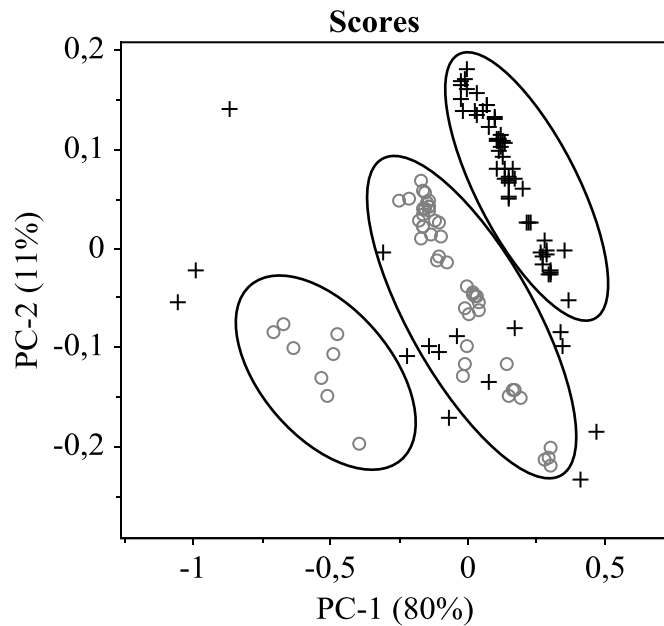
- im Reaktor am Ende der Reaktion (60 °C)
- im Reaktor nach Reinigung der Sonde (60 °C)
- im Reaktor mit neuem Hintergrundspektrum nach erneuter Reinigung der Sonde (60 °C)
- außerhalb des Reaktors nach erneuter Reinigung der Sonde und nach Entnahme des Produktes beim Abkühlen

unterscheiden. Die erneute Aufnahme eines Hintergrundspektrums und die Temperaturabhängigkeit sollte vorsätzlich Varianz in das Modell einbringen. Die Stärke der Varianz kann mit der möglichen Varianz zwischen Produkt und Belag verglichen werden.

Alle Spektren wurden mittels Hauptkomponentenanalyse einer explorativen Datenanalyse unterzogen. Es wurden Spektren entfernt, die in der Auftragung der Residuen gegen den Einfluss (leverage) einen hohen Einfluss auf das Modell hatten und *gleichzeitig* durch das Modell schlecht beschrieben waren. Hier handelte es sich um fehlerhafte Aufnahmen von Spektren, die zum Beispiel durch Bläschen im Messbereich der Sonde zustande kommen. Nach erneuter PCA wiesen die Modelle keine schlecht beschriebenen Objekte mit großem Einfluss mehr auf (Abbildung 141, Abbildung 142, Anhang Seite 211). Die Loadings für PC-1 und PC-2 sind im Anhang in Abbildung 143 (Seite 212) gezeigt und an dieser Stelle nicht interessant.

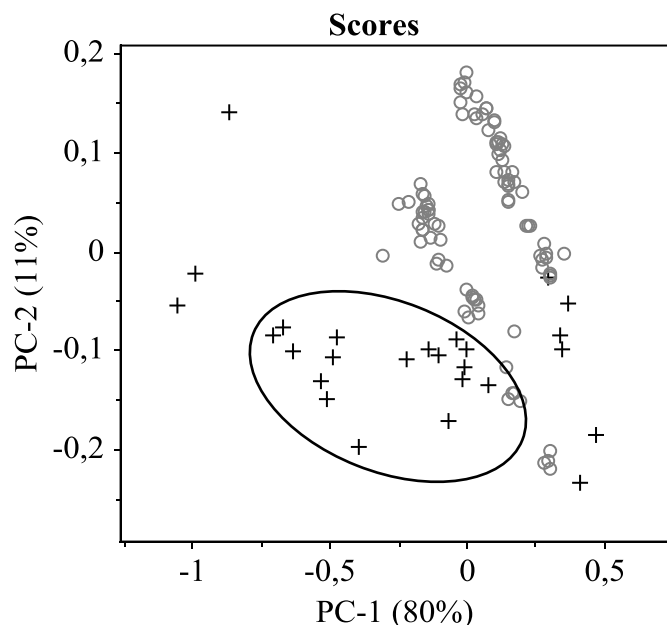
Die Ergebnisse der erneuten Hauptkomponente wurden

- nach dem Polymergehalt (Abbildung 109) gruppiert und
- nach der Tatsache gruppiert, ob sie im Reaktor oder beim Abkühlen des Produktes nach Entnahme aus dem Reaktor aufgenommen wurden oder nicht (Abbildung 110).



- 15 % Massenanteil PVP
- + 20 % Massenanteil PVP

Abbildung 109: Darstellung der Scores Hauptkomponente 1 (PC-1) und 2 (PC-2) und Gruppierung nach Polymergehalt. Ellipsen: Markierung der drei im Text diskutierten Gruppen.



- Im Reaktor bei 60 °C Reaktionsmischung.
- + Außerhalb des Reaktors nach Entnahme des Produkts

Abbildung 110: Darstellung der Scores von Hauptkomponente 1 (PC-1) und 2 (PC-2) und Gruppierung danach, ob die Spektren im Reaktor oder nach Entnahme des Produktes aufgenommen wurden. Ellipse: Markierung der Ausreißergruppe (siehe Text).

Die Hauptkomponentenanalyse zeigt drei Gruppen von Objekten und wenige Ausreißer. Nach Gruppierungen in Abbildung 109 können die drei Gruppen den Polymergehalten von 15 (zwei Gruppen) und 20 % Massenanteil zugeordnet werden. Es sind zahlreiche Objekte zu sehen, die außerhalb der Gruppen liegen. Die Gruppierung in Abbildung 110 zeigt, dass alle Ausreißer und die zweite Gruppe mit 15 % Massenanteil Polymer den Spektren zugeordnet sind, die nach Entnahme des Produktes aufgenommen wurden.

Gemessen den Scores der Gruppen für 15 und 20 % Massenanteil Polymer und den Loadings entspricht die Ausreißergruppe Polymergehalten von 5 bis 10 %. Das Ergebnis ist mit der Durchführung der Spektrenaufnahme zu erklären. Das Produkt ist blasenreich. Die Blasen steigen nach Entnahme aus dem Reaktor auf (kein Rühren) und können den ATR-Kristall des ReactIR berühren, wodurch schwächere Signalintensitäten gemessen und systematisch kleine-

re Polymergehalte vorgetäuscht werden. Darüber hinaus zeigt eine Gruppierung nach der Temperatur, dass es keine Abhängigkeit zwischen Position auf irgendeiner Hauptkomponente und der Temperatur gibt. Der Einfluss der Temperatur ist im vorliegenden System und Temperaturbereich nicht relevant und ist daher hier nicht gezeigt.

Da der Einfluss der Temperatur nicht relevant ist und die Art der Messung das Ergebnis verfälscht, wurden für alle folgenden Analysen alle Spektren ausgeschlossen, die nach Entnahme des Produktes aufgenommen wurden. Es wurden nur Spektren herangezogen, die im Reaktor (bei 60 °C) aufgenommen wurden. Alle anderen wurden aus dem Modell entfernt.

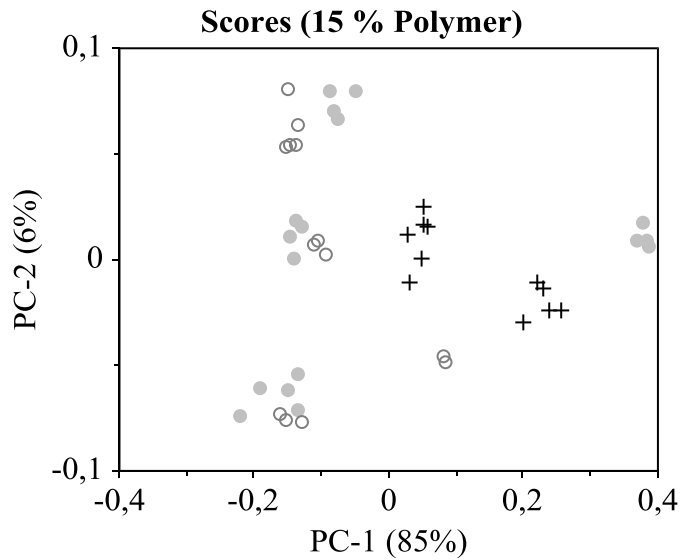
Um den Einfluss des unterschiedlichen Polymergehaltes aus dem PCA-Modell zu entfernen, wurden die Spektrensätze der Gruppen mit 15 und 20 % Polymeranteil getrennt betrachtet. Ziel bei der Einzelbetrachtung ist, die Unterschiede zwischen Produkt und Belag hervorzuheben. Bei gemeinsamer Betrachtung ergeben sich Artefakte. Wenn während der Reaktion Belagsbildung auftritt und sich der Belag chemisch-strukturell vom Produkt unterscheidet, müssen sich:

- Spektren, die im Reaktor nach Ende der Reaktion aufgenommen wurden,
- Spektren, die im Reaktor nach Reinigung der Sonde aufgenommen wurden und
- Spektren, die im Reaktor nach zweiter Reinigung und neuen Hintergrundspektrum aufgenommen wurden

voneinander unterscheiden. Letzterer Spektrensatz soll den Einfluss der Gerätelaufzeit ausschließen und weitere Varianz in das Modell einbringen.

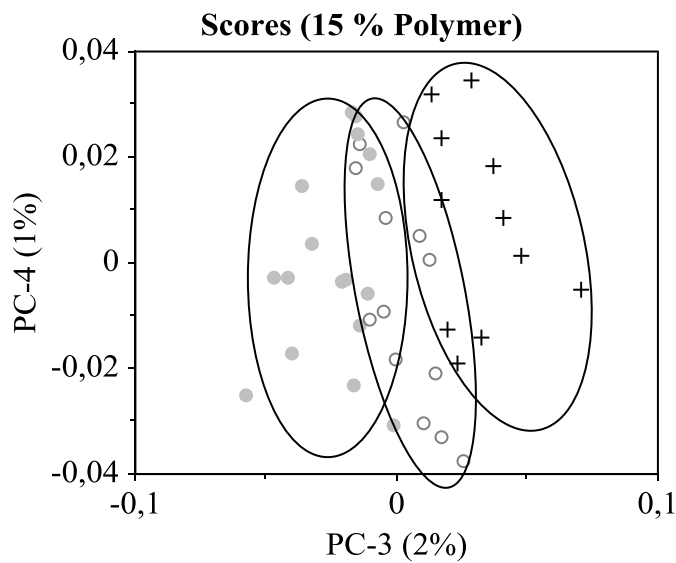
Für die Gruppe mit 15 % Massenanteil Polymer sind die Scores in Abbildung 111 bis Abbildung 113 (Seite 149) und die Loadings für PC-1 bis PC-3 in Abbildung 114 (Seite 150) gezeigt. An dieser Stelle werden die Scores und auszugsweise Loadings für PC-1 bis PC-6 diskutiert. Durch weitere Hauptkomponenten ergeben sich keine zusätzlichen Erkenntnisse.

Nur auf PC-3 (Abbildung 112) ist eine Gruppierung bezüglich der Bedingung, unter der die Spektren aufgenommen wurden, zu erkennen und macht 2 % der Varianz der Daten aus. Der strukturelle Unterschied auf PC-3 ist in den Loadings in Abbildung 114 zu sehen und beschreibt keine Struktur, sondern ein von kleinen zu größeren Wellenzahlen aufsteigenden Trend. Dieser Trend ist durch die wellenlängenabhängige Absorption des Lichtwellenleiters bei verschiedenen Biegungen des Leiters zu erklären. Bei einem Unterschied der Loadings von 0,4 und höchstens 0,05 in den Scores der Gruppen, beträgt der strukturelle Unterschied lediglich 0,02 a.u. der Absorption im gemessenen Spektrum, was etwa 2 % der Signalthöhe im Spektrum ausmacht. Diese Abweichungen können auch vorsätzlich durch eine andere Biegung des Lichtwellenleiters erreicht werden.



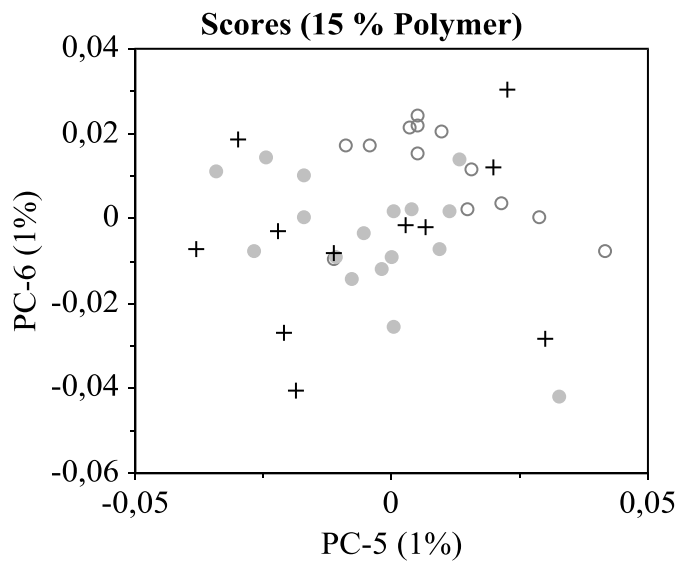
- Bei Reaktionsende
- + Nach Reinigung der Sonde
- Nach zweiter Reinigung und neuem Hintergrundspektrum

Abbildung 111: Scores für PC-1 und PC-2 der Produkte mit 15 % Massenanteil Polymer und Gruppierung nach Bedingung der Spektrenaufnahme.



- Bei Reaktionsende
- + Nach Reinigung der Sonde
- Nach zweiter Reinigung und neuem Hintergrundspektrum

Abbildung 112: Scores für PC-3 und PC-4 der Produkte mit 15 % Massenanteil Polymer und Gruppierung nach Bedingung der Spektrenaufnahme. Auf PC-3 ist eine Trennung zu erkennen.



- Bei Reaktionsende
- + Nach Reinigung der Sonde
- Nach zweiter Reinigung und neuem Hintergrundspektrum

Abbildung 113: Scores für PC-5 und PC-6 der Produkte mit 15 % Massenanteil Polymer und Gruppierung nach Bedingung der Spektrenaufnahme.

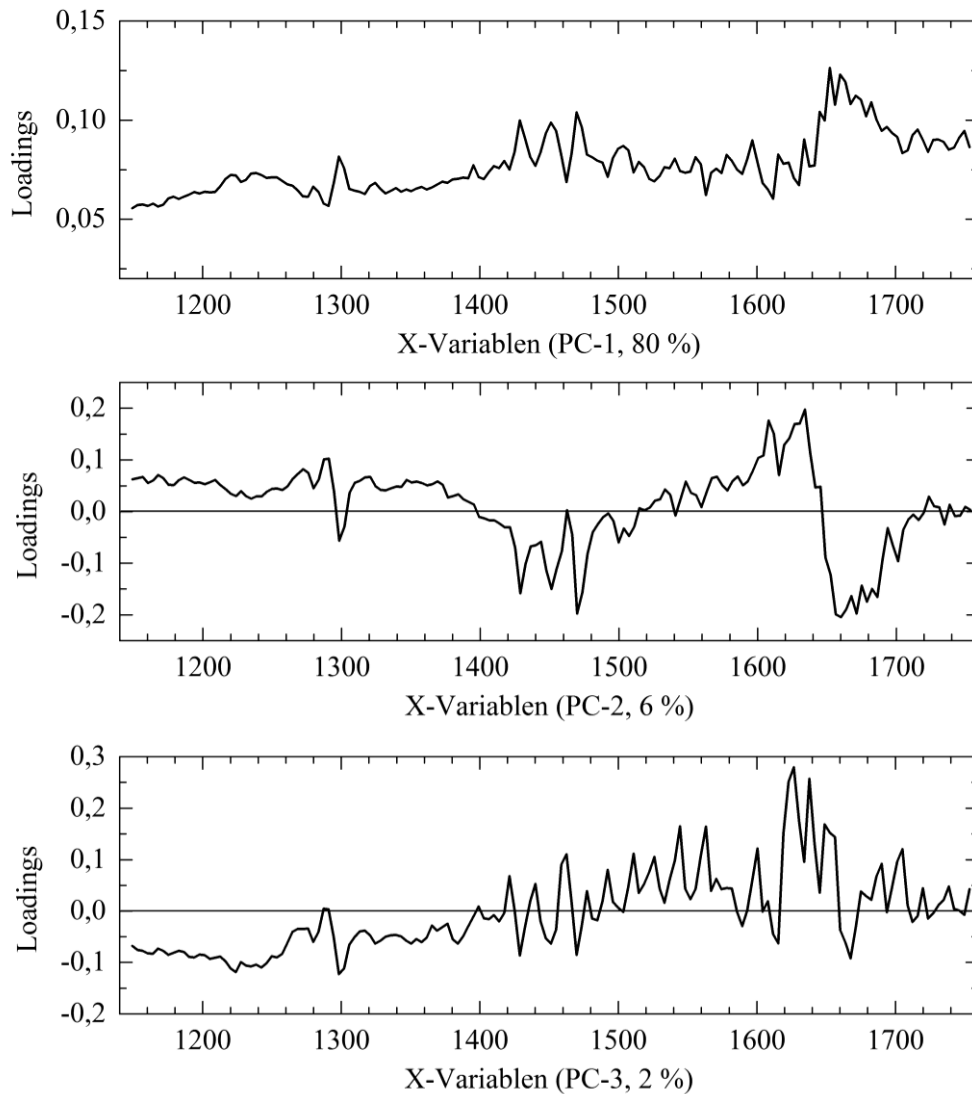
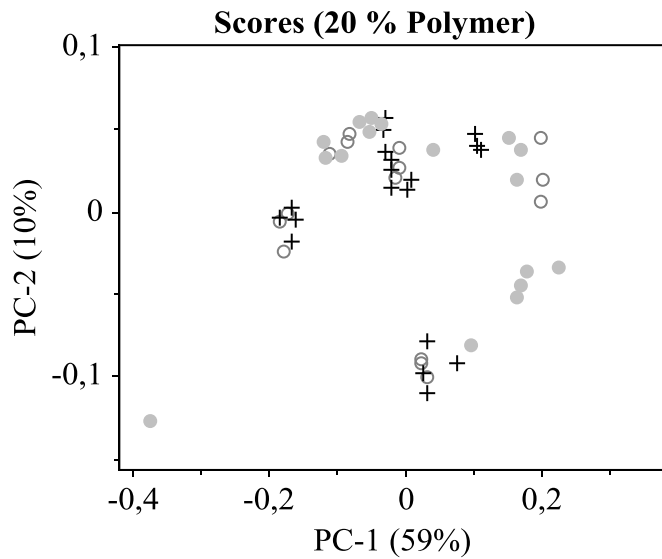


Abbildung 114: Loadings von PC-1, PC-2 und PC-3 für die Gruppe der Spektren mit 15 % Massenanteil Polymer. Die Loadings von PC-1 passen ein Offset in den Spektren an, die Loadings PC-3 die wellenlängenabhängige Absorption des Lichtwellenleiters.

Auf PC-1 und PC-2 werden 91 % der Varianz der Daten beschrieben. Die Gruppen können den Spektrensätzen der einzelnen Versuchsdurchführungen zugeordnet werden. Die Loadings zeigen keine Auffälligkeiten.

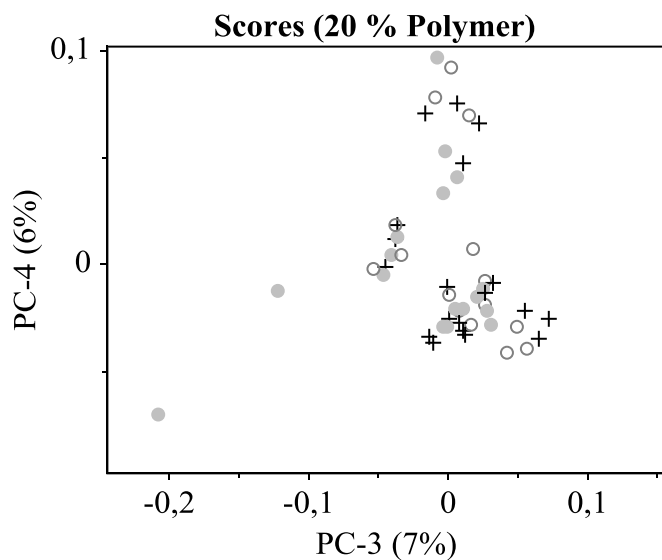
Die Auftrennung unter den Gruppen auf PC-3 ist ungefähr gleich stark. Die Varianz der Daten, die durch neue Aufnahme eines Hintergrundspektrums und die Varianz der Daten, die durch Reinigung entsteht, sind also ungefähr gleich groß. Das bedeutet, dass während der Reaktion keine Belagsbildung stattfand, die sich chemisch-strukturell vom Produkt unterscheidet. Ansonsten wäre ein größerer Unterschied in den Scores vorhanden.

Für Spektren mit 20 % Massenanteil Polymer sind die Scores von PC-1 bis PC-6 in Abbildung 115 bis Abbildung 117 (Seite 151) und die Loadings von PC-1, PC-2 und PC-5 in Abbildung 118 (Seite 152) gezeigt. Für weitere Hauptkomponenten ergeben sich keine neuen Aussagen.



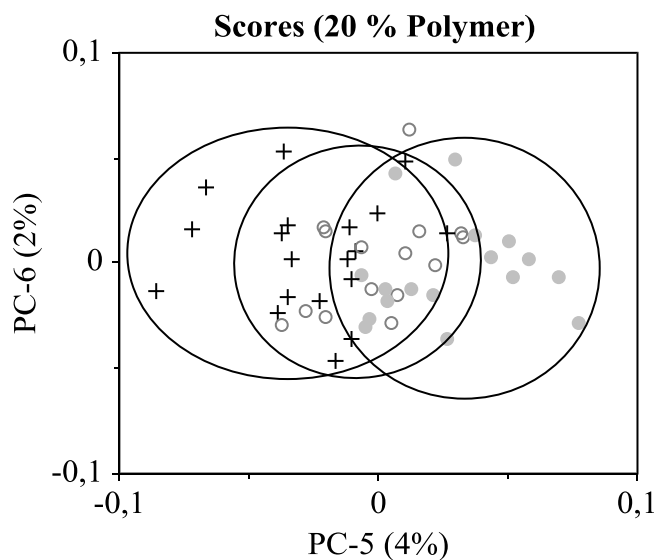
- Bei Reaktionsende
- + Nach Reinigung der Sonde
- Nach zweiter Reinigung und neuem Hintergrundspektrum

Abbildung 115: Scores für PC-1 und PC-2 der Produkte mit 20 % Massenanteil Polymer und Gruppierung nach Bedingung der Spektrenaufnahme.



- Bei Reaktionsende
- + Nach Reinigung der Sonde
- Nach zweiter Reinigung und neuem Hintergrundspektrum

Abbildung 116: Scores für PC-3 und PC-4 der Produkte mit 20 % Massenanteil Polymer und Gruppierung nach Bedingung der Spektrenaufnahme.



- Bei Reaktionsende
- + Nach Reinigung der Sonde
- Nach zweiter Reinigung und neuem Hintergrundspektrum

Abbildung 117: Scores für PC-5 und PC-6 der Produkte mit 20 % Massenanteil Polymer und Gruppierung nach Bedingung der Spektrenaufnahme.

Die Gruppierung nach der Versuchsnummer ist bei Spektren mit 20 % Massenanteil Polymer deutlich weniger ausgeprägt. Auf PC-5 ist eine Gruppierung nach der Bedingung, mit der die Spektren aufgenommen wurden zu erkennen. Wie auch bei PC-3 im Spektrensatz mit 15 % Massenanteil Polymer ist in den Loadings von PC-5 (Abbildung 118) ein Aufwärtstrend zu sehen, der durch wellenlängenabhängige Unterschiede in der Absorption des Lichtwellenleiters bei unterschiedlichen Biegungen des Wellenleiters erklärt werden kann. Bei einem Gruppenabstand der Scores von etwa 0,05 und Unterschied in den Loadings von 0,5 ergibt sich ein maximaler Unterschied von 0,025 a.u. in der Absorption (2,5 % Signalintensität), die 6 % der

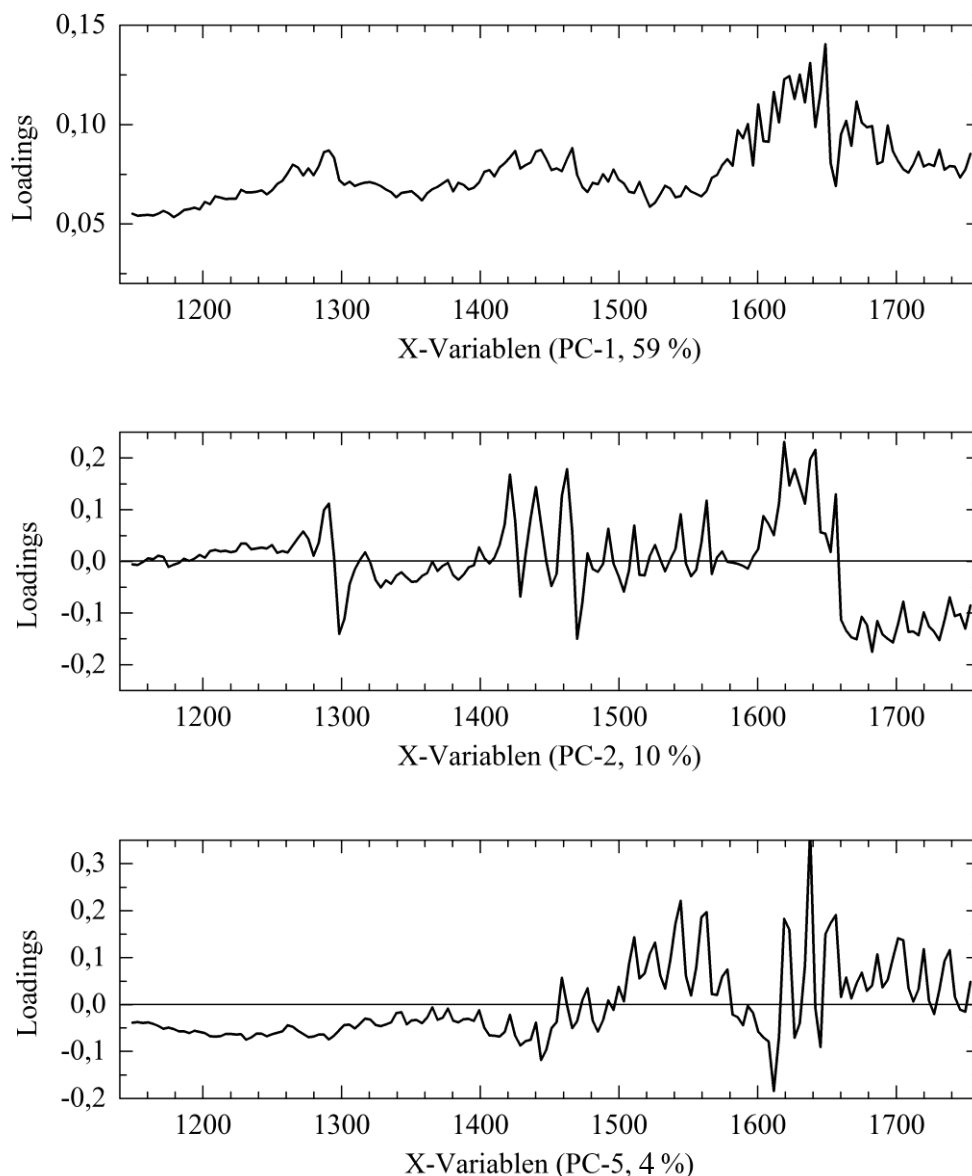


Abbildung 118: Loadings von PC-1, PC-2 und PC-5 für die Gruppe der Spektren mit 20 % Massenanteil Polymer. Die Loadings von PC-1 passen ein Offset in den Spektren an, die Loadings von PC-2 eine spektrale Verschiebung (Zickzackmuster) und die Loadings PC-5 die wellenlängenabhängige Absorption des Lichtwellenleiters.



Varianz der Daten ausmacht. Auch hier ist der Einfluss der neuen Aufnahme eines Hintergrundspektrums ungefähr so groß wie der gemessene Einfluss der Reinigung der Sonde und bestätigt die oben gemachte Beobachtung, dass während der Reaktion kein Belag auftritt.

Zusammengefasst zeigen die Hauptkomponentenanalysen keinerlei Anzeichen auf chemisch-strukturelle Unterschiede in den Spektren, die darauf hindeuten, dass während der Reaktion ein Belag auftritt. Dies kann jedoch ebenfalls bedeuten, dass die Methode an sich ungeeignet für den Nachweis ist, was im Folgenden widerlegt wird.

#### Nachweis der Funktionsfähigkeit der Methode:

In diesem Abschnitt soll nachgewiesen werden, dass mit der Methode der Hauptkomponentenanalyse strukturelle Änderungen in dem Spektrum, wie sie bei der Belagsbildung auftreten könnten, nachgewiesen werden können. Hierzu wurde eine Kopie des Datensatzes von Spektren mit 15 % Massenanteil Polymer im Bereich zwischen 1264 und 1313  $\text{cm}^{-1}$  modifiziert (Abbildung 119, mit einem Gitter markiert), indem die Signalintensität um 5 % gesenkt wurde. Der bearbeitete Datensatz wurde mit dem unbearbeiteten Datensatz zusammen einer Hauptkomponentenanalyse unterzogen und der Bereich zwischen 1150 bis 1750  $\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 119 ■) und einem reduzierten Bereich von 1150 bis 1525  $\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 119 ■) analysiert.

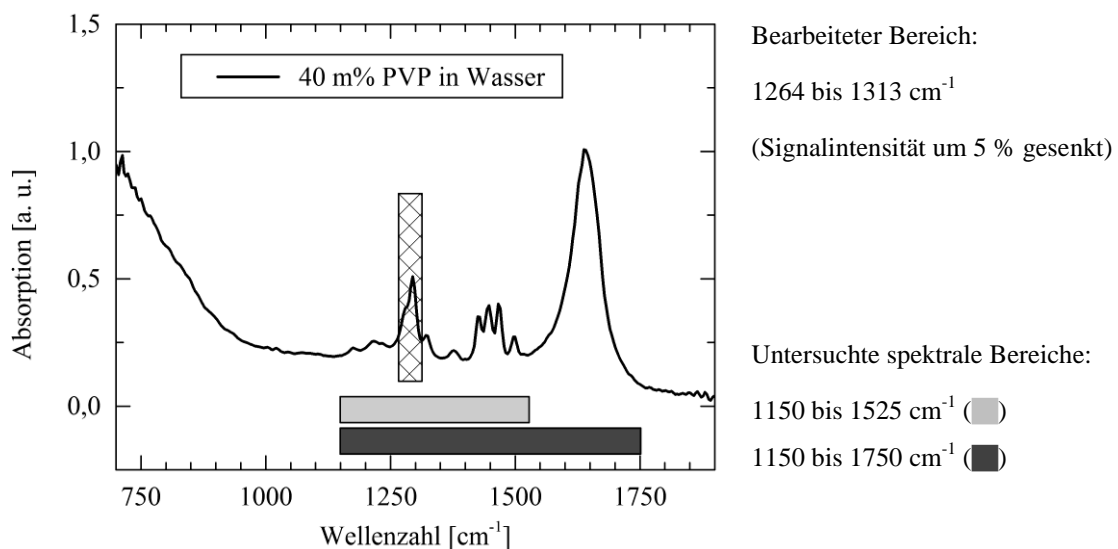


Abbildung 119: IR-Spektrum einer wässrigen Lösung von Polyvinylpyrrolidon (PVP). Zur besseren Sichtbarkeit mit 40 % Massenanteil PVP. Der mit einem Gitter markierte Bereich wurde bearbeitet. Der hellgraue (bis 1525  $\text{cm}^{-1}$ ) und der dunkelgraue (bis 1750  $\text{cm}^{-1}$ ) Bereich wurden durch PCA untersucht.

Für den Spektrenbereich von 1150 bis 1750  $\text{cm}^{-1}$  ist der Unterschied zwischen modifizierten und nicht modifizierten Daten auf PC-3 und PC-4 abgebildet, die etwa 3 % der Varianz der Daten erklären (Abbildung 120). Für den eingeschränkten Bereich zwischen 1150 und 1525  $\text{cm}^{-1}$  können die bearbeiteten und unbearbeiteten Spektren schon auf PC-2 und PC-3

unterschieden werden, die zusammen etwa 8 % der Varianz der Daten beschreiben (Abbildung 122). Im breiteren Spektralbereich (■) war die Auftrennung schwächer und enthält wie erwartet weniger Varianz der Daten, als im engeren Spektralbereich (■). Zur Demonstration der Methode sind für den breiteren Bereich bis  $1750\text{ cm}^{-1}$  die Loadings in Abbildung 122 gezeigt. Die bearbeiteten Spektren hatten auf PC-3 positivere Scores und waren unterdurchschnittlich auf PC-4, was zusammen mit negativen (PC-3) und positiven Loadings (PC-4) im Bereich der Veränderung jeweils niedrigeren Signalintensitäten entspricht. Das entspricht exakt der durchgeführten Veränderung.

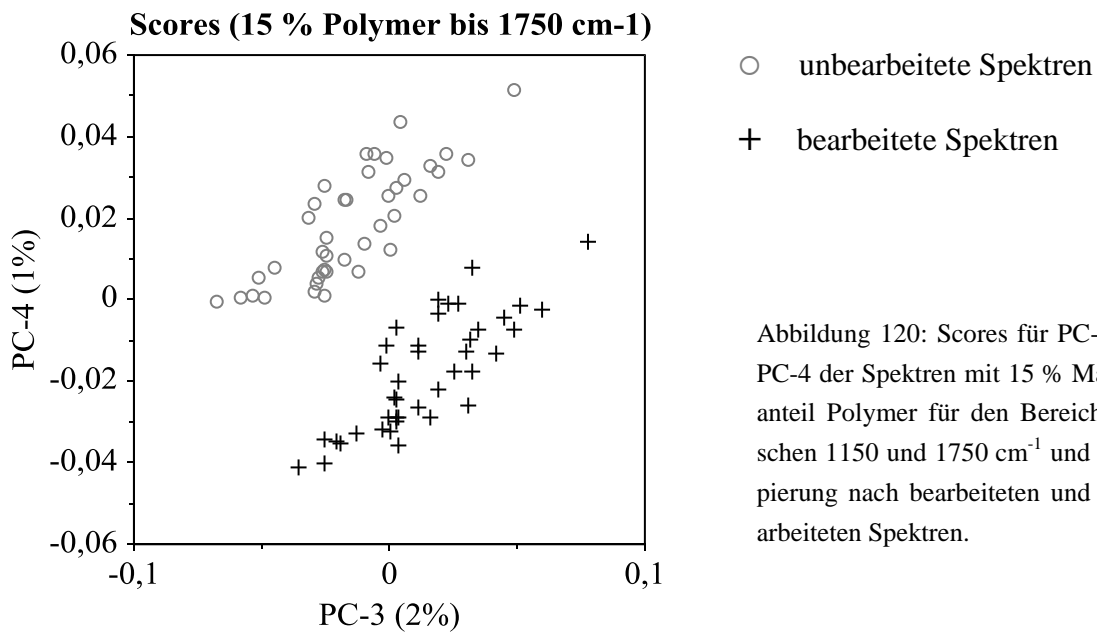


Abbildung 120: Scores für PC-3 und PC-4 der Spektren mit 15 % Massenanteil Polymer für den Bereich zwischen  $1150$  und  $1750\text{ cm}^{-1}$  und Gruppierung nach bearbeiteten und unbearbeiteten Spektren.

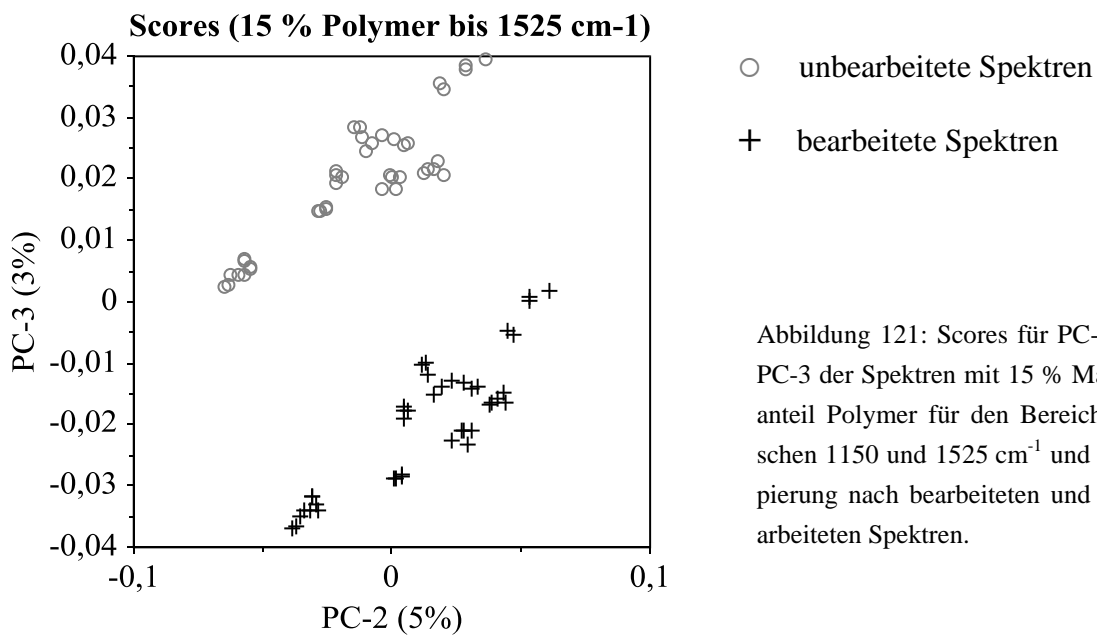


Abbildung 121: Scores für PC-2 und PC-3 der Spektren mit 15 % Massenanteil Polymer für den Bereich zwischen  $1150$  und  $1525\text{ cm}^{-1}$  und Gruppierung nach bearbeiteten und unbearbeiteten Spektren.

Damit wurde nachgewiesen, dass chemisch-strukturelle Unterschiede in Spektrum mittels Hauptkomponentenanalyse zuverlässig aufgedeckt werden können. Durch die Betrachtung der Scores und Loadings konnte die Bearbeitung nachvollzogen werden. Die Unterscheidung gelang für beide spektralen Bereiche und war im kleineren Bereich ausgeprägter, da die Manipulation im Verhältnis mehr der Varianz der mittenzentrierten Daten ausmachte. Während der Analyse der Spektren, die am Ende der Reaktion und nach Reinigung der Sonde aufgenommen wurden, war keine Auftrennung zu erkennen. Es tritt also während der Reaktion keine Belagsbildung auf, die sich strukturell vom Produkt unterscheidet.

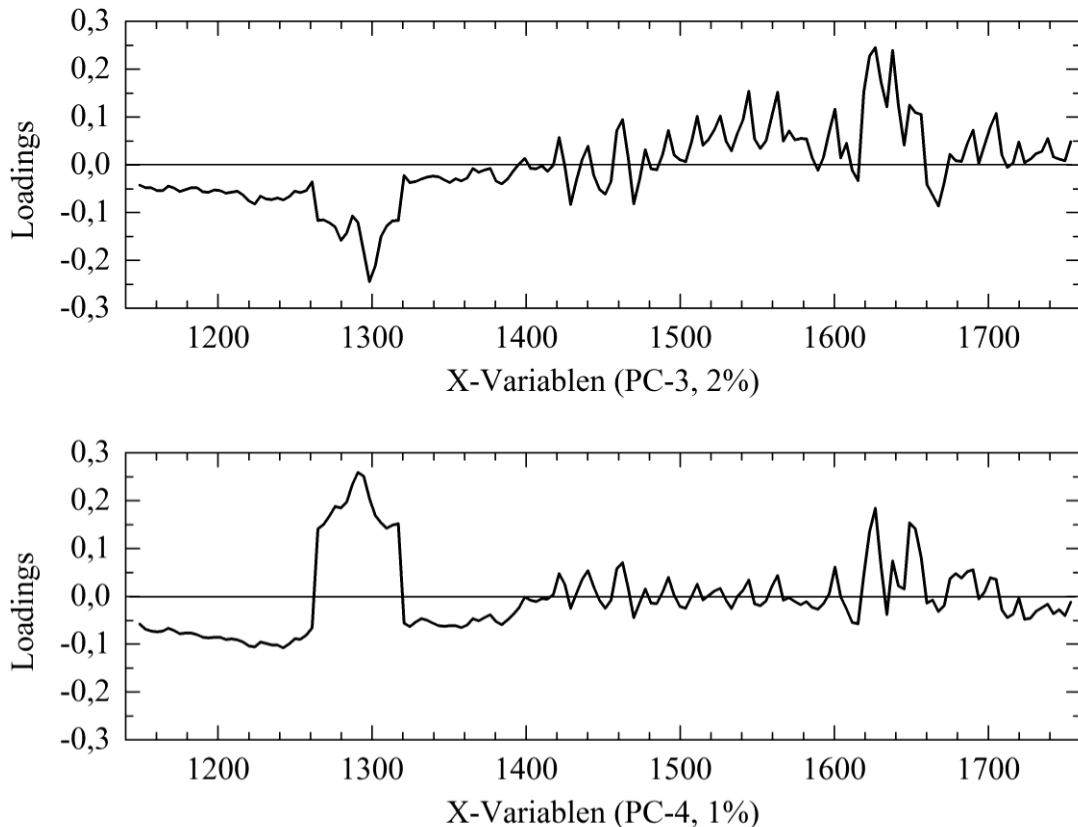


Abbildung 122: Loadings für PC-3 und PC-4 der Spektren mit 15 % Massenanteil Polymer für den Bereich zwischen 1150 und 1750  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Beobachtung der Belagsbildung nach der Reaktion:

Es wurde gezeigt, dass während der Reaktion keine Belagsbildung auftritt, bei dem sich der Belag strukturell vom Produkt unterscheidet. Sie tritt also erst nach der Reaktion auf. Die Bildung des Belags auf spektroskopischen Sonden wurde nach Ende der Reaktion im IR und NIR mittels ReactIR, Smart iTR und *i*-Spec untersucht. Die Bauart der Sonden unterscheidet sich dabei maßgeblich (Abbildung 106, Seite 144).

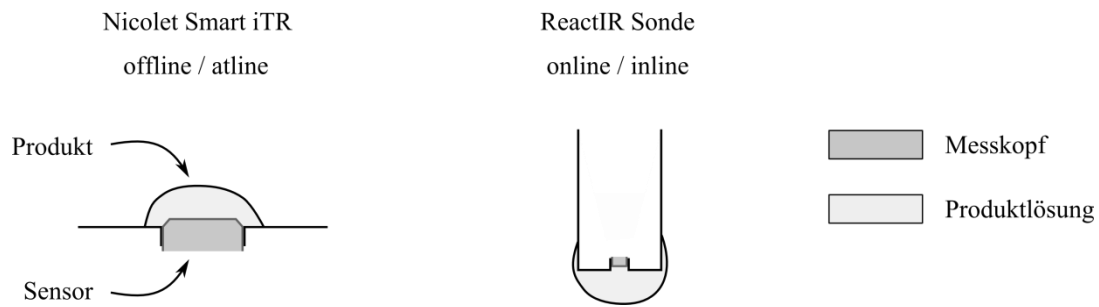


Abbildung 123: verwendete Sonden. Bei allen Messköpfen wurde die Produktlösung aufgetragen und kontinuierlich Spektren aufgezeichnet. Im NIR wurde eine Transflexionssonde verwendet.

Abbildung 124 zeigt die untersuchten spektralen Bereiche im mittleren IR. Die Bereiche wurden durch Integration univariat ausgewertet und der Verlauf auf 0 bis 1 normiert.

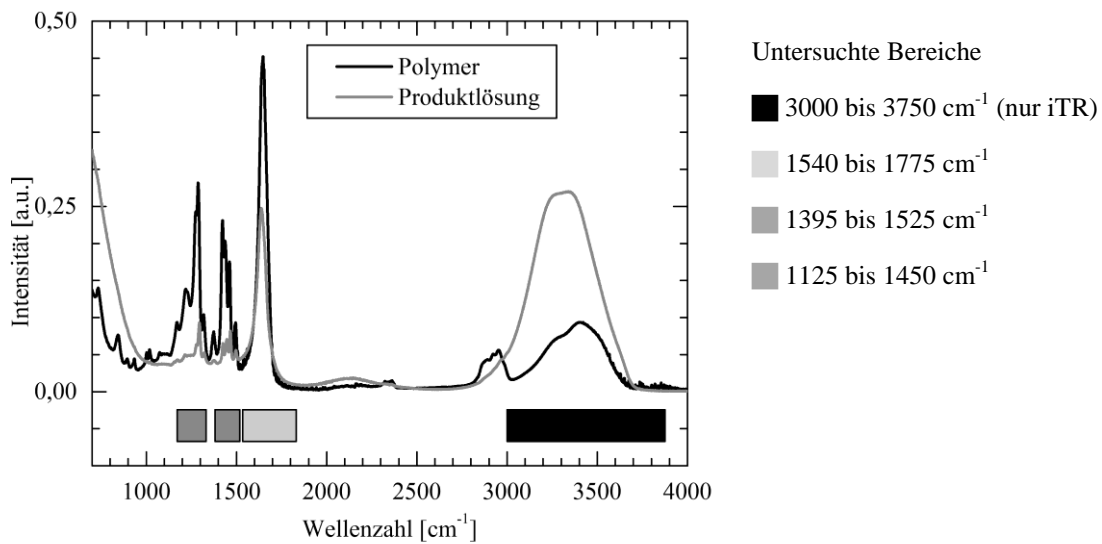


Abbildung 124: Untersuchte Spektrenbereiche für die Verfolgung der Belagsbildung nach der Reaktion am ReactIR und Nicolet Smart iTR. Bereich zwischen 3000 und 3750  $\text{cm}^{-1}$  war nur beim Smart iTR zugänglich.

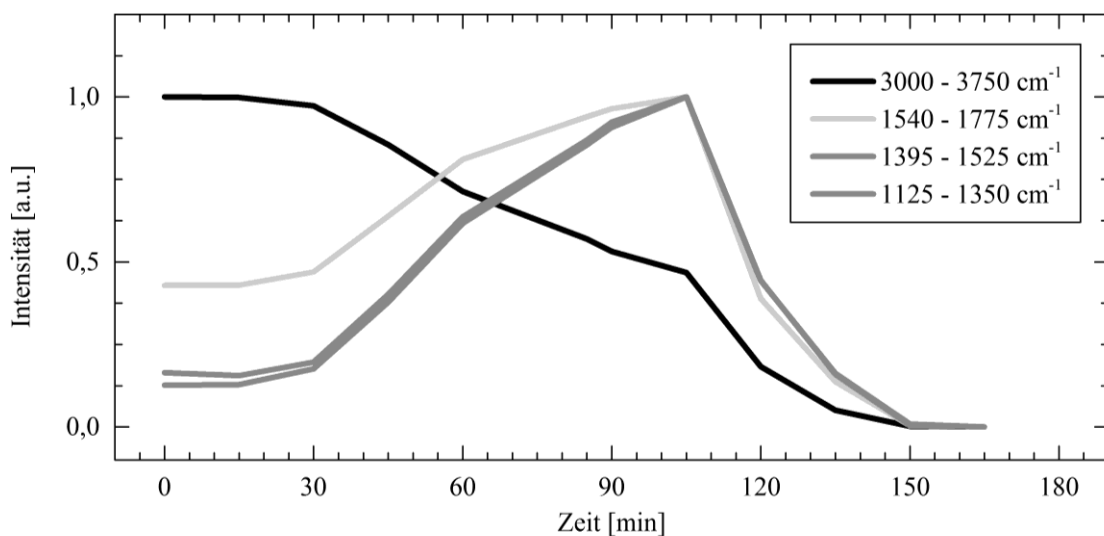
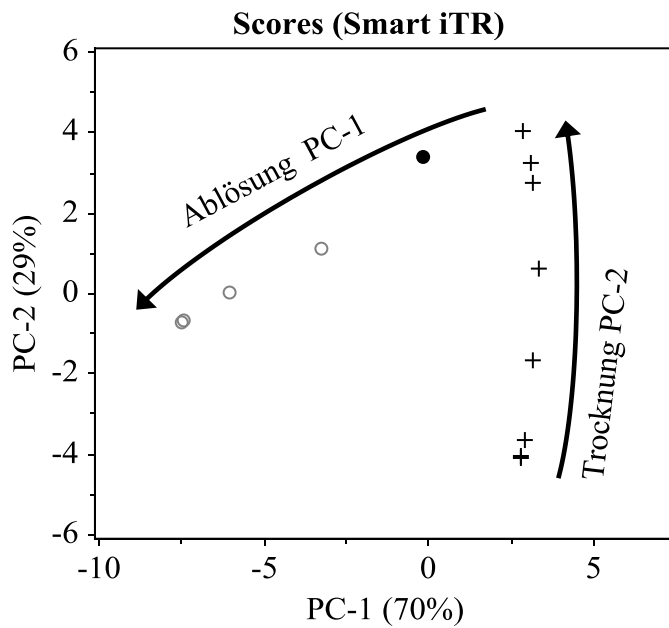


Abbildung 125: Auf 1 normierte Ergebnisse der Integration der spektralen Bereiche am Nicolet Smart iTR.

Abbildung 125 zeigt die Ergebnisse der Untersuchung mittels Smart iTR. Bei Betrachtung der drei spektralen Bereiche bis  $1775\text{ cm}^{-1}$  (■, ■) ist bis etwa 100 Minuten ein Anstieg der Signalintensität zu beobachten. Dies entspricht einer Steigerung der Polymerkonzentration. Im Bereich zwischen  $1540$  bis  $1775\text{ cm}^{-1}$  (■) ist der Anstieg weniger stark, was durch gleichzeitige Abnahme der Wasserkonzentration hervorgerufen wird, dessen Signal sich in diesem Bereich mit dem des Polymers überschneidet. Das Ergebnis wird auch durch Messung mit dem ReactIR erhalten, bei dem der Bereich zwischen  $3000$  und  $3750\text{ cm}^{-1}$  nicht zugänglich ist und nur eine indirekte Messung der Wasserkonzentration möglich ist (Abbildung 146, Anhang Seite 214). Am Nicolet Smart iTR konnte der Wasserverlust im Bereich ab  $3000\text{ cm}^{-1}$  (■), der sich nur mit schwachen Signalen des Polymers überschneidet, direkt beobachtet werden. Er nimmt bis etwa 100 Minuten stetig ab und bestätigt den Wasserverlust bei der Bildung des Belags.

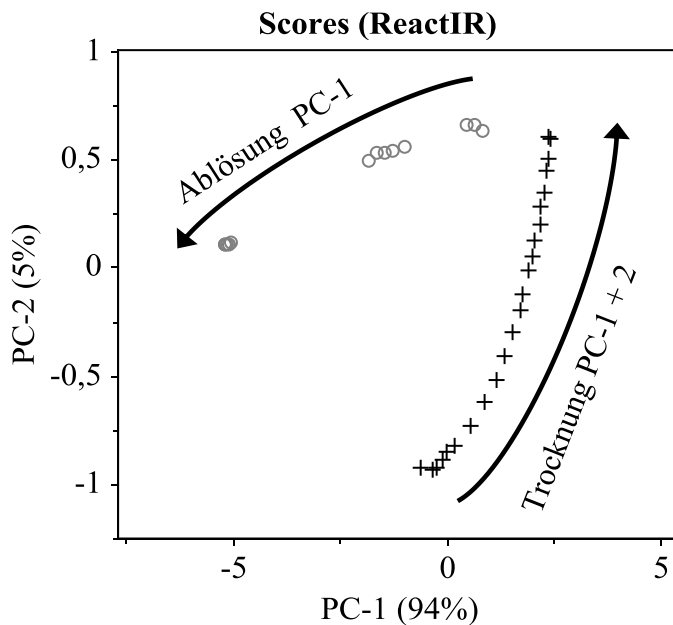
Ab etwa 100 Minuten ist am ReactIR und am Smart iTR eine schnellere Abnahme aller Signalintensitäten zu beobachten. Durch Volumenkontraktion des Produktes am Sensor löst sich die Belagsschicht vom ATR-Kristall. Aufgrund der Funktionsweise der ATR-Messtechnik beträgt der Messbereich nur wenige Mikrometer, sodass beim Ablösen vermehrt Luft gemessen wird und die Signalintensität sinkt.

Die Belagsbildung konnte univariat erfolgreich beobachtet und interpretiert werden. Die während der Trocknung aufgenommenen Spektren wurden neben der univariaten Auswertung einer Hauptkomponentenanalyse unterworfen. Für die mit dem Smart iTR und ReactIR aufgenommenen Spektren erklären die ersten beiden Hauptkomponenten 99 % der Varianz der spektralen Daten. Die Scores in Abbildung 126 und Abbildung 127 gezeigt. In weiteren Hauptkomponenten sind keine Besonderheiten in den Scores und Loadings zu erkennen.



- + Trocknung
- Ablösung
- Polymer (getrocknetes gepresstes Produkt)

Abbildung 126: Scores für PC-1 und PC-2 der Spektren am Smart iTR für den Bereich zwischen 1000 bis 1900 und 2800 bis 3800  $\text{cm}^{-1}$  und Gruppierung nach Trocknungsphase.



- + Trocknung
- Ablösung

Abbildung 127: Scores für PC-1 und PC-2 der Spektren am ReactIR für den Bereich zwischen 1000 bis 1750  $\text{cm}^{-1}$  und Gruppierung nach Trocknungsphase.

Die Bildung des Belages kann in zwei Phasen unterteilt werden. Einer Trocknungsphase, die auf PC-2 abgebildet wird und einer Ablösungsphase, die hauptsächlich auf hauptsächlich aus PC-1 abgebildet wird. Bei Spektren, die den Bereich über  $3000\text{cm}^{-1}$  enthalten, ist die Trocknung fast nur auf PC-2 abgebildet. Die Loadings sind im Anhang in Abbildung 145 und Abbildung 148 (Seite 213) gezeigt. Sie zeigen auf PC-1 im Wesentlichen das Spektrum und auf PC-2 im Wesentlichen Peaks des Polymer und kleineren Loadings für die Banden, die mit Wasser überlagern. Dies führt bei steigenden Scores für eine Erhöhung der Polymerbanden und eine weniger starke Erhöhung beziehungsweise Absenkung der Banden die mit Wasser überlagern. Die Scores und die Loadings höherer Hauptkomponenten, die nur etwa 1 % der Varianz der spektralen Daten ausmachen, zeigen keine strukturellen Auffälligkeiten. Sowohl

mittels Smart iTR als auch mittels online ReactIR gelang die Beobachtung und Charakterisierung der Belagsbildung als eine Trocknung mittels univariater und multivariater Auswertung.

#### Zusammenfassung zur spektroskopischen Analyse der Belagsbildung:

Die Analyse von Spektren, die nach Ende der Reaktion und die nach Reinigung der Sonde jeweils im Reaktor aufgenommen wurden, zeigten nach Analyse durch eine PCA keine chemisch-strukturellen Unterschiede. Es tritt also während der Reaktion keine Belagsbildung auf, die sich chemisch-strukturell vom Produkt unterscheidet. Die Bildung des Belages wurde mit zwei verschiedenen IR-Methoden nach der Reaktion beobachtet. Die Bildung des Belags wurde online und offline erfolgreich beobachtet, interpretiert und sowohl univariat als auch multivariat ausgewertet. Bis auf Wasserverlust konnten keine chemisch-strukturellen Veränderungen bei der Bildung des Belags beobachtet werden. Die Untersuchungen ergaben einen Mechanismus für die Bildung des Belages. Der Belag bildet sich nicht während der Reaktion, sondern erst nach Entnahme des Produkts. Die Belagsbildung ist die Trocknung des Produkts. Es gibt keine Hinweise auf eine darüber hinausgehende Alterung des Produktes.

Daraus ergibt sich ein Ansatz zur Verminderung der Belagsbildung, indem das Trocknen unterbunden wird. Dies kann mit hoher Luftfeuchtigkeit erreicht werden, die dazu führt, dass die Trocknung des hygroskopischen Produkts unvollständig bleibt und die Reinigung erleichtert wird.

### **8.13 Online/Inline-Umsatzverfolgung der Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon**

Die Online- oder Inlinerverfolgung von Reaktionen ist ein effektives Instrument zur Prozessüberwachung. Im vorherigen Kapitel 8.12 wurde eine Methode gezeigt, um mit Infrarotspektroskopie die Belagsbildung nachzuweisen und die Bildung des Belags nachzuvollziehen. Inhalt dieses Kapitels ist die spektroskopische Umsatzverfolgung der Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon (NVP) zu Polyvinylpyrrolidon (PVP) in Wasser. Die Zeit-Umsatz-Verläufe sind Grundlage für ein kinetisches Modell zur Simulation der Polymerisation mit dem Ziel, den Wärmeverlauf einer Reaktion zu berechnen (Kapitel 8.14, Seite 165). Das für die Untersuchungen verwendete NVP wurde von der BASF SE zu Verfügung gestellt und enthielt den Inhibitor Kerobit®.

Wässrige Lösungspolymerisation von NVP:

Im IR-Bereich weist *N*-Vinylpyrrolidon charakteristische Banden auf, die eine gute uni- oder multivariate Bestimmung des spektroskopischen Umsatzes ermöglichen. Abbildung 128 zeigt Beispielspektren und die zur Umsatzbestimmung herangezogenen Banden. Für die Online-Verfolgung des Umsatzes wurde das auf ATR-Technik basierende ReactIR 45m IR-Spektroskop eingesetzt, das ein spektrales Fenster von 650 bis 1950  $\text{cm}^{-1}$  hat und die Messung von IR-Spektren im Reaktorraum ermöglicht.

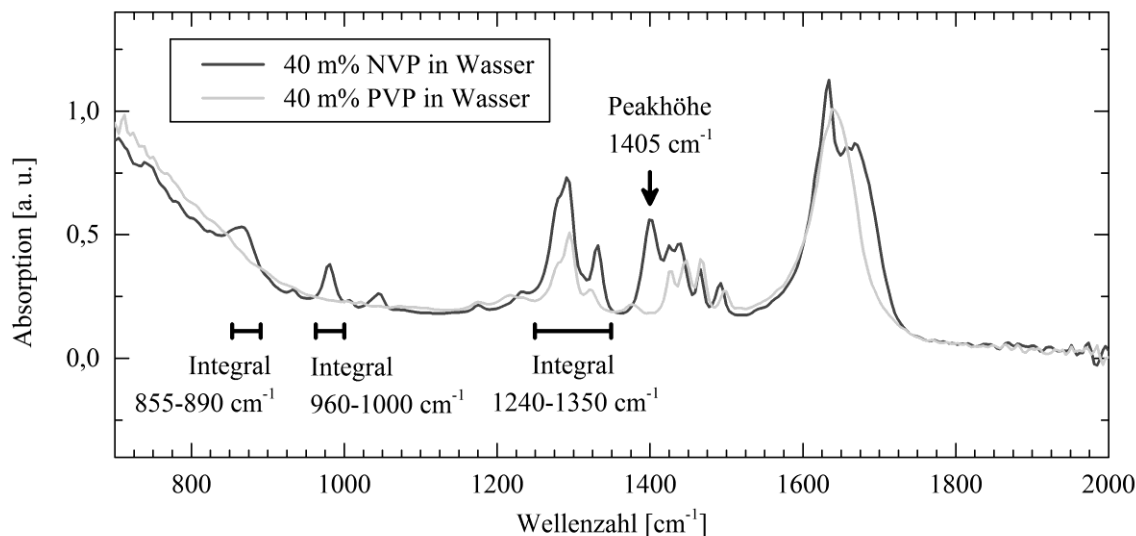


Abbildung 128: Beispielspektren von 40 % NVP in Wasser (Edukt) und 40 % Massenanteil PVP in Wasser (Produkt) und die Spektrenbereiche, die zur Umsatzverfolgung herangezogen wurden.

Im Nahinfrarotbereich (NIR) ist eine Umsatzverfolgung ebenfalls möglich, jedoch aufgrund der starken Absorption des Wassers im vorliegenden Fall weniger geeignet. Hinzu kommt, dass für das NIR eine Transflexionssonde zur Verfügung stand, die anfällig auf die bei der Polymerisation auftretende Bläschenbildung ist.

Für die kinetischen Betrachtungen wird der spektroskopische Umsatz herangezogen.

Einfluss von Sauerstoff und Inhibitor auf die Reaktion:

Sauerstoff und dem Monomer zugesetzte Inhibitoren können als Radikalfänger die Polymerisation verzögern oder verlangsamen. Um den Einfluss des Stabilisators Kerobit® und von Sauerstoff auf die Polymerisation zu untersuchen, wurden Polymerisationen mit 15 % Massenanteil NVP mit 0,2 % Molanteil VA-044 (bezogen auf Monomer) durchgeführt, bei dem einmal durch Destillation gereinigtes Monomer eingesetzt und einmal Sauerstoff durch Argon aus der Reaktionsmischung ausgetrieben wurde. Die resultierenden Temperaturverläufe sind in Abbildung 129 gezeigt.



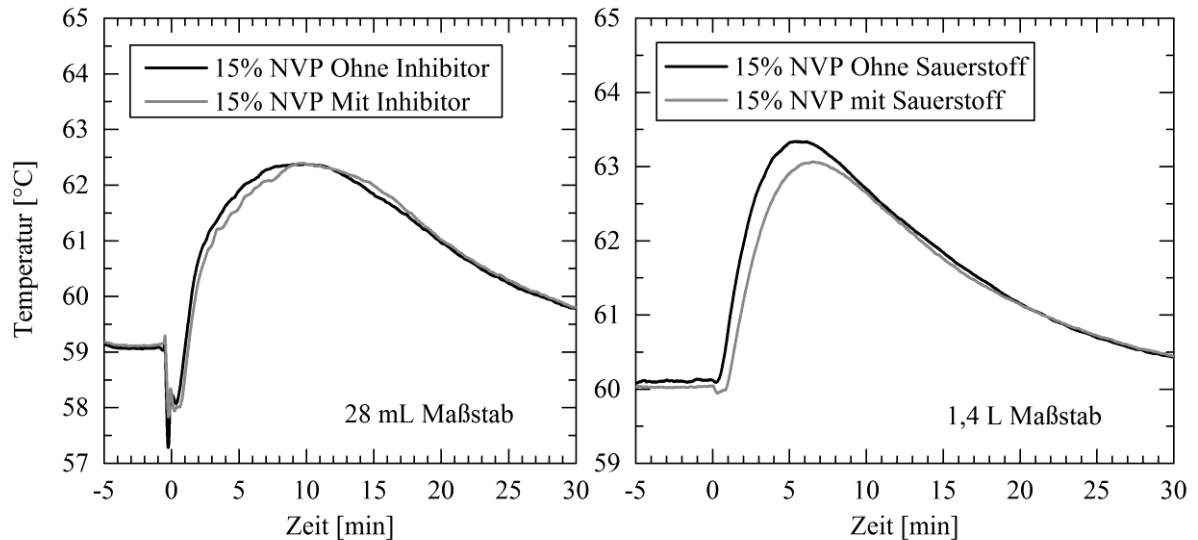


Abbildung 129: Links: Ausschnitt der Polymerisation von 15 % Massenanteilen NVP im 28 mL Reaktor einmal mit und einmal ohne Inhibitor (Monomer durch Destillation gereinigt). Rechts: Ausschnitt der Polymerisation von 15 % Massenanteilen NVP im 1,4 L Reaktor einmal mit und einmal ohne Sauerstoff (durch Argon ausgetrieben).

Die Abtrennung des Inhibitors Kerobit hat die Induktionszeit und die Reaktionszeit im Rahmen der Genauigkeit nicht beeinflusst (Abbildung 129 Links, Ausschnitt bis 30 Minuten). Der Inhibitor hat keinen maßgeblichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, sodass das krebserregende NVP nicht durch Destillation gereinigt werden muss.

Nach Entfernung des Sauerstoffs (Abbildung 129 Rechts) wird bis auf eine Abkühlung durch Initiatorzugabe keine Induktionszeit mehr beobachtet, die über eine Durchmischung hinausgeht. Es wird allerdings eine signifikante Beschleunigung der Reaktion beobachtet, die jedoch durch Verschleppung von Wasser beim Austreiben des Sauerstoffs und damit höherem Monomergehalt erklärt werden konnte. Um Sauerstoff zu entfernen, wurde Argon durch die 60 °C warme Reaktionsmischung geleitet. Wasser hat einen höheren Dampfdruck als das Monomer und wurde teilweise ausgetrieben, wodurch Monomer angereichert und die Reaktion beschleunigt wird. Zum Beweis der Vermutung wurden von verschiedenen Produkten die Feststoffgehalte bestimmt und signifikant höhere Polymergehalte gemessen, wenn Sauerstoff ausgetrieben wurde (Abbildung 140, Anhang Seite 195). Die Methode wurde anschließend geändert und bei Raumtemperatur Sauerstoff ausgetrieben. Im Rahmen der Genauigkeit wurden dann dieselben Polymergehalte gemessen, sodass im Folgenden eine Beschleunigung durch Anreicherung des Monomers ausgeschlossen werden kann.

Um den Einfluss des Sauerstoffs auf die Reaktion näher zu untersuchen, wurden Reaktionen mit einer Sauerstoffsonde verfolgt. Hierzu wurde der Sauerstoffgehalt einer Initiatorlösung *ohne* NVP (entsprechend etwa 0,4 % Molanteil Initiator einer Polymerisation mit 15 % Massenanteil Monomer) in Wasser verfolgt und mit der Polymerisation von NVP in Wasser (0,2 % Molanteil bezogen auf 15 % Massenanteil NVP) verglichen. Die Reaktionen wurden

nach wenigen Prozent Monomerumsatz mit  $\text{NaNO}_2$  abgebrochen. Zusätzlich wurde durch Eintauchen der Sonde in sauerstofffreies Wasser die Messverzögerung der Sonde bestimmt und der Effekt herausgerechnet (Abbildung 130, berechneter Verlauf).

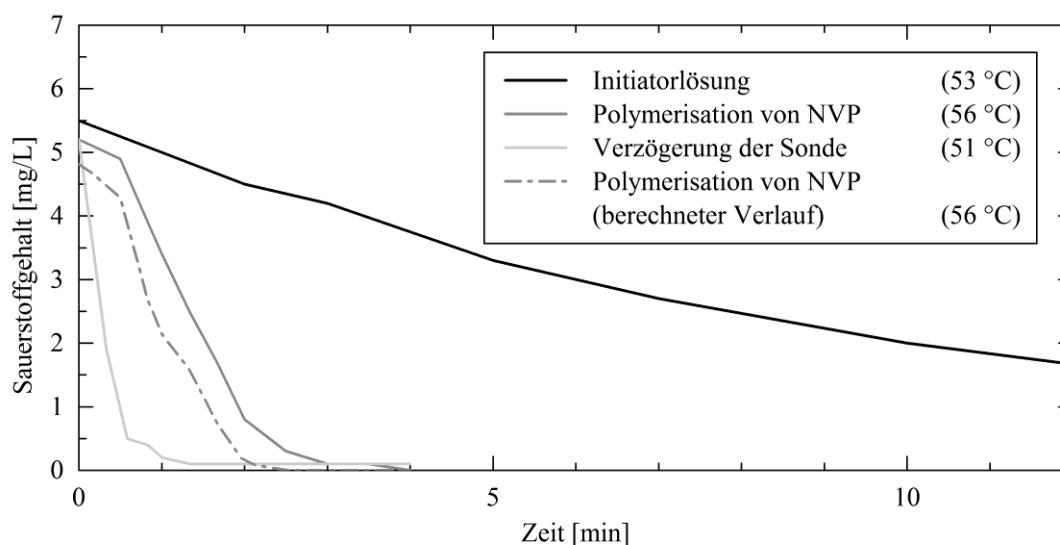


Abbildung 130: Verfolgung des Sauerstoffgehalts einer Initiatorlösung, einer Polymerisation von NVP (15 % Massenanteil NVP) und der Reaktionszeit der Sauerstoffsonde beim Eintauchen in sauerstofffreies Wasser. Aus der Verzögerung der Sonde wurde der tatsächliche Verlauf des Sauerstoffgehalts der Polymerisation berechnet.

Die Reaktion von Sauerstoff mit dem Initiator ist langsam gegenüber der Reaktion von Sauerstoff mit gestarteten Polymer- oder Monomerradikalen während der Polymerisation von NVP. Während in der Initiatorlösung bei 53 °C nach 30 Minuten ein Sauerstoffgehalt von 0,4 mg/L erreicht wird, wird bei der Polymerisierung von NVP bereits nach 2 Minuten (56 °C) eine Konzentration von 0,1 mg/L erreicht (Nachweisgrenze), nachdem die Verzögerung der Sauerstoffsonde herausgerechnet wurde. Die Produkte X der Reaktionen mit Sauerstoff sind nicht bekannt.



Nach etwa 2 Minuten wurde der gesamte Sauerstoff aus der Reaktionslösung entfernt, was einem Umsatz von etwa 5 bis 10 % entspricht. Außerdem sind in 1 L Wasser bei 60 °C etwa 0,3 mmol (5 mg) Sauerstoff löslich, während in einem 900 g Reaktionsansatz typischerweise mehr als 2000 Mal so viele Monomermoleküle vorhanden sind. Auf das Polymer hat die Anwesenheit von Sauerstoff daher einen untergeordneten Einfluss und eine Abtrennung ist im vorliegenden Modellsystem nicht nötig. Zum Zwecke der kinetischen Untersuchungen wurden allerdings auch Reaktionen durchgeführt, bei denen Sauerstoff ausgetrieben wurde.

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Inline/Online-Verfolgung:

In einer Versuchsreihe wurden Reaktionen mit 15 und 20 % Massenanteil Monomer und 0,1 und 0,2 % Molanteil Initiator VA-044, jeweils mit und ohne Sauerstoff durchgeführt. Die Monomerkonzentration wurde mittels ReactIR beobachtet. Die Auswertung erfolgte univariat anhand der oben beschriebenen Wellenlängenbereiche (Abbildung 128, Seite 160), indem der Monomergehalt zu Reaktionsbeginn auf 1 und am Reaktionsende auf 0 normiert wurde. Von einem vollständigen Umsatz kann anhand des Temperatur- und Viskositätsverlaufs ausgegangen werden. Abbildung 131 zeigt Polymerisationen von 15 und 20 % Massenanteil NVP mit 0,1 und 0,2 % Molanteil Initiator VA-044 mit und ohne Sauerstoff.

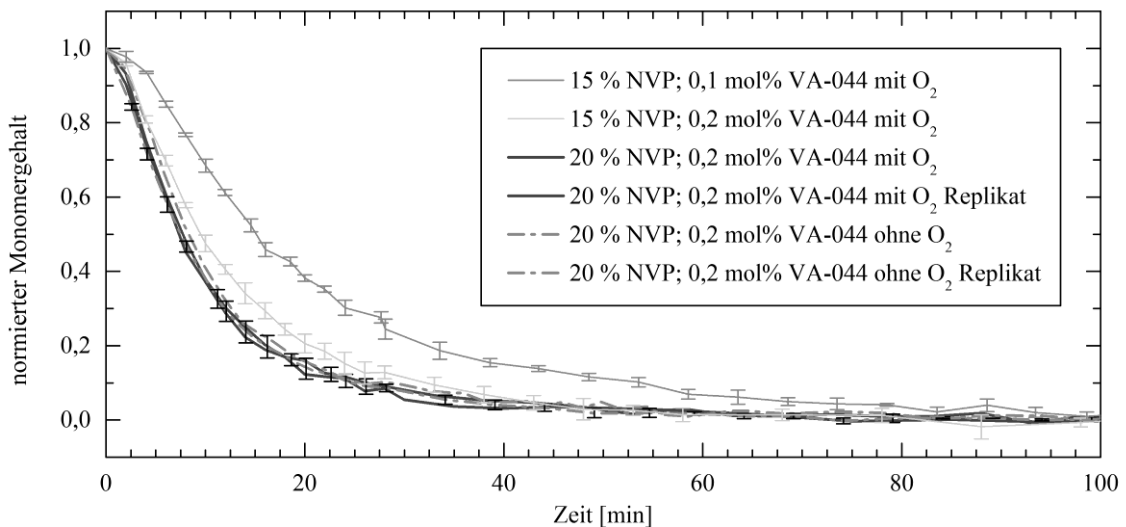


Abbildung 131: Ausschnitt des spektroskopisch bestimmten Monomergehalts der ersten 100 Minuten von wässrigen Polymerisationen von NVP. Der Fehlerbalken ist die Standardabweichung ( $1 \sigma$ ) der Bestimmung anhand mehrerer spektraler Bereiche. Replikate sind Versuchswiederholungen.

Die Abweichung (Fehlerbalken) der Bestimmung mittels verschiedener spektraler Bereiche für eine Reaktion hat dieselbe Größenordnung, wie die Abweichung zwischen mehreren Reaktionen (Replikate). Die Tatsache, ob Sauerstoff vorhanden ist oder nicht, hat keinen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Eine genaue kinetische Betrachtung und die Reproduktion der gemessenen Konzentrationsverläufe anhand von Simulationen findet sich im folgenden Kapitel 8.14 (Seite 165). Dieser Teil des Kapitels beschränkt sich auf die Bestimmung der Reaktionsordnung und der Polymerisationsgeschwindigkeit.

Durch Linearisierung der Konzentrations-Zeit-Kurven (Abbildung 131) werden nur für ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung Geraden erhalten. Das Geschwindigkeitsgesetz (Gleichung 19) lautet

$$\frac{dc_{NVP}}{dt} = -k \cdot c_{NVP} \cdot c_I \quad (19)$$

wobei  $c_I$  die Radikalkonzentration in der Lösung ist. Wenn sie näherungsweise als konstant angenommen wird, geht sie mit  $k' = c_I \cdot k$  in die Gleichung ein, wodurch ein Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung entsteht. Durch Integrieren wird für den zeitlichen Verlauf der Konzentration  $c_{NVP}$  (Gleichung 20)

$$c_{NVP}(t) = c_{NVP}^0 \cdot e^{-k't} \quad (20)$$

erhalten, wobei  $c_{NVP}^0$  die Anfangskonzentration und  $t$  die Zeit ist. Nach Logarithmieren wird eine lineare Gleichung erhalten dessen Steigung die Geschwindigkeitskonstante  $k'$  ist (Gleichung 21)

$$\ln\left(\frac{c_{NVP}}{c_{NVP}^0}\right) = -k't \quad (21)$$

Die grafischen Darstellungen der Linearisierung finden sich in Abbildung 149 bis Abbildung 150 (Anhang ab Seite 216). Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k'$  sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17: Ermittelte Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k'$  von Reaktionen mit einem Massenanteil NVP von  $m_{NVP}$  und einem Molanteil Initiator bezogen auf Monomer von  $n_{Initiator}$ , gemessen bis zu einer Reaktionszeit  $t$ , dem dazu gehörigem Umsatz und dem Bestimmungsmaß  $R^2$  bei einer Linearisierung für eine Reaktion pseudo-erster Ordnung.

$m_{NVP}$	$n_{Initiator}$	O <sub>2</sub>	$k'$ [s <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>	Anpassung an Verlauf bis:
15 %	0,2 mol%	Ja	$1,19 \times 10^{-3}$	0,99388	58 min (≅ 98 % Umsatz)
15 %	0,1 mol%	Ja	$0,75 \times 10^{-3}$	0,99000	69 min (≅ 95 % Umsatz)
20 % *	0,2 mol%	Ja	$1,68 \times 10^{-3} \pm 0,01 \times 10^{-3}$	0,98990	24 min (≅ 90 % Umsatz)
20 % *	0,2 mol%	Nein	$1,61 \times 10^{-3} \pm 0,17 \times 10^{-3}$	0,99301	26 min (≅ 91 % Umsatz)
20 %	0,1 mol%	Ja	$0,89 \times 10^{-3}$	0,99133	48 min (≅ 91 % Umsatz)

\* Doppelbestimmung

Bis zu einem Umsatz von etwa 90 % sind die Reaktionen sehr gut pseudo-erster Ordnung. Danach zeigt sich eine Nicht-Linearität zu kleineren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Die Reaktionen in Anwesenheit oder Abwesenheit von Sauerstoff sind im Rahmen der Genauigkeit gleich.

Fazit:

Der Einfluss des dem Monomer zugesetzten Inhibitors auf die Polymerisation ist im Rahmen der Aufgabenstellung in diesem Modellsystem von geringer Bedeutung. Der Einfluss von Sauerstoff ist ebenfalls gering, da er von gestarteten Radikalketten innerhalb von 2 Minuten bis an die Detektionsgrenze terminiert wird. Inhibitor und Sauerstoff brauchen nicht entfernt zu werden.

Die Polymerisation von NVP läuft bei 60 °C in Wasser bis zu Umsätzen von mehr als 90 % nach pseudo-erster Ordnung ab. Die ermittelten Zeit-Umsatz-Verläufe sind genau genug, um als Bestätigung literaturbekannter Modell zur Simulation der Polymerisation mit Predici<sup>®</sup> zu dienen.

### **8.14 Simulation von Umsatz-Zeit-Verläufen mit Predici<sup>®</sup> anhand eines literaturbekannten Modells im 1,4 L Maßstab**

Die Simulation von Reaktionen ist eine kostengünstige Alternative zu experimentellen Untersuchungen, wenn das Reaktionssystem gut genug verstanden wurde. Sie stellt zudem eine Möglichkeit dar, potentiell gefährliche Reaktionsführungen zu untersuchen. Inhalt dieses Kapitels ist der Vergleich experimenteller Umsatz-Zeit-Verläufe mit Simulationen aus literaturbekannten Modellen und Geschwindigkeitskonstanten. Hierzu wurde dem Modell ein Wärmeübergang hinzugefügt und die Temperaturverläufe simuliert.

#### Simulation von Reaktionen mittels Predici<sup>®</sup>

Predici<sup>®</sup> ist ein Programm zum Lösen von Differenzialgleichungen. Seine grafische Oberfläche und Funktionen sind für die Simulation von chemischen Reaktionen optimiert. Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzte sind Differenzialgleichungen, deren Lösungen Funktionen zur Abhängigkeit von Konzentrationen mit der Zeit sind. Ein System aus Haupt-, Neben-, Rück-, oder Konkurrenzreaktionen führt zu einer Vielzahl gekoppelter Differenzialgleichungen, deren Lösungen von Predici<sup>®</sup> berechnet werden. Darüber hinaus sind Funktionen zum Wärmeaustausch mit der Reaktorwand und zur Kinetik von Polyreaktionen mit einer Kettenlängenverteilung integriert, die in dieser Arbeit verwendet werden. M. Wulkow (Ersteller der Software) stellt den Stand der Forschung in [140], [141] und [142] (2008, 2005, 2015) dar.

#### Modell auf Basis literaturbekannter Daten:

Die wässrige Lösungspolymerisation von NVP wurde von S. S. Krishnan mechanistisch untersucht und mit Predici<sup>®</sup> simuliert [143] [144], wobei die Kinetik des Kettenwachstums [145]

und des Kettenabbruchs [146] von Bubak et. al. mittels Puls laser ermittelt wurde. In Tabelle 18 sind die von Krishnan aufgestellten Teilschritte gezeigt.

Tabelle 18: Die von Krishnan aufgestellten Reaktionsschritte, die in die Simulation eingebaut wurden. [143]

Reaktionsschritt	Reaktionsgleichung
Initiatorzerfall	$I \xrightarrow{k_d} 2 I^\bullet$
Ketteninitiation	$I^\bullet + M \xrightarrow{k_p} P_1^\bullet$
Kettenwachstum	$P_n^\bullet + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}^\bullet$
Kettenabbruch	
... durch Kombination	$P_n^\bullet + P_m^\bullet \xrightarrow{k_t} P_{n+m}$
... durch Disproportionierung	$P_n^\bullet + P_m^\bullet \xrightarrow{k_t} P_n + P_m$
Kettentransfer	
... auf das Monomer	$P_n^\bullet + M \xrightarrow{k_{trmon}} P_n + P_1^\bullet$
... auf das Polymer	$P_n^\bullet + P_m \xrightarrow{k_{trpolym}} P_n + P_m^\bullet$
Inhibition	
... des Monomers	$I^\bullet + X \xrightarrow{k_{inhibit}} \text{dead products}$
... des Polymers	$P_n^\bullet + X \xrightarrow{k_{inhibit}} \text{dead products}$

Krishnan et. al. nehmen für die Ketteninitiation und das Kettenwachstum dieselbe Geschwindigkeitskonstante  $k_p$  (rate of propagation) an. Ebenso wird für beide Mechanismen des Kettenabbruchs dieselbe Geschwindigkeitskonstante  $k_t$  (rate of termination) angenommen. Als Inhibition nehmen Krishnan et. al. die Reaktion mit Sauerstoff und Inhibitor an. Krishnan et. al. verwendeten NVP, das mit Natriumhydroxid stabilisiert ist. Die Inhibition durch Sauerstoff wurde in dieser Arbeit nachgewiesen (siehe Seite 160ff). Die Inhibitionsreaktionen werden als diffusionskontrolliert angenommen, wobei die Konzentrationen der inhibierenden Stoffe so gewählt wurden, dass die Inhibitionszeit zu den experimentellen Daten passt. Da die Inhibitionszeit bei Reaktionen in dieser Arbeit kurz ist (weniger als 1 Minute), wurde dieser Schritt nicht in das Modell aufgenommen. Zur Vermeidung von Ungenauigkeiten sind in Tabelle 19 die exakten begrifflichen Definitionen von Umsatz, Monomergehalt und Polymergehalt gezeigt. Tabelle 20 und Tabelle 21 zeigen die literaturbekannten Arrhenius-Parameter und Formeln zu Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 19: Begriffliche Definition von Gewichtsanteil, Polymeranteil und Umsatz.  $m$  = Masse. [143]

Begriff	Bereich	Formel
Monomer + Polymer	0 – 1	$w_{NVP}^0 = m_{NVP}^0 / m_{total}$
Gewichtsanteil Monomer	0 – 1	$w_{NVP} = m_{NVP} / m_{total}$
Gewichtsanteil Polymer	0 – 1	$w_{PVP} = m_{PVP} / m_{total}$
Umsatz zum Polymer	0 – 1	$\chi_p(t) = m_{PVP} / m_{NVP}^0$
Gewichtsanteil Monomer	0 – 1	$w'_{NVP}(t) = w_{NVP}^0(1 - \chi_p(t)) / (1 - w_{NVP}^0 \chi_p(t))$

Tabelle 20: Arrhenius-Parameter und Geschwindigkeitskonstanten zur Reproduktion der in [143] simulierten Zeit-Umsatz-Verläufe.

Reaktionsschritt		präexpon. Faktor $A_0 / \text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$	Aktivierungsenergie $E_A / \text{J}/\text{mol}$	Quelle
Initiatorzerfall V-50	$k_d$	$7,34 \times 10^{14}$	$123,4 \times 10^3$	[147]
Initiatorzerfall VA-044	$k_d$	$1,29 \times 10^{13}$	$108,2 \times 10^3$	[148]
Ketteninitiation und Wachstum	$k_{p,max}$	$2,57 \times 10^7$	$17,6 \times 10^3$	[145]

Tabelle 21: Literaturbekannte Formeln zur Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit anderer Geschwindigkeitskonstanten oder der NVP-Konzentration. Druck: 1 bar.

Geschwindigkeitskonstante	Formel	Quelle
Korrektur für Propagationsgeschwindigkeit	$\frac{k_p}{k_{p,max}} = 0,36 + 0,64 \exp(-9,2 w_{NVP}^0) - (0,31 w_{NVP}^0)$	[145] *
Termination	$k_t = 1,5 \times 10^8 \exp\left(-\frac{w_{NVP}^0}{0,29}\right) + 1,68 \times 10^7$	[143] [144] [146]**
Kettentransfer auf das Monomer	$k_{tr}^{mon} = 4,8 \times 10^{-4} \cdot k_p$ (70 °C)	[143]
Kettentransfer auf das Polymer	$k_{tr}^{pol} = 6 \times 10^{-5} \cdot k_p$ (70 °C)	[143]
Inhibition	Diffusionskontrolliert: $k_{inhibit} = 1 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$	[143]

\* Gewichtsanteil Monomer ist in der Quelle anders definiert. Formel wurde angepasst.

\*\* 2000 bar umgerechnet auf Normaldruck

Die Verringerung der Propagationsgeschwindigkeit bei steigendem Monomergehalt wird in [143] und [145] anhand der Theorie des Übergangszustands näher diskutiert und beruht im Wesentlichen darauf, dass sich die Energie des Übergangszustands ändert, wenn statt Wassermolekülen Monomermoleküle oder Polymerketten vorhanden sind. Für die Berechnung von  $k_p$  muss daher die Anfangskonzentration  $w_{NVP}^0$  verwendet werden, was in der Quelle missverständlich ausgedrückt ist.

NVP wurde von der BASF SE zu Verfügung gestellt und enthielt den Inhibitor Kerobit®. Der Initiator VA-044 von Wako Pure Chemical Industries, Ltd bezogen. Mittels NMR-Spektroskopie wurde in D<sub>2</sub>O die Reinheit der der verwendeten Charge des Initiators VA-044 bestätigt (Abbildung 154, Anhang Seite 220). Die Zerfallskinetik von V-50 bei 70 °C entspricht etwa der von VA-044 bei 60 °C (Abbildung 151, Anhang Seite 217).

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist die die Simulation des Wärmeverlaufs der Reaktion. Dafür wurden die in Tabelle 22 gezeigten Wärmekapazitäten verwendet. Sie wurden aus den im Anhang in Tabelle 61 (Seite 217) auszugsweise gezeigten Literaturwerten berechnet [149] [150]. Die Abweichungen aufgrund der Temperaturabhängigkeit sind im Rahmen der Aufgabenstellung klein und werden vernachlässigt.

Tabelle 22: Für die Modellierung verwendete Wärmekapazitäten der Edukte und Produkte. Die Temperaturabhängigkeit ist im experimentell beobachteten Temperaturbereich mit maximal 3 % sehr klein.

Substanz	Wärmekapazität $c_p^0$ [J/(g K)]	Temperatur	Quelle
Wasser	4,185	60 °C	-
<i>N</i> -Vinylpyrrolidon (99,4 %)	1,83	60 °C	[149]
Polyvinylpyrrolidon (wasserfrei)	1,89	60 °C	[150]
Polyvinylpyrrolidon	1,85	unbekannt	[151]

### Berechnung von Polymerisationen und Vergleich zu experimentellen Daten:

Krishnan et. al. [143] führten Polymerisationen isotherm durch. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Reaktorsystem konnte nicht isotherm betrieben werden, sodass sich ein Temperaturhub ergab, der entsprechend der Arrhenius-Beziehung die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten beeinflusst. Für eine Simulation von Umsatz-Zeit-Verläufen muss für das vorliegende System gleichzeitig der Wärmeverlauf simuliert werden. In erster Näherung wurde dem Modell ein über die Zeit konstanter mittlerer Wärmeübergang hinzugefügt (Tabelle 23), bei dem die Temperaturverläufe näherungsweise abgebildet werden, mit dem Ziel die Umsatz-Zeit-Verläufe möglichst exakt zu simulieren. Abbildung 132 und Abbildung 133 zeigen experimentelle Umsatz-Zeit- beziehungsweise Temperaturverläufe und die entsprechenden Simulationen.



Tabelle 23: Gemittelte Wärmeübergänge bezogen auf die Gesamtaustauschfläche (nicht bekannt) für die simulierten Reaktionen zur Anpassung an experimentell bestimmte Temperaturverläufe.

Massenanteil NVP [%]	Molanteil VA-044 [%]	Gemittelter, zeitlich konstanter Wärmeübergang [J/(K s)]
20	0,1	0,0245
15	0,1	0,0265
20	0,2	0,0195
15	0,2	0,0240

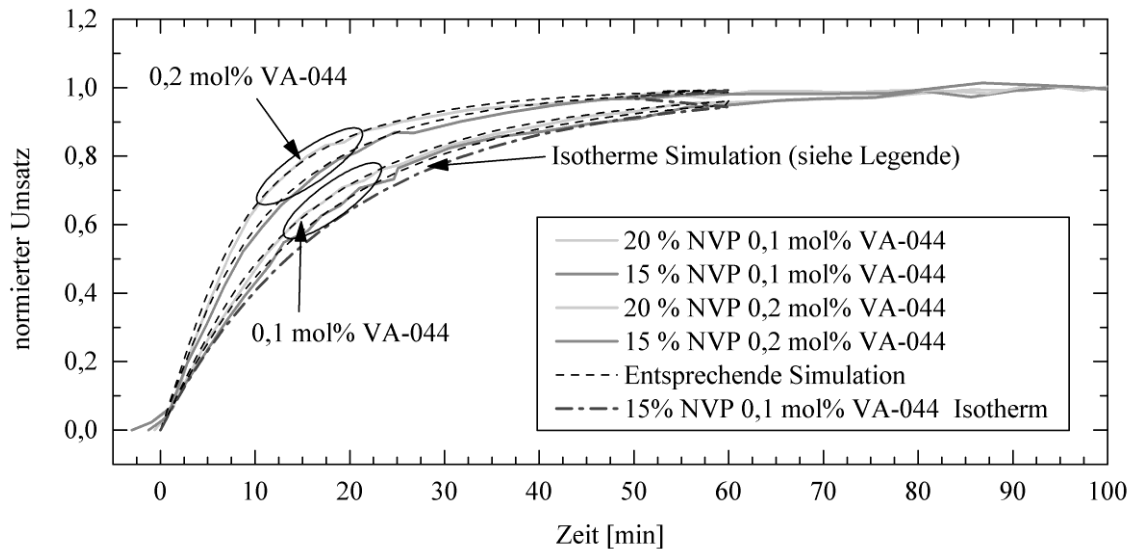


Abbildung 132: Darstellung der experimentellen Umsatz-Zeit-Verläufe mit den dazugehörigen simulierten Umsätzen für den *nicht* isothermen Fall anhand gemittelter Wärmeübergänge. Zum Vergleich ist eine Simulation für den isothermen Fall abgebildet. Aus Gründen der Übersicht sind keine Fehlerbalken angegeben. % = Massenanteil; mol% = Molanteil bezogen auf Monomer.

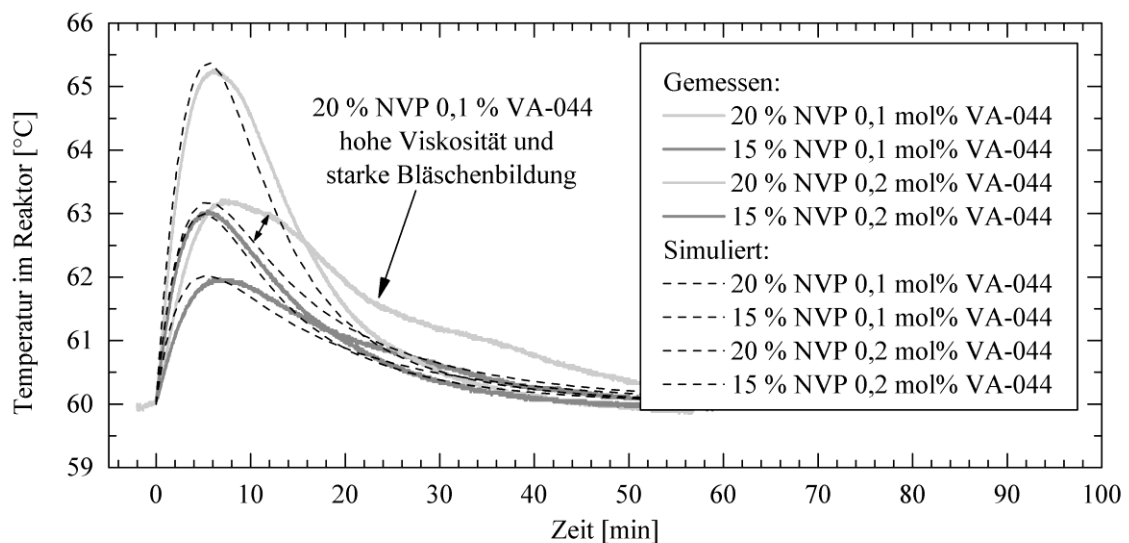


Abbildung 133: Darstellung der experimentellen Temperatur-Zeit-Verläufe mit den dazugehörigen simulierten Umsätzen für den *nicht* isothermen Fall anhand gemittelter Wärmeübergänge. % = Massenanteil; mol% = Molanteil bezogen auf Monomer.

Die Simulationen der Umsatz-Zeit-Verläufe passen besser auf die experimentellen Daten der vorliegenden Arbeit, als auf die experimentellen Daten von Krishnan et. al. [143] selbst. Dafür gibt es drei mögliche Ursachen: Zum einen arbeiteten Krishnan et. al. im Glasreaktor, der einen schlechten Wärmeübergang hat, sodass die isotherme Bedingung möglicherweise nicht streng eingehalten werden konnte. Zum anderen wurde in der vorliegenden Arbeit ein kleinerer Versuchsraum untersucht, sodass das Modell zufällig in dem Bereich sehr gut passen könnte. Zuletzt sind in den untersuchten Reaktionen höhere Initiatorgehalte verwendet worden und ein anderer Inhibitor im Monomer vorhanden, sodass störende Einflüsse wie Inhibition eine Rolle spielen könnten.

Festzuhalten ist, dass das Modell für den nicht-isothermen Fall sehr gut ist, wenn mittlere Wärmeübergänge angenommen werden. Die isotherme Simulation einer Reaktion (Abbildung 132, Punkt-Strich-Verlauf) weicht deutlich von experimentellen Werten ab und zeigt, dass der Temperaturverlauf schon bei einem Temperaturhub von 2 °C berücksichtigt werden muss.

Abbildung 133 zeigt, dass ein über die Zeit konstanter Wärmeübergang zu Beginn tendenziell zu gering ist (simulierte Temperatur steigt schneller) und zu Ende tendenziell zu hoch ist (simulierte Temperatur fällt schneller). Dafür gibt es zwei Möglichkeiten: Die Wärmeleitfähigkeit der Lösung sinkt mit steigendem Umsatz oder der Wärmeübergang sinkt aufgrund höherer Viskosität bei steigendem Umsatz. Ziel dieser Arbeit ist die korrekte Simulation des Wärmeverlaufs, die im Folgenden Kapitel diskutiert wird.

### Fazit:

Anhand des literaturbekannten Modells konnten die experimentellen Umsatz-Zeit-Verläufe ausgewählter Reaktionen reproduziert werden. Da nicht isotherm gearbeitet wurde, mussten zusätzlich die Wärmeverläufe simuliert werden, weil anderenfalls die Simulation zu sehr von den experimentellen Daten abweicht. Ein gemittelter, über die Zeit konstanter Wärmeübergang wurde dem Modell hinzugefügt, um die experimentell ermittelten Temperaturverläufe der Reaktionen näherungsweise abzubilden. Mit der besseren thermischen Simulation konnten die experimentellen Umsatz-Zeit-Verläufe sehr gut abgebildet werden. Der Vergleich der simulierten und experimentellen Temperaturverläufe zeigt allerdings, dass sich der Wärmeübergang mit dem Reaktionsfortschritt verkleinert. Die Ursache für die Verkleinerung sowie die genauere Simulation des Temperaturverlaufs sind Inhalt des folgenden Kapitels.

## 8.15 Simulation von Temperaturverläufen und Wärmeübergängen im 1,4 L Maßstab

Im vorherigen Kapitel wurden anhand eines literaturbekannten Modells und einem hinzugefügten Wärmeübergang die Umsatz-Zeit-Verläufe verschiedener Polymerisationen sehr gut nachempfunden. Zur Annäherung der Wärmeverläufe wurden gemittelte, konstante Wärmeübergänge (bezogen auf die gesamte Reaktoroberfläche) angenommen. Mit dieser Näherung waren die Simulationen des Temperaturverlaufs ausreichend aber nicht exakt. Es konnten nicht die Bereiche am Anfang und am Ende sowie Hubhöhe oder Zeitpunkt des Maximums im Temperaturverlauf gleichzeitig angepasst werden. Der Wärmeübergang verkleinerte sich mit dem Reaktionsfortschritt.

Inhalt dieses Kapitels ist die Untersuchung über die Ursache des Effekts und die genauere Simulation des Wärmeverlaufs. Als mögliche Ursachen werden die verminderte Wärmeleitfähigkeit bei höherem Umsatz und ein schlechterer Wärmetransport aufgrund der Viskosität diskutiert. Außerdem sollen Temperaturverläufe mit schlechterem Wärmeübergang simuliert werden, der von Belagsbildung oder durch andere Reaktormaterialien wie Teflon, bei dem wenig Belagsbildung auftritt, herrühren kann.

### Entwicklung der Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Umsatz:

Bei der Polymerisation wird in der Reaktionsmischung Monomer durch Polymer ersetzt. Es wurde beobachtet, dass der Wärmeübergang mit fortlaufender Reaktion sinkt. Wenn die Wärmeleitfähigkeit der Reaktionslösung die Ursache dafür wäre, müsste sie mit steigendem Umsatz sinken. Bei den Untersuchungen zur thermischen Leitfähigkeit von Lösungen aus PVP in Wasser (ohne Monomer) wurde ab etwa 1 % [151] bis 40 % Massenanteil Polymer [152] ein etwa lineares Verhalten der Wärmeleitfähigkeit mit dem Polymergehalt festgestellt. Die Wärmeleitfähigkeit des Monomers ist mit  $0,157 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) angegeben, während die des Polymers, wie erwartet, mit  $0,27 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  (RT) [151] größer ist. Bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  bis Raumtemperatur beträgt die Wärmeleitfähigkeit einer Mischung aus 30 % Massenanteil Monomer in Wasser  $0,465 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  und nimmt bei 30 % PVP in Wasser auf  $0,499 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  zu. Mit steigendem Umsatz nimmt die Wärmeleitfähigkeit der Mischung zu und kann daher nicht die Ursache für den kleiner werdenden Wärmeübergang sein.

### Steigende Viskosität als Ursache für den geringeren Wärmeübergang:

Nachdem die Wärmeleitfähigkeit der Reaktionsmischung als Ursache für den kleiner werdenden Wärmeübergang ausgeschlossen wurde, bleibt die Viskositätssteigerung als mögliche

Ursache. Tabelle 24 zeigt die gewählten genäherten Wärmeübergänge und die Korrelationen mit der Viskosität bei verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion.

Tabelle 24: Gewählte Wärmeübergänge zur Anpassung des Temperaturverlaufs an experimentelle Daten sowie Drehmomente des Rührers zu verschiedenen Zeitpunkten. Das Drehmoment des Rührers ist direkt proportional zur Viskosität der Reaktionsmischung.

Massenanteil NVP [%]	Molanteil VA-044 [%]	Wärmeübergang [J/(K s)]	Drehmoment nach 1 h (>90% Umsatz) [N·cm]	Drehmoment am Temperaturmaximum [N·cm]	Drehmoment bei 6 min (20 bis 40 % Umsatz) [N·cm]
20	0,1	0,0245	23,62	1,756	1,244
15	0,1	0,0265	7,298	0,905	0,721
20	0,2	0,0195	14,87	2,543	2,576
15	0,2	0,0240	5,991	1,031	1,218
Korrelation mit Wärmeübergang:			0,242	-0,891	-0,995

Der ausgewählte zeitlich konstante Wärmeübergang korreliert nur schwach mit dem Drehmoment nach etwa 90 % Umsatz (Faktor: 0,24), aber stark mit dem Drehmoment am jeweiligen Temperaturmaximum der Reaktion zwischen 5 und 8 min (Faktor: -0,891) und mit einem Korrelationsfaktor von 0,995 noch stärker mit dem Drehmoment bei 6 Minuten (20 bis 40 % Umsatz). Das ist ein Hinweis für einen Einfluss des zeitlichen Verlaufs der Viskosität. Die zeitlichen Verläufe sind in Abbildung 134 abgebildet.

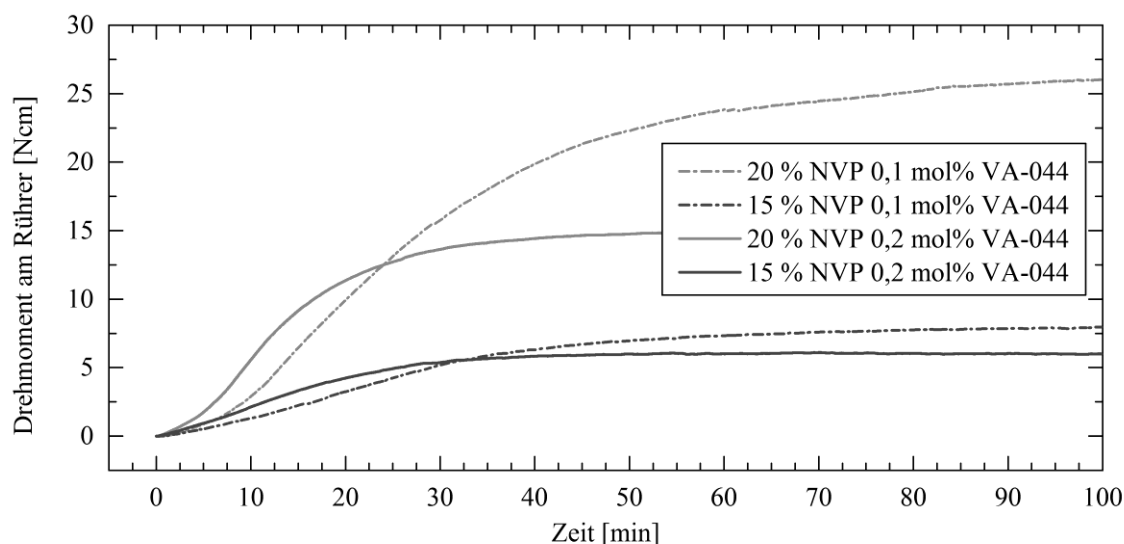


Abbildung 134: Am Ankerrührer gemessene Drehmomente, die direkt proportional zur Viskosität der Reaktionslösung sind. % = Massenanteil; mol% = Molanteil bezogen auf Monomer.

Wie erwartet wird bei Reaktionen mit geringerem Initiatorgehalt ein höheres Drehmoment gemessen, da aufgrund der größeren mittleren Molmasse die Viskosität steigt. Bei Reaktionen mit 0,2 % Molanteil Initiator steigt das Drehmoment und damit die Viskosität schneller an, sodass innerhalb der ersten 20 bis 30 Minuten die Viskosität der Reaktionsmischung höher ist. Im Vergleich der simulierten und gemessenen Temperaturverläufe (Abbildung 133, Seite 169) ist die Anpassung bei Reaktionen mit 0,1 % Molanteil Initiator schlechter als bei Reaktionen mit 0,2 % Molanteil Initiator, bei denen die Viskosität schneller auf den jeweiligen plateauartigen Endwert steigt. Bei letzteren ist die Annahme eines zeitlich konstanten Wärmeübergangs weniger fehlerhaft. Die Korrelation der Wärmeübergänge mit der Viskosität und die Betrachtung der Verläufe stützen die Vermutung, dass die steigende Viskosität die Ursache für die Verschlechterung des Wärmeübergangs ist.

#### Anpassung des Wärmeübergangs auf Basis der Viskositätssteigerung:

Ausgangspunkt für die berechneten, zeitabhängigen Wärmeübergänge ist der Wärmeübergang der Eduktmischung aus NVP und Wasser. Dazu wurde in den auf 60 °C geheizten leeren Reaktor eine definierte Menge Eduktmischung (Raumtemperatur) zugegeben, der Temperaturverlauf der Aufwärmphase gemessen und über die Wärmekapazitäten die Menge an geflossener Energie pro Zeiteinheit berechnet. Vergleichsmessungen bei anderen Temperaturen ergaben im Rahmen der Genauigkeit die gleichen Ergebnisse. Die verwendeten Wärmekapazitäten sind in Tabelle 22 (Seite 168) und die gemessenen Wärmeübergänge in Tabelle 25 aufgeführt.

Tabelle 25: Wärmeübergänge (bezogen auf die gesamte Austauschfläche) verschiedener Medien bei  $200 \text{ min}^{-1}$  Umdrehungsgeschwindigkeit. Die Wärmeaustauschfläche ist nicht bekannt. Die Fehlerangabe ist die Standardabweichung  $1 \sigma$ .

Medium	rpm [min <sup>-1</sup> ]	Anzahl Versuche	Wärmekapazität J/(g K)*	Gesamtwärmeübergang ( $\Delta T = 5 \text{ K}$ ) [J/K s]
Wasser	120	2	4,185	36,4 ± 0,06
Wasser	200	3	4,185	36,0 ± 1,25
10 % NVP	200	2	3,96	31,7 ± 0,63
15 % NVP	200	2	3,83	31,2 ± 0,09
20 % NVP	200	2	3,71	30,2 ± 0,33
25 % NVP	200	1	3,60	31,6 -
10 – 25 %	200	7	-	32,6 ± 0,71

\* Mischungsansatz mit linearem Verhalten

Der Wärmeübergang mit Wasser als Medium ist mit 120 und  $200 \text{ min}^{-1}$  Rührerdrehgeschwindigkeit etwa gleich. In den Eduktmischungen ist die Wärmeleitfähigkeit deutlich geringer,

jedoch im Rahmen der Genauigkeit für Monomergehalte von 10 bis 25 % gleich (Korrelation schwach: -0,22) und beträgt  $32,6 \pm 0,71 \text{ J/(K s)}$  bezogen auf die gesamte Wärmeaustauschfläche (die nicht genau bekannt ist). In der Simulation soll dieser Wärmeübergang entsprechend des Viskositätsverlaufs zeitlich verringert werden.

Die gemessenen zeitlichen Verläufe des Drehmoments (Abbildung 134) wurden mit dem Modell „Logistik“ (Origin 9) gefittet und in Predici implementiert (Gleichung 23, Seite 218, Parameter: Tabelle 62). Die Anpassungsgenauigkeiten waren mit  $R^2 > 0,995$  sehr gut.

Unter Berücksichtigung der Messdaten des Drehmoments am Rührer, das proportional zur Viskosität der Reaktionslösung ist, wurde der Wärmeübergang in der Simulation zeitlich angepasst. Gleichung 22 hat sich für die Anpassung als geeignet erwiesen.

$$a_t = (a_0 - a_{lim}) \frac{1}{(b \cdot (M_t - M_0)) + 1} + a_{lim} \quad (22)$$

Darin ist  $a_t$  der Wärmeübergang zum Zeitpunkt  $t$ ,  $a_0$  der Wärmeübergang zu Beginn und  $a_{lim}$  der Wärmeübergang bei vollständiger Reaktion. Mit dem Term  $(M_t - M_0)$  wird das Drehmoment zum Zeitpunkt  $t$  ohne Offset berechnet, der mit dem Faktor  $b$  multipliziert wird, um die Zahlenwerte in der für die Anpassung nötigen Skala zu erhalten. Zu diesem Produkt wird 1 addiert, damit der mittlere Bruch am Anfang der Reaktion (Drehmoment = 0) gleich 1 ist und bei steigendem Drehmoment sinkt. Bei unendlich großem Drehmoment sinkt die Wärmeleitung auf  $a_{lim}$  ab. Die Parameter für die Anpassung zweier ausgewählter Reaktionen sind in Tabelle 26 aufgeführt. Die verbesserten simulierten Temperaturverläufe anhand Gleichung 22 und die berechneten Wärmeübergänge in Abbildung 135 gezeigt.

Tabelle 26: Parameter zur Anpassung des zeitlichen Temperaturverlaufs von zwei ausgewählten Reaktionen.

Reaktion	$a_0$	$a_{lim}$	$b$
20 % NVP; 0,2 mol% VA-044	32,6	0,017	10
15 % NVP; 0,2 mol% VA-044	32,6	0,022	55

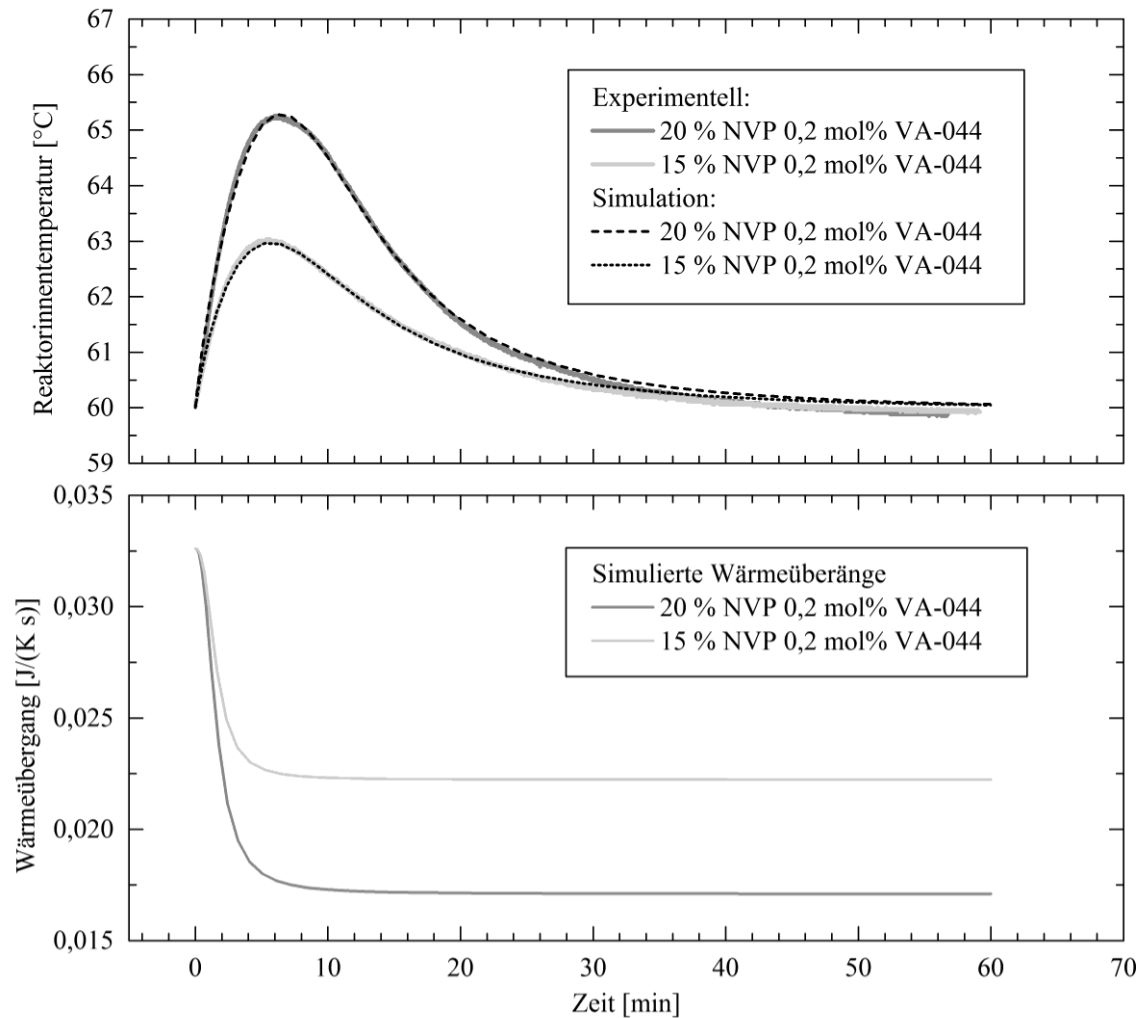


Abbildung 135: Oben: Gemessene und durch Simulation berechnete zeitliche Temperaturverläufe. Unten: Berechnete zeitliche Verläufe der Wärmeübergänge anhand der Verläufe der gemessenen Viskosität der Reaktionslösung.

Die Simulation des Wärmeübergangs bei Reaktionen mit 0,2 % Molanteil Initiator gelang und führte zu einer sehr guten Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Temperaturverläufe (Abbildung 135 Oben). Zum Ende der Reaktion nach etwa 40 Minuten unterschreiten die gemessenen Temperaturverläufe die Schwelle von 60 °C, da in viskosen Medien der Wärmeverlust zum Gasraum und über den Deckel nicht mehr durch das Aufwärmen über die Reaktorwand ausgeglichen werden kann.

Die Wärmeübergänge (Abbildung 135 Unten) nehmen schon in einer frühen Phase der Polymerisation sehr stark ab. Die Annahme eines über die gesamte Zeit gemittelten Wärmeübergangs ist aus diesem Grund eine akzeptable Näherung. Die schnelle Absenkung wird durch die Proportionalität von  $a \sim 1/M$  erreicht, wobei  $M$  das Drehmoment am Rührer ist.

Der Temperaturverlauf langsamerer Reaktionen konnte nicht zufriedenstellend simuliert werden, da der Wärmeübergang schon bei geringen Viskositätsanstiegen schneller absinkt, als

anhand von Gleichung 22 mathematisch angepasst werden kann. Es müssen weitere Parameter in die Gleichung einfließen, um kompliziertere Verläufe anpassen zu können. Diese Parameter können zum Beispiel der Monomer/Polymiergehalt und mittlere Molmassen sein. Da sich diese Arbeit auf die Demonstration der Methode konzentriert, wurde nicht versucht, eine allgemeinere Gleichung zu finden.

#### Simulation von Temperaturverläufen mit verschlechtertem Wärmeübergang:

Die Berechnungen der tatsächlichen Wärmeübergänge durch die Reaktorwand gehen von dem gemessenen Wärmeübergang der Eduktmischungen von  $32,6 \pm 0,71 \text{ J}/(\text{K s})$  aus. Belagsbildung kann den Wärmeübergang verringern und den thermischen Verlauf einer Reaktion verändern. Daneben kann ein anderes Reaktormaterial, wie Teflon, das zu kleinerer Belagsbildung führt, den Wärmeübergang ebenfalls verkleinern. Abschließend sind in Abbildung 135 Simulationen gezeigt, bei denen der Wärmeübergang reduziert wurde. Für die Simulation

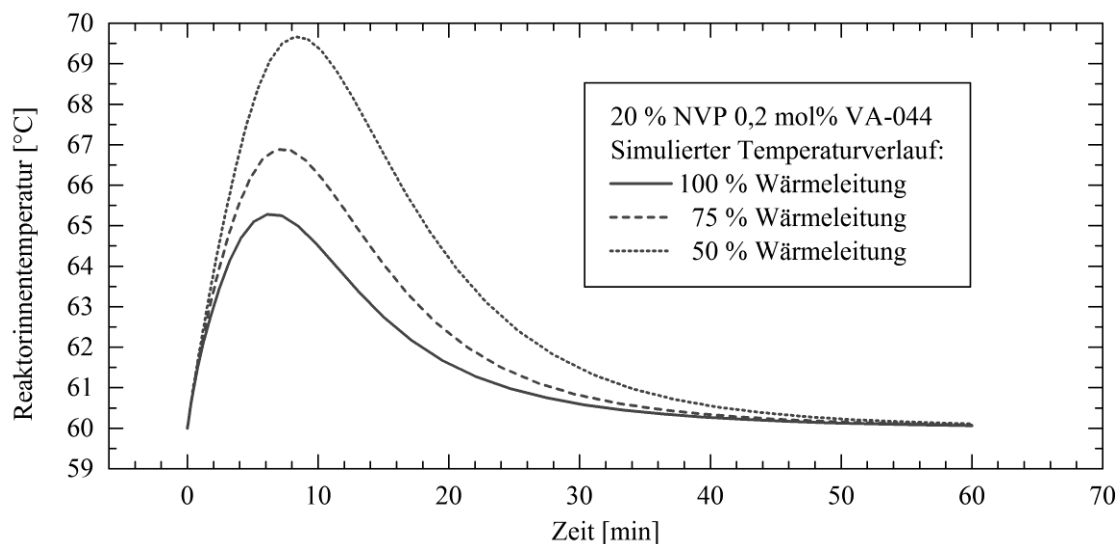


Abbildung 136: Simulierte Temperaturverläufe für eine durch Belag reduzierte Wärmeleitung.

wurde ein prozentual reduzierter Wärmeübergang angenommen, was einem anderen Reaktormaterial wie Teflon, oder einem ungereinigten Reaktor entspricht, bei dem der Belag eine geringere Wärmeleitfähigkeit als das Reaktionsmedium oder die Reaktorwand hat.

Bei einer reduzierten Wärmeleitung erhöhen sich der Temperaturhub und das Integral der Temperaturkurve. Je nach vorliegendem System können dadurch Produkteigenschaften verändert oder durch eine andere Selektivität Neben-/Konkurrenzreaktionen bevorzugt werden, was eine Verschlechterung der Ausbeute bedeutet. Außerdem bedeutet ein größerer Temperaturhub eine weitere thermische Beschleunigung der Reaktion, die die Anlagensicherheit beeinträchtigen kann.



Im Beispiel wurde der Verlauf der Wärmeleitung prozentual reduziert. Es ist darüber hinaus möglich die Kinetik der Belagsbildung in das Modell aufzunehmen (siehe Abbildung 33, Seite 49, Kapitel 6.2) und eine zeitlich veränderliche Reduktion des Wärmeübergangs zu simulieren, beziehungsweise aus einem Temperaturverlauf die Belagsbildung zu berechnen.

#### Fazit:

Es wurde gezeigt, dass die Annahme eines über die Zeit konstanten Wärmeübergangs für eine Näherung des Temperaturverlaufs und damit exakten Simulation des Umsatz-Zeit-Verlaufs einer Reaktion ausreicht. Der Wärmeübergang verringert sich mit fortlaufender Reaktion. Durch Einbeziehung der Viskosität des Reaktionsmediums konnte der Temperaturverlauf exakter simuliert werden. Die Viskosität des Mediums war über das Drehmoment am Rührer online zugänglich. Im vorliegenden Fall war der Wärmeübergang  $a$  proportional zur  $1 / M$ , wobei  $M$  das Drehmoment an Rührer ist. Damit konnten ausgehend von experimentellen Wärmeübergängen der Eduktmischungen ausgewählter Reaktionen exakt nachgestellt werden. Die Proportionalität sorgte für ein schnelles Absinken des Wärmeübergangs und zeigte, dass die Annahme eines konstanten Wärmeübergangs nur für den Anfang der Reaktion (bis etwa 5 Minuten) fehlerhaft ist. Für Gleichungen zur Simulation komplizierterer Wärmeübergänge müssen mehr Parameter einbezogen werden, um einen breiteren Bereich an Reaktionen simulieren zu können.

Die Simulationen von Temperaturverläufen mit verschlechtertem Wärmeübergang zeigten einen deutlich größeren Temperaturhub, der die Produkteigenschaften oder die Ausbeute verringern kann. Der Wärmeübergang kann sowohl durch Belagsbildung, als auch durch ein anderes Reaktormaterial verursacht werden. Bei Teflon als Reaktormaterial tritt zwar nur sehr wenig Belag auf, jedoch ist die Wärmeleitfähigkeit von Teflon viel kleiner ( $0,24 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ), als die von Edelstahl ( $1.4301: 15 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ). Die Simulation der Temperaturverläufe mit der in dieser Arbeit gezeigten Methode ermöglicht den Vergleich beider Fälle.

## 9 Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Demonstration einer Methodik zur Untersuchung der Belagsbildung. Der Fokus lag auf den Vorteilen und Problemen durch die Verwendung der statistischen Versuchsplanung, auf der multivariaten Datenanalyse und der Simulation der Polymerisation von *N*-Vinylpyrrolidon (NVP) in Predici. Darüber hinaus gibt es weitere Methoden zur Untersuchung der Belagsbildung, die in der vorliegenden Arbeit nicht behandelt wurden.

Ein Ansatz ist die Anwendung von CFD-Rechnungen (computational fluid dynamics) zur Untersuchung der Strömungsbedingungen an Prüfkörpern, die zum Beispiel Koch [131] bei der Untersuchung der inversen Emulsionspolymerisation von NVP einsetzte. Ein weiterer Ansatz ist die Erweiterung der Methode, den Wärmeverlauf einer Reaktion zu berechnen, um die Auswirkung der Belagsbildung auf die thermische Reaktionsführung zu untersuchen. Methoden zur Quantifizierung von Belagsbildung mithilfe des Wärmedurchgangs sind bereits literaturbekannt. In dieser Arbeit wurde die Belagsbildung nach Beendigung der Reaktion betrachtet. Methoden zur Untersuchung der Belagsbildung während der Reaktion bei unvollständigem Umsatz können zu einem besseren Verständnis der Belagsbildung beitragen.

In dieser Arbeit wurde der Einfluss der mit Belag bedeckten Fläche auf die Belagsbildung auf Prüfkörpern beschrieben. Die Methode der Bestimmung der Größe der mit Belag bedeckten Fläche auf Prüfkörpern durch Fotografie ist nicht bei allen Materialien zufriedenstellend anwendbar. So ist die Methode bei glänzenden oder durchsichtigen Materialien ungenügend. Es sollten daher weitere Methoden zur Bestimmung der Flächenausdehnung oder Schichtdicke von Belägen erarbeitet werden.



Außerdem wurde der Einfluss der Oberflächenenergie von Prüfkörpern auf die Belagsbildung nachgewiesen. Die vorliegende Arbeit konzentrierte sich auf gängige, meist metallische Materialien als Prüfkörper, die ähnliche Oberflächenenergien hatten. Weitere Arbeiten sollten, zum Beispiel durch Beschichtungen, einen breiteren Bereich von hydrophilen und hydrophoben Oberflächen abdecken und dabei auch die Belagsbildung von hydrophoben Polymeren untersuchen.


## 10 Sicherheit und Entsorgung



*N*-Vinylpyrrolidon, und *N*-Vinylpyrrolidon-haltige Mischungen wurden nach Möglichkeit vollständig zum Polymer umgesetzt und in den Behälter für halogenfreie organische Lösungen entsorgt. Labormaterial, das mit *N*-Vinylpyrrolidon kontaminiert war, wurde im Abzug ausgedampft und dann entsorgt.

Halogenhaltige Lösungen wurden in den Behälter für halogenhaltige Lösungen entsorgt. Halogenfreie organische Lösemittel wurden in den Behälter für halogenfreie organische Lösemittel entsorgt. Kontaminiertes Labormaterial und kontaminiertes Laborglas wurden in die Behälter für kontaminiertes Labormaterial beziehungsweise Laborglas entsorgt. Der Chemikaliengehalt betrug weniger als 3 %.

Tabelle 27: Abkürzung, Name, CAS-Nummer, Gefahrensymbole und H- und P-Sätze nach GHS-Einstufung. [154], [155], [156], [157]

Substanz	H- und P-Sätze
Acetonitril CAS: 75-05-8 $C_2H_3N$ 41,05 g/mol 	H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. H302 + H312 + H332: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen H319: Verursacht schwere Augenreizung.  P210-280-305+P351+P338
Ammoniumhydrogen- carbonat CAS: 1066-33-7 $NH_4HCO_3$ 79,06 g/mol 	H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken  P-Sätze: Keine
D <sub>2</sub> O Deuteriumoxid CAS: 7789-20-0 D <sub>2</sub> O            20,0 g/mol -	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. Dieser Stoff ist gemäß Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.

Substanz	H- und P-Sätze
<p>Ethanol CAS: 64-17-5 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 46,07 g/mol</p> 	<p>H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. P: 210-240-403+233</p>
<p>MEHQ 4-Methoxyphenol CAS: 150-76-5 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> 124,14 g/mol</p> 	<p>H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. H317: Kann allergische Hautreaktionen verursachen. H319: Verursacht schwere Augenreizung. H361d: Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen. H412: Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung P: 201-273-280-308+313-333+313-337+313</p>
<p>Natriumnitrit CAS: 7632-00-0 NaNO<sub>2</sub> 69,00 g/mol</p> 	<p>H272: Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel. H301: Giftig bei Verschlucken. H319: Verursacht schwere Augenreizung. H400: Sehr giftig für Wasserorganismen. Vorsichtsmaßnahmen P: 220-273-301+310-305+351-338</p>
<p>NVP 1-Vinyl-2-pyrrolidon CAS: 88-12-0 C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO 111,14 g/mol</p> 	<p>H302 + H312 + H332: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen H318: Verursacht schwere Augenschäden. H335: Kann die Atemwege reizen. H351: Kann vermutlich Krebs erzeugen. H373: Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition. Vorsichtsmaßnahmen. P: 261-280-305+351+338:</p>
<p>PVP Polyvinylpyrrolidon CAS: 9003-39-8</p>	<p>Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. Dieser Stoff ist gemäß Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.</p>

Substanz	H- und P-Sätze
<p>VA-044 CAS: 27776-21-2 <math>C_{12}H_{22}N_6 \cdot 2 HCl</math> 323,33 g/mol</p> 	<p>H317: Kann allergische Hautreaktionen verursachen.</p> <p>P: 280-302 + P352-333 + 313</p>
<p>V-50 CAS: 2997-92-4 <math>C_8H_{18}N_6 \cdot 2 HCl</math> 271,19 g/mol</p> 	<p>H242: Erwärmung kann Brand verursachen. H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. H317: Kann allergische Hautreaktionen verursachen. Vorsichtsmaßnahmen.</p> <p>P: 280</p>

## 11 Literatur

- [1] S. S. Ramachandra; S. Wiehe; M. M. Hyland; X. D. Chen; B. Bansal: A preliminary studie of the effect of surface coating on the initial deposition mechanisms of dairy fouling. *Heat Exchanger Fouling and Cleaning - Challenges and Opportunities*, June 5 - 10, 2005.
- [2] M. Lejars; A. Margaille; C. Bressy: Fouling Release Coatings : A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings. *Chem. Rev.*, 112, 4347–4390, 2012.
- [3] J. Urrutia; J. M. Asua: Fouling in Emulsion Polymerization Reactors: Particulate Fouling: Latex Effect. *Polymer Reaction Engineering 2013*, Hamburg, Germany, 2013.
- [4] M. Madani: Dissertation. Universität Hamburg, noch nicht veröffentlicht.
- [5] W. Kessler: Multivariate Datenanalyse. 1. Auflage, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2007.
- [6] K. Danzer; H. Hobert; C. Fischbacher; K.-U. Jagemann: Chemometrik - Grundlagen und Anwendung. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2001.
- [7] R. R. de Oliveira; L. S. das Neves; K. M. G. de Lima: Experimental Design, Near-Infrared Spectroscopy, and Multivariate Calibration: An Advanced Project in a Chemometrics Course. *J. Chem. Educ.*, 89, 1566–1571, 2012.
- [8] K. Siebertz; D. Van Bebber; T. Hochkirchen: Statistische Versuchsplanung. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.
- [9] W. Kleppmann: Versuchsplanung: Produkte und Prozesse optimieren. 8. Auflage, München: Carl Hanser Verlag, 2013.
- [10] M. Pahl; W. Gleißle; H.-M. Laun: Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere., 4. Auflage, VDI-Verlag GmbH Düsseldorf, 1995.
- [11] D. Doraiswamy: The Origins of Rheology : A Short Historical Excursion. DuPont iTechnologies, Wilmington, DE, 1998.
- [12] T. G. Mezger: Das Rheologie Handbuch., 2. Auflage, Hannover: Vincentz Network, 2006.
- [13] J. Málek: Some frequently used models for non-Newtonian fluids. Mathematical Institute Charles University, 2011. <http://www.karlin.mff.cuni.cz/~malek/new/images/Lecture4.pdf> letzter Zugriff: 05.01.2016.
- [14] L. C. F. Andrade; J. a. Petronílio; C. E. D. a. Maneschy; D. O. D. a. Cruz: The carreau-yasuda fluids: a skin friction equation for turbulent flow in pipes and kolmogorov dissipative scales. *J. Brazilian Soc. Mech. Sci. Eng.*, 29, 162–167, 2007.
- [15] J. C. Berg: An Introduction to Interfaces & Colloids The Bridge to Nanoscience. Singapore: World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 2010.
- [16] T. Young: An Essay on the Cohesion of Fluids. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 95, 65–87, 1805.
- [17] A. Marmur: Super-hydrophobicity fundamentals : implications to biofouling prevention. *Biofouling*, 22, 37–41, 2006.
- [18] P. Roach, N. J. Shirtcliffe, and M. I. Newton: Progress in superhydrophobic surface development. *Soft Matter*, 4, 2008.
- [19] A.KRÜSS Optronic: Tropfenkonturanalyse. <http://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/glossar/tropfenkonturanalyse/> letzter Zugriff: 20.03.2016.
- [20] A.KRÜSS Optronic: Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK). <http://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/glossar/methode-nach-owens-wendt-rabel-und-kaelble-owrk/> letzter Zugriff: 21.03.2016.
- [21] A.KRÜSS Optronic: Plattenmethode nach Wilhelmy. <http://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/glossar/plattenmethode-nach-wilhelmy/> letzter Zugriff: 20.03.2016.
- [22] DataPhysics Instruments: Pendant Drop Methode - Optische Bestimmung der Ober-/Grenzflächenspannung. <http://www.dataphysics.de/startseite/wissen/grenzflaechen-verstehen/pendant-drop-methode/> letzter Zugriff: 20.03.2016.

- [23] A.KRÜSS Optronic: Pendant drop. <https://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/glossar/pendant-drop/> letzter Zugriff: 20.03.2016.
- [24] A. Kopczyńska; G. W. Ehrenstein: Sonderdrucke Oberflächenspannung von Kunststoffen Messmethoden am LKT. <http://www.lkt.uni-erlangen.de/publikationen/online-aufsaezte/oberflaechenspannung.pdf> letzter Zugriff: 20.03.2016.
- [25] A. F. Santos; F. M. Silva, M. K. Lenzi; J. C. Pinto: Monitoring and Control of Polymerization Reactors Using NIR Spectroscopy. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 44, 1–61, 2005.
- [26] M. Kroupa; M. Vonka; J. Kosek: Modeling the Mechanism of Coagulum Formation in Dispersions. *Langmuir*, 30, 2693–2702, 2014.
- [27] M. Kroupa; M. Vonka; M. Soos; J. Kosek: Size and Structure of Clusters Formed by Shear Induced Coagulation: Modeling by Discrete Element Method. *Langmuir*, 31, 7727–7737, 2015.
- [28] N. Gottschalk; J. C. Kuschnerow; H. Föste; W. Augustin; S. Scholl: Experimentelle Untersuchung zur Foulingneigung einer Polymerdispersion auf modifizierten Oberflächen. *Chem. Ing. Tech.*, 87, 1–10, 2015.
- [29] E. M. V. Hoek; S. Bhattacharjee; M. Elimelech: Effect of Membrane Surface Roughness on Colloid - Membrane DLVO Interactions. *Langmuir*, 19, 4836–4847, 2003.
- [30] E. Celia; T. Darmanin; E. Taffin de Givenchy; S. Amigoni; F. Guittard: Recent advances in designing superhydrophobic surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 402, 1–18, 2013.
- [31] T. Weber; M. Bechthold; T. Winkler; J. Dauselt; A. Terfort: Direct grafting of anti-fouling polyglycerol layers to steel and other technically relevant materials. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, 111, 360–366, 2013.
- [32] O. Santos; T. Nylander; R. Rosmaninho; G. Rizzo; S. Yiantsios; N. Andritsos; A. Karabelas; L. Melo; L. Boulang; M. Hans; C. Gabet; A. Braem; C. Trägard; M. Paulsson: Modified stainless steel surfaces targeted to reduce fouling - surface characterization. *J. Food Eng.*, 64, 63–79, 2004.
- [33] A. Al-amoudi; R. W. Lovitt: Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency. *J. Memb. Sci.*, 303, 4–28, 2007.
- [34] C. C. J. Mendret; C. Guigui; P. Schmitz; P. Duru: An Optical Method for In Situ Characterization of Fouling During Filtration. *AIChE J.*, 53, 2265–2274, 2007.
- [35] W. S. Ang; A. Tiraferri; K. L. Chen; M. Elimelech: Fouling and cleaning of RO membranes fouled by mixtures of organic foulants simulating wastewater effluent. *J. Memb. Sci.*, 376, 196–206, 2011.
- [36] P. D. R. Y. Ning: Chemistry in the Operation and Maintenance of Reverse Osmosis Systems. *InTech*, 1–12, 2012.
- [37] M. Ulbricht; W. Ansorge; I. Danielzik; M. König; O. Schuster: Fouling in microfiltration of wine: The influence of the membrane polymer on adsorption of polyphenols and polysaccharides. *Sep. Purif. Technol.*, 68, 335–342, 2009.
- [38] M. Bohnet: Fouling of heat transfer surfaces. *Chem. Eng. Technol.*, 10, 113–125, 1987.
- [39] M. M. Awad: Fouling of Heat Transfer Surfaces. [http://cdn.intechopen.com/pdfs/13202/InTech-Fouling\\_of\\_heat\\_transfer\\_surfaces.pdf](http://cdn.intechopen.com/pdfs/13202/InTech-Fouling_of_heat_transfer_surfaces.pdf) letzter Zugriff: 19.10.2016.
- [40] F. Fahiminia: Initial Fouling Rate and Delay Time Studies of Aqueous Calcium Sulphate Scaling under Sensible Heating Conditions. The University of British Columbia, 2007.
- [41] D. W. Jennings; A. Shaikh: Heat-exchanger deposition in an inverted steam-assisted gravity drainage operation. Part I. Inorganic and organic analyses of deposit samples. *Energy and Fuels*, 21, 176–184, 2007.
- [42] Autorenkollektiv: Verbesserung des Fouling- und Reinigungsverhaltens wärmeübertragender Flächen durch optimierte Oberflächenbeschichtungen (Fortsetzungsantrag). Technische Universität Braunschweig, Fraunhofer Gesellschaft, 2009.
- [43] K. (Manoonpong) Sombatsompop: Membrane Fouling Studies in Suspended and Attached Growth Membrane Bioreactor Systems. Asian Institute of Technology, 2007.
- [44] T. Kallio: Interfacial interactions and fouling in paper machines. Helsinki University of technology, 2007.

- [45] F. Nordmann: Aspects on Chemistry in French Nuclear Power Plants. *14th International Conference on the Properties of Water and Steam in Kyoto*, 2004.
- [46] Z. Huang; H. S. Lee; M. Senra; H. S. Fogler: A Fundamental Model of Wax Deposition in Subsea Oil Pipelines. *AIChE J.*, 57, 2955–2964, 2011.
- [47] N. F. Camahan; L. Quinterot; D. M. Pfund; J. L. Fulton; R. D. Smith; M. Cape; K. Leontaritis: A Small Angle X-ray Scattering Study of the Effect of Pressure on the Aggregation of Asphaltene Fractions in Petroleum Fluids under Near-Critical Solvent Conditions. *Langmuir*, 373, 2035–2044, 1993.
- [48] T. F. Headen; E. S. Boek; N. T. Skipper: Evidence for Asphaltene Nanoaggregation in Toluene and Heptane from Molecular Dynamics Simulations. *Energy & Fuels*, 23, 1220–1229, 2009.
- [49] K. Choo: Understanding Membrane Fouling in Terms of Surface Free Energy Changes. *J. Colloid Interface Sci.*, 226, 367–370, 2000.
- [50] M. C. Georgiadis; G. E. Rotstein; S. Macchietto: Modeling and simulation of shell and tube heat exchangers under milk fouling. *AIChE J.*, 44, 959–971, 1998.
- [51] T. Kallio; J. Kekkonen: Fouling in the paper machine wet end. *Tappi J.*, 4, 20–24, 2005.
- [52] M. Yang; A. Young; A. Niyetkalyev; B. Crittenden: Modelling the fouling induction period. *Proc. Int. Conf. Heat Exch. Fouling Clean. VIII*, 69–75, 2009.
- [53] E. M. Ishiyama; W. R. Paterson; D. I. Wilson: Platform for techno-economic analysis of fouling mitigation options in refinery preheat trains. *Energy and Fuels*, 23, 1323–1337, 2009.
- [54] P. Bacchin; P. Aimar; V. Sanchez: Model for colloidal fouling of membranes. *AIChE J.*, 41, 368–376, 1995.
- [55] M. Karaman: Effects of dissolved gas on emulsions, emulsion polymerization, and surfactant aggregation. *J. Phys. Chem.*, 100, 15503–15507, 1996.
- [56] A. Jönsson; B. Jönsson: Colloidal Fouling during Ultrafiltration. *Sep. Sci. Technol.*, 31, 2611–2620, 1996.
- [57] M. C. Wilbert: Enhancement of Membrane Fouling Resistance Through Surface Modification. *Water Treatment Technology Program Report No. 22*, 1997.
- [58] P. Baccin; P. Aimar: Critical fouling conditions induced by colloidal surface interaction: from causes to consequences. *Desalination*, 175, 21–27, 2005.
- [59] H. Chang; B. Liu; W. Luo; G. Li: Fouling mechanisms in the early stage of an enhanced coagulation-ultrafiltration process. *Front. Environ. Sci. Eng.*, 9, 73–83, 2015.
- [60] L. Duc; P. Jane; C. Espendiller: Mechanisms underlying the effects of membrane fouling on the nanofiltration of trace organic contaminants. *Desalination*, 250, 682–687, 2010.
- [61] M. Vendel; A. C. Rasmuson: Mechanisms of Initiation of Incrustation. *AIChE J.*, 43, 1300–1308, 1997.
- [62] M. Jamialahmadi; H. Müller-Steinhagen: Crystallization fouling. Desware, 1999.
- [63] G. Lefèvre; L. S. Živkovi; A. Jaubertie: Deposition of hematite particles on alumina seal faceplates of nuclear reactor coolant pumps - laboratory experiments and industrial feedback. *Hem. Ind.*, 66, 291–299, 2012.
- [64] T. Gu; F. Albert; W. Augustin; W. R. Paterson; S. Scholl; I. Sheikh; K. Wang; D. I. Wilson: Fluid dynamic gauging applied to annular test apparatuses. *Proc. Int. Conf. Heat Exch. Fouling Clean. VIII*, 468–475, 2009.
- [65] D. J. Hughes; Z. Cui; R. W. Field; U. K. Tirlapur: In Situ Three-Dimensional Characterization of Membrane Fouling by Protein Suspensions Using Multiphoton Microscopy. *Langmuir*, 22, 6266–6272, 2006.
- [66] C. David; F. Pignon; T. Narayanan; M. Sztucki; G. Gesan-Guiziu; A. Magnin: Spatial and Temporal in Situ Evolution of the Concentration Profile during Casein Micelle Ultrafiltration Probed by Small-Angle X-ray Scattering. *Langmuir*, 121, 4523–4529, 2008.
- [67] T. J. Su; J. R. Lu; R. K. Thomas; R. K. Heenan: Application of Small Angle Neutron Scattering to the in Situ Study of Protein Fouling on Ceramic Membranes. *Langmuir*, 14, 5517–5520, 1998.



- [68] R. N. Gurrām; T. J. Menkhaus: Analysis and Characterization of Heat Transfer Fouling during Evaporation of a Lignocellulosic Biomass Process Stream. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 11111–11121, 2013.
- [69] J. C. Kuschnerow; S. Dorn; W. Augustin; S. Scholl: Investigations of polymer fouling on heated and cooled surfaces. *Heat Exchanger Fouling and Cleaning 2013*, 150–157, 2013.
- [70] M. Yang; A. Young; B. D. Crittenden: Use of CFD to correlate crude oil fouling against surface temperature and surface shear stress in a stirred fouling apparatus. *Int. Conf. Heat Exch. Fouling Clean. (VIII)*, 2009, 272–280, 2009.
- [71] A. Young; S. Venditti; C. Berrueco; M. Yang; A. Waters; H. Davies; S. Hill; M. Millan; B. Crittenden: Characterization of crude oils and their fouling deposits using a batch stirred cell system. *Proc. Int. Conf. Heat Exch. Fouling Clean. VIII*, 2009, 17–26, 2009.
- [72] B. D. Crittenden; S. T. Kolaczowski; T. Takemoto; D. Z. Phillips: Crude Oil Fouling in a Pilot-Scale. *Heat Transf. Eng.*, 30, 37–41, 2009.
- [73] M. J. Fernández-Torres; F. Ruiz-Beviá; J. Fernández-Sempere; M. López-Leiva: Visualization of the UF Polarized Layer by Holographic Interferometry. *AIChE J.*, 44, 1765–1776, 1998.
- [74] P. J. Molino; O. M. Hodson; J. F. Quinn; R. Wetherbee: The Quartz Crystal Microbalance: a New Tool for the Investigation of the Bioadhesion of Diatoms to Surfaces of Differing Surface Energies. *Langmuir*, 24, 6730–6737, 2008.
- [75] P. Schilardi; C. Diaz, C. Flores; F. Alvarez; M. Fernández; L. de Mele: Atomic force microscopy and optical microscopy: suitable tools for the study of the initial stages of biofilm formation. *Curr. Res. Technol. Educ. Top. Appl. Microbiol. Microb. Biotechnol.*, 1, 860–869, 2010.
- [76] P. Schön; E. Kutnyanszky; B. ten Donkelaar; M. G. Santonicola; T. Tecim; N. Aldred; A. S. Clare; J. J. G. Vancso: Probing biofouling resistant polymer brush surfaces by atomic force microscopy based force spectroscopy. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, 102, 923–930, 2013.
- [77] J. Linkhorst; T. Beckmann; D. Go; A. J. C. Kuehne; M. Wessling: Microfluidic colloid filtration. *Sci. Rep.*, 1–8, 2016.
- [78] E. M. Ishiyama; W. R. Paterson; D. I. Wilson: Exploration of Alternative Models for the Aging of Fouling Deposits. *AIChE J.*, 57, 3199–3209, 2011.
- [79] F. G. F. Qin; X. D. Chen; A. B. Russell: Heat Transfer at the Subcooled-Scraped Surface with / without Phase Change. *AIChE J.*, 49, 1947–1955, 2003.
- [80] F. S. Liporace; S. G. De Oliveira: Real Time Fouling Diagnosis and Heat Exchanger Performance. *Heat Exchanger Fouling and Cleaning*, RP2, 267–277, 2005.
- [81] J. C. Chen; Q. Li; M. Elimelech: In situ monitoring techniques for concentration polarization and fouling phenomena in membrane filtration. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 107, 83–108, 2004.
- [82] A. Antony; J. H. Low; S. Gray; A. E. Childress; P. Le-Clech; G. Leslie: Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review. *J. Memb. Sci.*, 383, 1–16, 2011.
- [83] H. G. L. Coster; T. C. Chilcott: HiRes-EIS for Characterization of Membranes & Membrane Fouling. *J. Memb. Sci.*, 1–6, 2009.
- [84] R. Z. Syunyaev; R. M. Balabin; I. S. Akhatov; J. O. Safieva: Adsorption of petroleum asphaltenes onto reservoir rock sands studied by near-infrared (NIR) spectroscopy. *Energy and Fuels*, 23, 1230–1236, 2009.
- [85] L. Mondamert; J. Labanowski; J. M. Berjeaud; S. Rapenne; J. P. Croué: Autopsy of RO desalination membrane: Part 2. Chemical characterisation of the foulant. *Desalination and Water Treatment*, 9, 73–81, 2009.
- [86] J. Schmitt; H.-C. Flemming: FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis. *Int. Biodeterior. Biodegradation*, 41, 1–11, 1998.
- [87] Y. Yan; H. Li; M. L. Myrick: Fluorescence Fingerprint of Waters: Excitation-Emission Matrix Spectroscopy as a Tracking Tool. *Spectrosc. Tech.*, 54, 1539–1542, 2000.
- [88] R. H. Peiris; H. Budman; C. Moresoli; R. L. Legge: Fluorescence-Based Fouling Prediction and Optimization of a Membrane Filtration Process for Drinking Water Treatment. *AIChE J.*, 58, 1475–1486, 2012.

- [89] H.-P. Berg: Corrosion mechanisms and their consequences for nuclear power plants with light water reactors. Vol. 2, Bundesamt für Strahlenschutz, 57–68, 2009.
- [90] A. E. Jaffer: Polymer Corrosion in boilers: Failure mechanisms, root causes, corrective actions and monitoring requirements. *Saudi Aramco J. Technol.*, 22–27, 2002.
- [91] Z. Guo; W. Liu; B. L. Su: Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional. *J. Colloid Interface Sci.*, 353, 335–355, 2011.
- [92] S. A. Mahadik; M. S. Kavale; S. K. Mukherjee; A. V. Rao: Transparent Superhydrophobic silica coatings on glass by sol–gel method. *Appl. Surf. Sci.*, 257, 333–339, 2010.
- [93] S. A. Mahadik; V. Parale, R. S. Vhatkara; D. B. Mahadik; M. S. Kavale; P. B. Wagh; S. Gupta; J. Gurav: Superhydrophobic silica coating by dip coating method. *Appl. Surf. Sci.*, 277, 67–72, 2013.
- [94] S. A. Mahadik; P. D. Fernando; N. D. Hegade; P. B. Wagh; S. C. Gupta: Durability and restoring of superhydrophobic properties in silica-based coatings. *J. Colloid Interface Sci.*, 405, 262–268, 2013.
- [95] Z. Zhang; T. Chao, S. Chen; S. Jiang: Superlow Fouling Sulfobetaine and Carboxybetaine Polymers on Glass Slides. *Langmuir*, 22, 10799–10804, 2006.
- [96] Z. Liu, B. Zhang; B. Yu, F. Pow; M. Yang; A. F. Tak Mak: Construction of nonbiofouling biofunctional glass surface by self-assembled monolayer and graft hydrophilic polymer. *Adv. Mater. Res.*, 47–50, 1343–1346, 2008.
- [97] B. D. Freeman; H. B. Park; B. D. McCloskey; D. J. Miller: Polymer Deposition and Modification of Membranes for Fouling Resistance. WO2011005258A1, 2011.
- [98] R. Ogaki; M. Foss: Long-Term Zero-Fouling Polymer Surfaces. WO2013143546A1, 2013.
- [99] J. Petersen: Verfahren zur verringern des aufbauens eines polymeren. DE2522473 A1, 1975.
- [100] C. Hellermark; J. Engström: Inner Walls of Microfluidic Devices. WO 2004/067444 A1, 2004.
- [101] J. M. Hochmann: Antifouling Deflector in Olefin Polymerization Reactors. US3737288A, 1971.
- [102] S. J. Fitzwater; D. M. McFadden: Continuous process for preparing polymers. EP 1136505 A1, 2001.
- [103] A. C. S. M. Carvalho; D. L. Chicoma; C. Sayer; R. Giudici: Development of a continuous emulsion copolymerization process in a tubular reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 10262–10273, 2010.
- [104] A. M. Nightingale; J. C. DeMello: Segmented Flow Reactors for Nanocrystal Synthesis. *Adv. Mater.*, 1–9, 2012.
- [105] T. E. Bockstahler; C. R. Hunt: Prevention of Polymer Fouling of Monomer processing Apparatus. US3705190A, 1969.
- [106] D. I. Horsup; T. S. Dunstan; C. J. H. Clint: A Break-through Corrosion Inhibitor Technology for Heavily Fouled Systems. *Corrosion*, 56–59, 2007.
- [107] S. William Guan: Corrosion Protection By Coatings for Water and Wastewater Pipelines. Water and Wastewater Program, West Virginia University, 1–28, 2001.
- [108] W. H. Joyce; G. H. Williams: Process for the reduction of fouling in polymerisation reactions in liquid phase. EP0773243A1, 1996.
- [109] D. H. Lister: Nuclear Reactor Materials and Chemistry. *Thermal Power Plants – Volume II*. EOLSS Publications, 2009.
- [110] D. Kim; H. Kang; S. Han; J. Lee: Dual Effective Organic/Inorganic Hybrid Star-Shaped Polymer Coatings on Ultra filtration Membrane for Bio- and Oil-Fouling Resistance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 5898–5906, 2012.
- [111] Y. R. Qiu; H. Zhong; Q. X. Zhang: Treatment of stable oil/water emulsion by novel felt-metal supported PVA composite hydrophilic membrane using cross flow ultrafiltration. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, 19, 773–777, 2009.
- [112] Wayne State University: Reflux Cleaning Reactors: An Alternative to High Pressure Water Blasting.
- [113] J. S. Nettleton; M. J. G. Davidson; H. L. Williams: Cleaning Emulsion Polymerization Equipment Fouled by Synthetic Rubber latex. *Ind. engineering Chem.*, 45, 1896–1898, 1953.
- [114] M. Beyer; B. Lohrengel; L. D. Nghiem: Membrane fouling and chemical cleaning in water recycling applications. *Desalination*, 250, 3, 977–981, 2010.

- [115] S. Ilyas; J. de Groot; K. Nijmeijer; W. M. de Vos: Multifunctional polyelectrolyte multilayers as nanofiltration membranes and as sacrificial layers for easy membrane cleaning. *J. Colloid Interface Sci.*, 446, 365–372, 2015.
- [116] R. Oertel; K.-P. Thomas; U. Fichtner; J. Stricker; D. Kormann; W. Zill; J. Richter: Verfahren zur kontinuierlichen Beseitigung polymerer Ausscheidungen in Polymerisationsreaktionen. DD149221A1, 1981.
- [117] W. Reppe; C. Schuster; A. Hartmann: Verfahren zur Herstellung von polymeren Vinylverbindungen. DE737663C, 1943.
- [118] B. V. Robinson; F. M. Sullivan; J. F. Borzelleca; S. L. Schwartz: PVP: Critical Review of the Kinetics and Toxicology of Polyvinylpyrrolidone (Povidone). 1. Auflage, Chelsea, Michigan: Lewis Publishers, 1990.
- [119] S. L. Ng; G. K. Such; A. P. R. Johnston; G. Antequera-García; F. Caruso: Controlled release of DNA from poly(vinylpyrrolidone) capsules using cleavable linkers. *Biomaterials*, 32, 6277–6284, 2011.
- [120] N. Bailly; M. Thomas; B. Klumperman: Poly(N-vinylpyrrolidone)-block-poly(vinyl acetate) as a drug delivery vehicle for hydrophobic drugs. *Biomacromolecules*, 13, 4109–17, 2012.
- [121] N. M. Najib; M. a. El-Hinnawi; M. S. Suleiman: Physicochemical characterization of ibuprofen-polyvinylpyrrolidone dispersions. *Int. J. Pharm.*, 45, 139–144, 1988.
- [122] I. Blank; I. K. Ono: Zusammensetzung zur transdermalen Abgabe von Nikotin zum Einstellen des Rauchens. DE60201134T2, 2005.
- [123] J. Jona; J. Audett; N. Singh: Transdermal patch and method for administering 17-Deacetyl norgestimate alone or in combination with estrogen. WO9640355A1, 1995.
- [124] M. Schubert: Untersuchungen zum Einsatz von PVI / PVP bei Bier und Wein. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2011.
- [125] J. M. Cohen: Poly N-Vinyl pyrrolidone. US20080113071 A1, 2006.
- [126] A. Kürzinger: Wirkungsweise von Waschmittel und Fleckentferner. *Forum Waschen*, 2013.
- [127] C. R. Kinnane; G. K. Such; G. Antequera-García; Y. Yan, S. J. Dodds; L. M. Liz-Marzan; F. Caruso: Low-fouling poly(N-vinyl pyrrolidone) capsules with engineered degradable properties. *Biomacromolecules*, 10, 2839–2846, 2009.
- [128] Ausschuss für Gefahrstoffe: Begründung zu N-Vinylpyrrolidon in TRGS 900. AGS-Geschäftsführung, 1–6, 2011.
- [129] A. C. Chen; F. A. Nagy: Deodorization of N-vinyl monomers. US4415468, 1981.
- [130] European Chemicals Bureau: European Union Risk Assessment Report 1-vinyl-2-pyrrolidone Vol. 39. 2003.
- [131] J. Koch: Untersuchungen der Belagsbildung bei der inversen Suspensionspolymerisation von N-Vinylpyrrolidon. Universität Hamburg, 2013.
- [132] K. Kunowa: Inverse Suspensionspolymerisation wasserlöslicher Polymere mittels segmentierter Mikrofluidik. Universität Hamburg, 2013.
- [133] BASF Aktiengesellschaft: Luvitec Luvicross PVP and more. 1–20, 2007.
- [134] M. Katsikogianni; Y. F. Missirlis: Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterials and techniques used in estimating bacteria-material interactions. *Eur. Cells Mater.*, 8, 37–57, 2004.
- [135] S. Yap; J. Dranoff; C. B. Panchal: Fouling formation of an olefin in the presence of oxygen thiophenol. Argonne, IL, USA, 1997.
- [136] Autorenkollektiv: Handbuch der Rührtechnik. Schopfheim: EKATO Rühr- und Mischtechnik GmbH, 1990.
- [137] D. Boltzen; T. Michael: Experimental Study on the Surface Tension, Density, and Viscosity of Aqueous Poly(vinylpyrrolidone) Solutions. *J. Chem. Eng. Data*, 56, 582–588, 2011.
- [138] J. Aguila-Hernandez; A. Trejo; B. E. García-Flores, Volumetric and Surface Tension Behavior of Aqueous Solutions of Polyvinylpyrrolidone in the Range (288 to 303) K. *J. Chem. Eng. Data*, 56, 2371–2378, 2011.

- [139] G. Oster; E. H. Immergut: Ultraviolet and Infrared Spectral Studies of Polyvinylpyrrolidone. *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1393–1396, 1954.
- [140] M. Wulkow: Computer Aided Modeling of Polymer Reaction Engineering-The Status of Prediction-Simulation. *Macromol. React. Eng.*, 2, 461–494, 2008.
- [141] X. E. E. Reynhout; J. Meuldijk; B. a. H. Drinkenburg; P. D. Iedema; M. Wulkow: A Novel Method to Model Emulsion Polymerization Kinetics: The Explicit Radical-Particle Size Distribution Approach. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 44, 707–740, 2005.
- [142] M. Wulkow; J. R. Richards: Evaluation of the Chain Length Distribution in Free-Radical Emulsion Polymerization - The Compartmentalization Problem. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 7275–7295, 2014.
- [143] S. Santanakrishnan; L. Tang; R. A. Hutchinson; M. Stach; J. Schrooten; P. Hesse; M. Buback: Kinetics and Modeling of Batch and Semibatch Aqueous-Phase NVP Free-Radical Polymerization. *Macromol. React. Eng.*, 4, 499–509, 2010.
- [144] S. S. Krishnan: Kinetic Modeling of Homo- and Co- Polymerization of Water-Soluble N-vinyl Monomers. Queen's University Kingston Ontario Canada, 2011.
- [145] M. Stach; I. Laci; M. Buback; P. Hesse; R. A. Hutchinson; L. Tang: Propagation Rate Coefficient for Radical Polymerization of N -Vinyl Pyrrolidone in Aqueous Solution Obtained by PLP – SEC. *Macromolecules*, 41, 5174–5185, 2008.
- [146] J. Schrooten; M. Buback; P. Hesse; R. a. Hutchinson; I. Laci: Termination kinetics of 1-vinylpyrrolidin-2-one radical polymerization in aqueous solution. *Macromol. Chem. Phys.*, 212, 1400–1409, 2011.
- [147] Wako Chemicals: V-50. [http://www.wako-chem.co.jp/kaseihin\\_en/waterazo/V-50.htm](http://www.wako-chem.co.jp/kaseihin_en/waterazo/V-50.htm) letzter Zugriff: 10.08.2016.
- [148] Wako Chemicals: VA-044. [http://www.wako-chem.co.jp/kaseihin\\_en/waterazo/VA-044.htm](http://www.wako-chem.co.jp/kaseihin_en/waterazo/VA-044.htm) letzter Zugriff: 10.08.2016.
- [149] T. G. Kulagina; B. V. Lebedev: Heat capacity and thermodynamic functions of N-vinylpyrrolidone at 0-330 K. *Zhurnal Fiz. Khimii*, 71, 804–808, 1997.
- [150] T. G. Kulagina; B. V. Lebedev: Thermodynamic properties of poly(N-vinylpyrrolidone) in the range 0-450 K. *Zhurnal Fiz. Khimii*, 73, 800–805, 1999.
- [151] X. Xie; D. Li, T.-H. Tsai; J. Liu; P. V. Braun; D. G. Cahill: Thermal Conductivity, Heat Capacity, and Elastic Constants of Water-Soluble Polymers and Polymer Blends. *Macromolecules*, 49, 972–978, 2016.
- [152] H. H. G. Jellinek; S. Y. Fok: Freezing of aqueous Polyvinylpyrrolidone Solutions. *Kolloid-Zeitschrift Zeitschrift für Polym.*, 220, 122–133, 1967.
- [153] A. Z. Dakrouy; M. B. S. Osman; A. W. A. El-Sharkawy: Thermal Properties of Aqueous Solutions of Polyvinylpyrrolidone in the Temperature Range 20-80°C. *Int. J. Thermophys.*, 11, 517–523, 1990.
- [154] Sigma-Aldrich Co. LLC: <https://www.sigmaaldrich.com/germany.html> letzter Zugriff: 20.07.2015.
- [155] Merck KGaA: <http://www.merckmillipore.com/DE/de> letzter Zugriff: 20.07.2015.
- [156] e-reagent: <http://www.e-reagent.com/uh/Shs.do?now=1437380966876> Revision: 26-Feb-2015, Version 2 letzter Zugriff: 20.07.2015.
- [157] eurisotop.com: Sicherheitsdatenblatt Version 1.1. [http://www.eurisotop.com/nmr\\_solvents/list\\_solvents](http://www.eurisotop.com/nmr_solvents/list_solvents) Überarbeitet am 17.08.2011 letzter Zugriff: 20.07.2015.
- [158] Mettler Toledo: Gain Insights Into Your Chemistry with ReactIR™ In Situ Reaction Analysis. [http://www.mt.com/dam/mt\\_ext\\_files/Editorial/Generic/2/ReactIR\\_Applications\\_Brochure\\_Editorial-Generic\\_1125514631282\\_files/reactir\\_applicationsbrochureweb.pdf](http://www.mt.com/dam/mt_ext_files/Editorial/Generic/2/ReactIR_Applications_Brochure_Editorial-Generic_1125514631282_files/reactir_applicationsbrochureweb.pdf) letzter Zugriff: 19.10.2016.
- [159] Mettler Toledo: In Situ FTIR Spectroscopy. [http://us.mt.com/us/en/home/products/L1\\_AutochemProducts/ReactIR/ReactIR-45m-Reaction-Characterization.html](http://us.mt.com/us/en/home/products/L1_AutochemProducts/ReactIR/ReactIR-45m-Reaction-Characterization.html) letzter Zugriff: 14.01.2015.
- [160] Polytec: i-Spec™ Series. [http://www.polytec.com/fileadmin/user\\_uploads/Products/Spektrometer/Documents/PH\\_BWTEK\\_i-Spec.pdf](http://www.polytec.com/fileadmin/user_uploads/Products/Spektrometer/Documents/PH_BWTEK_i-Spec.pdf) letzter Zugriff: 15.01.2015.
- [161] M. Toledo: O2-Sonde und Transmitter. 2009.

## 12 Anhang

### 12.1 Verwendete Geräte und Software

<b>IR-Spektroskopie</b>		<b>Mettler Toledo ReactIR 45m</b>	
Lichtwellenleiter		1,5 m AgX;	
Sonden [158], [159]		SiComp™:	2900 cm <sup>-1</sup> – 650 cm <sup>-1</sup> (Silizium), -40 bis 120 °C, 34 bar, pH 1 bis 10, 419,1 × 6,35 mm, ATR
		DiComp™:	1950 cm <sup>-1</sup> – 650 cm <sup>-1</sup> (Diamant), -40 bis 180 °C, 69 bar, pH 1 bis 14, 419,1 × 6,35 mm, ATR
Software		icIR 4.1.882	

<b>NIR-Spektroskopie</b>		<b>B&amp;W TEK i-Spec BWS005A-20</b>	
Lichtquelle [160]		Wolfram Lampe 20 Watt (400 – 2200 nm, Farbtemperatur 2900 K)	
Lichtwellenleiter		Quarz	
Sonden		Transflexion. Optische Weglänge ist variabel	
Software		BWSpec	

<b>Text- und Bildverarbeitung</b>	
Word 2010	Microsoft, Office Professional Plus 2010
ChemDraw Pro 11	PerkinElmer, <a href="http://www.cambridgesoft.com/">www.cambridgesoft.com/</a>
Paint.NET	<i>freeware</i> , <a href="http://www.getpaint.net/">www.getpaint.net/</a>
Inkscape	<i>freeware</i> , <a href="http://www.inkscape.org/de/">www.inkscape.org/de/</a>

<b>Gelpermeationschromatographie (GPC/SEC)</b>	
Pumpe	Dionex P580 Pump
Säulen	Shodex OHpak SB-802 HQ SB-802.5 HQ SB-804 HQ SB-805 HQ
Detektor	Shodex RI-71 Brechungsindexdetektor
Flüssige Phase	500 g Acetonitril; 2000 g H <sub>2</sub> O, 7,87 g HCO <sub>2</sub> NH <sub>4</sub>
Parameter	Flussrate: 0,5 mL/min Säulentemperatur: 50 °C Druckverlust: 88 bar (komplette Anlage)

<b>Sauerstoffsonde</b>	
AD-Wandler	Mettler Toledo M400, 2-Leiter (2-wire)
Sonde [161]	InPro®6850i    Optischer Sauerstoffsensordr Druck:            0,2 bis 6 bar Temperatur:    0 bis 80 °C        (Umgebung -5 bis 140 °C) Dichtung:       Silikon FDA und USP Class VI Membran:        Teflon / Silikon / Teflon (verstärkt mit Stahlnetz)

### **Rasterelektronenmikroskopie (REM); Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)**

Gerät	LEO Gemini 1525 (Carl Zeiss AG)
Detektoren	InLens (Draufsicht) SE2 (Seitenansicht)
Energien	REM: 5 kEV Beschleunigungsspannung EDX: 20 kEV

### **Oberflächenspannung/ -energie**

Gerät	Contact Angle System OCA (DataPhysics Instruments GmbH)
Auswertesoftware	SCA 20.2 V. 4.1.17
Gerät	Krüss Processor Tensiometer K100

## **12.2 Gemessene Belagsmengen und weitere Ergebnisse**

Tabelle 28: Belagsbildung bei Reaktionen im 20 und 35 mL Reaktor. m% = Massenanteil NVP im Reaktions-medium in Prozent. Molanteil Initiator: 0,1 % V-50.

Reaktion	Belag	Fouling	Durchschnitt
5 m% 20 mL Reaktor	0,15 g	3,56 mg/cm <sup>2</sup>	
10 m% 20 mL Reaktor	0,27 g	6,41 mg/cm <sup>2</sup>	
15 m% 20 mL Reaktor	0,98 g	23,28 mg/cm <sup>2</sup>	-
20 m% 20 mL Reaktor	1,37 g	32,54 mg/cm <sup>2</sup>	
5 m% 35 mL Reaktor	0,09 g	1,43 mg/cm <sup>2</sup>	
10 m% 35 mL Reaktor	0,33 g	5,23 mg/cm <sup>2</sup>	
15 m% 35 mL Reaktor	1,17 g	18,55 mg/cm <sup>2</sup>	-
20 m% 35 mL Reaktor	2,45 g	38,85 mg/cm <sup>2</sup>	

Reaktion	Belag	Fouling	Durchschnitt
10 m% 20 mL Reaktor	0,31 g	7,36 mg/cm <sup>2</sup>	
10 m% 20 mL Reaktor	0,31 g	7,36 mg/cm <sup>2</sup>	
10 m% 20 mL Reaktor	0,26 g	6,18 mg/cm <sup>2</sup>	6,83 ± 0,54 mg/cm <sup>2</sup>
10 m% 20 mL Reaktor	0,27 g	6,41 mg/cm <sup>2</sup>	
10 m% 35 mL Reaktor	0,22 g	3,49 mg/cm <sup>2</sup>	
10 m% 35 mL Reaktor	0,24 g	3,81 mg/cm <sup>2</sup>	
10 m% 35 mL Reaktor	0,22 g	3,49 mg/cm <sup>2</sup>	3,65 ± 0,16 mg/cm <sup>2</sup>
10 m% 35 mL Reaktor	0,24 g	3,81 mg/cm <sup>2</sup>	
15 m% 35 mL Reaktor	0,58 g	9,20 mg/cm <sup>2</sup>	
15 m% 35 mL Reaktor	0,58 g	9,20 mg/cm <sup>2</sup>	
15 m% 35 mL Reaktor	0,52 g	8,25 mg/cm <sup>2</sup>	8,84 ± 0,39 mg/cm <sup>2</sup>
15 m% 35 mL Reaktor	0,55 g	8,72 mg/cm <sup>2</sup>	

Tabelle 29: Versuchsübersicht des Reaktionsscreenings. Mol% = Molanteil Initiator bezogen auf Monomer. NVP-Gehalt in Massenanteilen.

Bedingung	NVP-Gehalt	Initiator	Nach 1 Stunde		Nach 2 Stunden		Umsatz GC [%] (2 h)
			M <sub>n</sub> [kg/mol]	M <sub>w</sub> [kg/mol]	M <sub>n</sub> [kg/mol]	M <sub>w</sub> [kg/mol]	
2 h, 60 °C	5 %	0,1 mol% V-50	439	1280	356	1220	>99
2 h, 60 °C	10 %	0,1 mol% V-50	438	1640	477	1630	98
2 h, 60 °C	15 %	0,1 mol% V-50	485	1870	484	2640	97
2 h, 60 °C	20 %	0,1 mol% V-50	613	2760	514	2320	98
2 h, 60 °C	5 %	0,2 mol% V-50	296	741	289	1030	>99
2 h, 60 °C	10 %	0,2 mol% V-50	405	1360	318	1440	>99
2 h, 60 °C	15 %	0,2 mol% V-50	415	1720	370	1750	>99
2 h, 60 °C	20 %	0,2 mol% V-50	410	1700	440	2120	>99
2 h, 60 °C	5 %	0,4 mol% V-50	237	810	190	817	99
2 h, 60 °C	10 %	0,4 mol% V-50	294	1120	263	1530	>99
2 h, 60 °C	15 %	0,4 mol% V-50	303	1330	344	1400	>99
2 h, 60 °C	20 %	0,4 mol% V-50	323	1550	316	1670	>99

Tabelle 30: Übersicht über die Momente der Molmassenverteilung unter den gezeigten Versuchsbedingungen. m% = Massenanteil in %; mol% = Molanteil in % bezogen auf Monomer.

15 % NVP, 70 °C, 2h	$M_n$ [kg/mol]	$M_w$ [kg/mol]	D [ $M_w/M_n$ ]
0,2 mol% VA-044	120	600	4,5
0,5 mol% VA-044	38	340	8,9
1,0 mol% VA-044	27	230	8,5
0,2 mol% V-50	200	1000	5,2
0,5 mol% V-50	110	630	5,9
1,0 mol% V-50	70	400	5,8

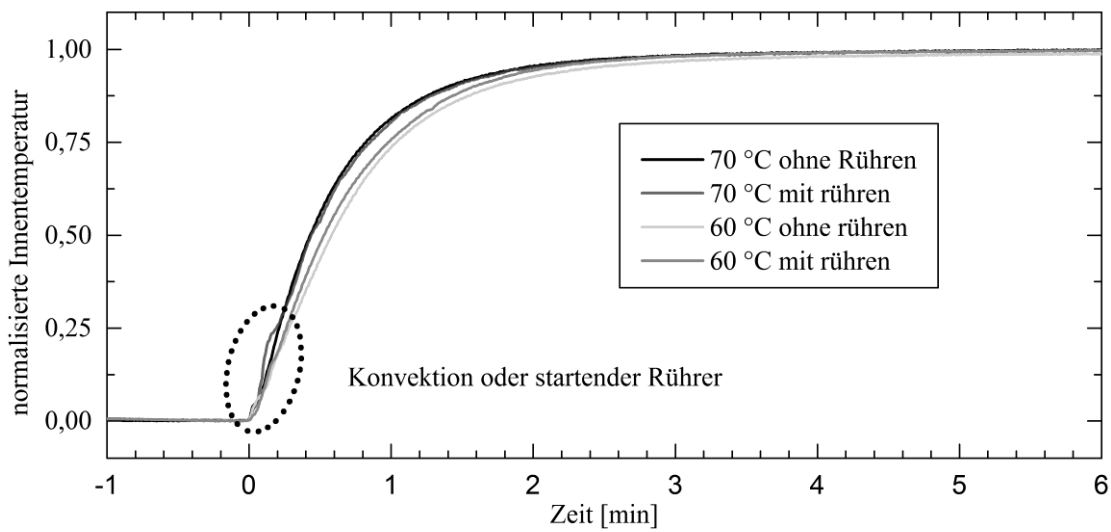


Abbildung 137: Verlauf der normierten Temperatur mit der Zeit. Artefakte zwischen 0 und 0,5 Minuten sind auf beginnende Konvektion oder startenden Rührer zurückzuführen.

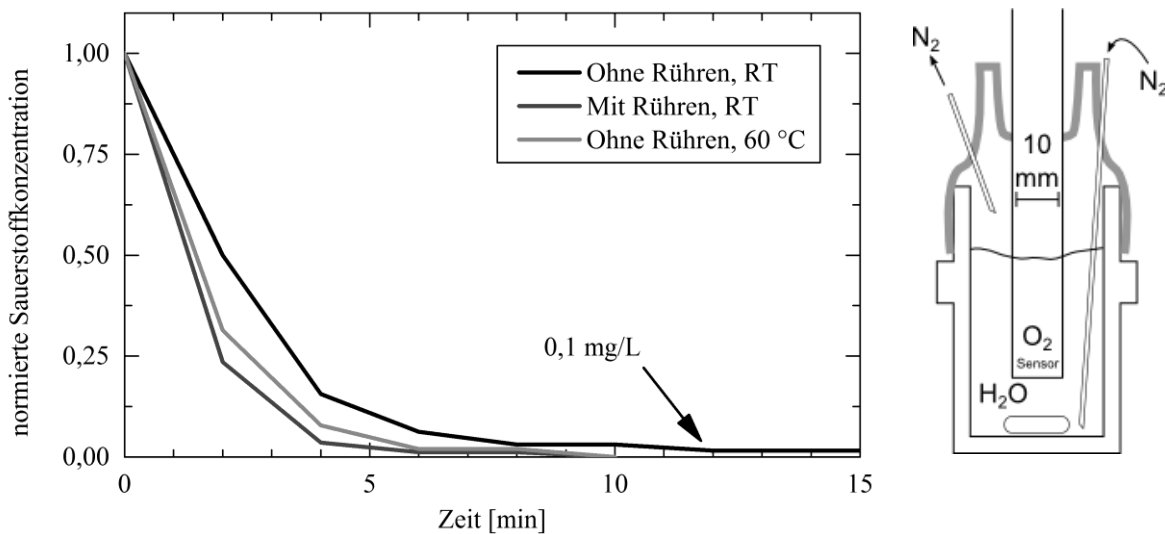


Abbildung 138: Links: Normierter Verlauf der Sauerstoffkonzentration unter verschiedenen Bedingungen. Detektionsgrenze ist 0,1 mg/L. Rechts: Verwendete Versuchsaufbau. Grau: Septum.



Tabelle 31: Gemessene Belagsmengen und Oberflächen sowie normierte Belagsbildung auf Prüfkörpern mit verschiedenen Modifikationen, jeweils in Doppelbestimmung. Die Modifikationen wurden mit „spitzer“ und „stumpfer“ Ausführung angefertigt und getrennt gemessen. Beide Ausführungen führten zu ähnlichen Belagsbildungen, sodass sie in der Diskussion zusammengefasst wurden.

		Versuch 1			Versuch 2		
		Belag [mg]	Bedeckte Fläche [cm <sup>2</sup> ]	Normierter Belag [mg/cm <sup>2</sup> ]	Belag [mg]	Bedeckte Fläche [cm <sup>2</sup> ]	Normierter Belag [mg/cm <sup>2</sup> ]
Modifikation 1	Standard	*	30,5	*	118,0	30,3	3,89
	Spitz	90,0	25,6	3,51	94,2	26,4	3,57
	Rund	121,5	26,5	4,58	110,3	27,4	4,02
Modifikation 2	Standard	117,6	31,0	3,79	119,4	29,0	4,12
	Scharf	122,7	28,9	4,25	127,4	27,7	4,59
	Stumpf	125,4	28,7	4,38	116,3	28,9	4,03

\* Nicht mit berücksichtigt, da sich durch den zugegebenen Stopper eine Salzkruste bildete.

Tabelle 32: Auf die Oberfläche normierte Belagsbildung bei der Polymerisation mit 20 % NVP auf verschiedenen Oberflächen oder Prüfkörpern. Standardabweichung  $1 \sigma$ .

Oberfläche	Belagsbildung [mg/cm <sup>2</sup> ]	Standardabweichung $1 \sigma$	Varianz des Mittwerts	Anzahl Werte
Prüftring Edelstahlstahl IIIc (glatt)	3,18	0,18	0,10	3
Prüftring Edelstahlstahl IIIc (schraffiert)	3,48	0,18	0,082	3
Schnitt	3,37	0,23	0,081	6
Prüfkörper Edelstahlstahl IIIc (glatt)	5,53	0,35	0,20	3
Prüfkörper Edelstahlstahl IIIc (schraffiert)	6,41	0,47	0,27	5
Schnitt	5,97	0,61	0,25	8

IIIc Oberfläche: kalt gewalzt

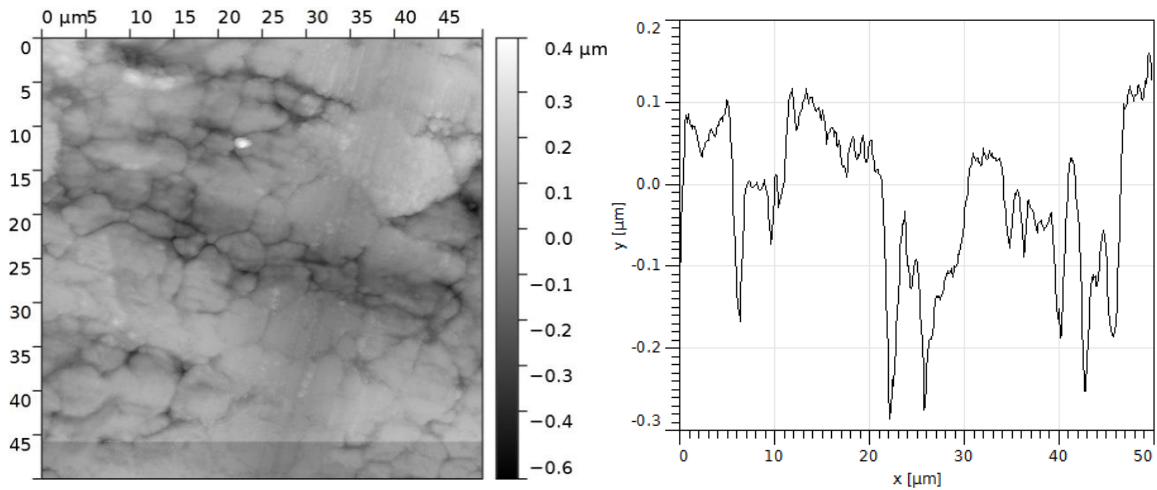


Abbildung 139: 50x50 µm AFM Aufnahme von kalt gewalztem Edelstahl mit IIIc Oberfläche (Links) und ein repräsentatives Höhenprofil.

Tabelle 33: Auf die Oberfläche normierte Belagsbildung bei der Polymerisation von NVP auf verschiedenen Prüfkörpern, jeweils auf die Belagsbildung bei Edelstahl (IIIc) normiert.

Oberfläche	Normierte Belagsbildung	Standardabweichung 1 $\sigma$	Varianz des Mittwerts	Anzahl Werte
Edelstahlstahl kalt gewalzt IIIc	1,000	0,122	0,0274	20
Edelstahlstahl blank geglüht IIIId	1,069	0,220	0,0696	10
Aluminium	1,121	0,281	0,0887	10
Quarzglas	1,076	0,369	0,1229	9
Teflon virginal	0,155	0,136	0,0454	10

Tabelle 34: Auf die Oberfläche normierte Belagsbildung bei der Polymerisation von NVP auf verschiedenen Prüfkörpern, jeweils auf die Belagsbildung bei Edelstahl (IIIc) normiert.

Oberfläche	Normierte Belagsbildung	Standardabweichung 1 $\sigma$	Varianz des Mittwerts	Anzahl Werte
Edelstahlstahl kalt gewalzt IIIc	1,000	0,0650	0,0230	8
Edelstahlstahl blank geglüht IIIId	1,017	0,137	0,0683	4
Aluminium	1,054	0,166	0,0830	4
Edelstahl, elektropliert	0,997	0,245	0,122	4
Aluminium, eloxiert	0,961	0,118	0,0589	4

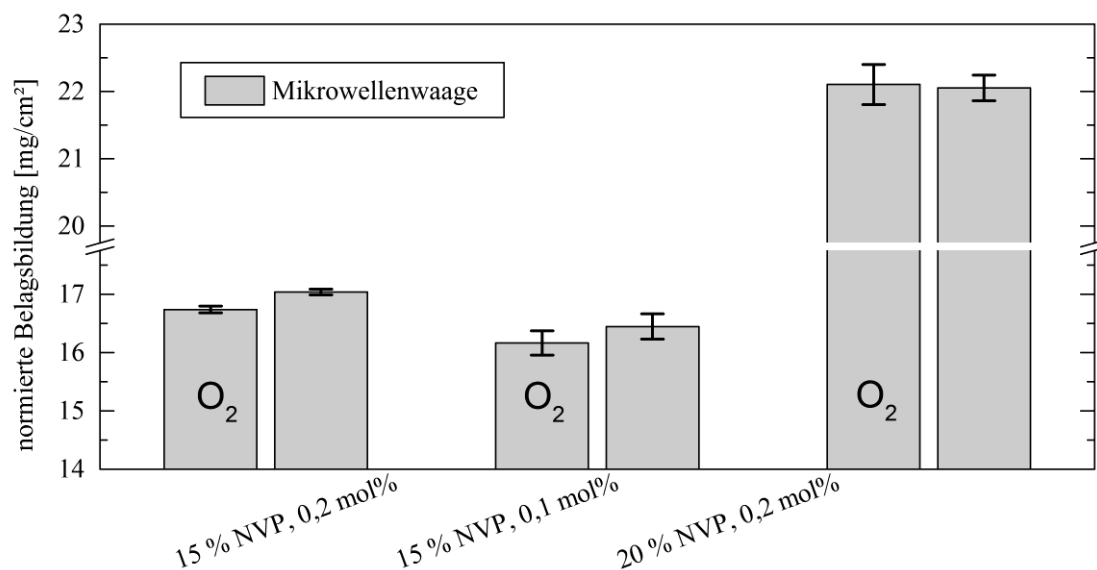


Abbildung 140: Durch Mikrowellentrocknungswaage (Vierfachbestimmung) bestimmten Polymergehalte. O<sub>2</sub>: Sauerstoffhaltig. Alte Methode: 15 % Massenanteil NVP, Neue Methode: 20 % Massenanteil NVP. Die neuere Methode zum Entfernen von Sauerstoff führt zu gleichen Polymergehalten. Fehlerbalken ist die Standardabweichung 1  $\sigma$ .

### 12.3 Ergebnisse und Modelle der statistischen Versuchsplanungen

Tabelle 35: Versuchsplan und Ergebnisse zur Versuchsreihe im 28 mL Maßstab. Randomisierung der Reihenfolge durch Gruppierung nach Temperatur eingeschränkt. m% = Massenanteil in Prozent. mol% = Molanteil in Prozent bezogen auf Monomer.

Monomer Gehalt [m%]	Initiator Gehalt [mol%]	Temperatur [°C]	Belag Absolut [mg]	Belag pro Fläche [mg/cm²]	Viskosität [Pa·s]	Molmasse M <sub>w</sub> [kg/mol]	Molmasse M <sub>n</sub> [kg/mol]
30	0,4	60	242,50	12,35	11,28	778	170
30	0,2	60	359,2	15,94	38,89	1130	294
30	1,6	60	124,50	6,17	1,105	323	44
20	0,2	60	98,10	4,94	5,000	1080	295
20	0,4	60	90,30	4,67	1,050	775	194
20	0,2	70	95,10	4,88	0,776	657	148
20	0,4	70	62,20	3,23	0,297	459	74
10	0,2	60	28,30	1,48	0,209	847	240
10	0,4	60	16,60	2,00	0,044	608	135
10	1,6	60	18,80	1,26	0,021	411	50
10	0,2	70	10,70	1,74	0,054	557	122
20	1,6	70	61,40	3,01	0,111	270	39
30	0,4	70	166,70	8,18	2,091	377	78

Monomer Gehalt [m%]	Initiator Gehalt [mol%]	Temperatur [°C]	Belag Absolut [mg]	Belag pro Fläche [mg/cm <sup>2</sup> ]	Viskosität [Pa·s]	Molmasse M <sub>w</sub> [kg/mol]	Molmasse M <sub>n</sub> [kg/mol]
30	0,2	80	183,80	9,12	5,706	482	58
30	1,6	80	103,10	5,18	0,192	140	19
10	0,2	80	16,00	0,78	0,020	340	73
10	1,6	80	11,30	1,80	0,010	169	34
20	0,4	80	66,70	3,42	0,150	347	51

Übersicht über alle Modelle zu Zielgrößen der Versuchsreihe zur Belagsbildung im 28 mL Maßstab.

Zielgröße / Faktoren	Modell	Transformation	Referenz
Absolute Belagsbildung [mg]	quadratisch	keine	Tabelle 36, Seite 196
Absolute Belagsbildung [mg]	nur signifikante	keine	Tabelle 37, Seite 197
Normierte Belagsbildung [mg/%]	gemischt	keine	Tabelle 38, Seite 197
Relative Belagsbildung [mg/cm <sup>2</sup> ]	gemischt	keine	Tabelle 39, Seite 198
Gewichtsmittlere Molmasse [kg/mol]	gemischt	keine	Tabelle 40, Seite 198
Zahlenmittlere Molmasse [kg/mol]	nur signifikante	keine	Tabelle 41, Seite 199

Tabelle 36: Vollständiges quadratisches Modell inklusive nicht signifikanter Effekte zur Beschreibung der absoluten Belagsbildung im 28 mL Maßstab. Standardabweichung ist 1  $\sigma$ . Initiatorgehalt ist lg<sub>2</sub> transformiert.

Vollständiges Modell zur absoluten Belagsbildung in [mg] im 28 mL Maßstab. Keine Transformation.			
tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
		p-Wert	VIF
Belagsbildung [mg] =	Belagsbildung [mg] =		
+146,92024	+57,76 ± 13,72		
+7,33595 · A	+79,88 ± 6,77 · A	< 0,0001	1,09
-18,26022 · lg <sub>2</sub> B	-28,61 ± 6,69 · lg <sub>2</sub> B	0,0027	1,04
-5,65567 · C	-17,09 ± 6,59 · C	0,0319	1,08
-2,07483 · A lg <sub>2</sub> B	-31,23 ± 7,59 · A lg <sub>2</sub> B	0,0034	1,06
-0,17293 · AC	-17,29 ± 7,22 · AC	0,0435	1,04
+0,66560 · lg <sub>2</sub> B C	+10,02 ± 7,59 · lg <sub>2</sub> B C	0,2234	1,06
+0,27612 · A <sup>2</sup>	+27,61 ± 12,42 · A <sup>2</sup>	0,0570	1,23
+3,54132 · lg <sub>2</sub> B <sup>2</sup>	+8,02 ± 13,49 · lg <sub>2</sub> B <sup>2</sup>	0,5684	1,13
+0,056815 · C <sup>2</sup>	+5,68 ± 12,86 · C <sup>2</sup>	0,6704	1,19
Anpassungsgüte	R <sup>2</sup> = 0,9669    R <sup>2</sup> <sub>korrigiert</sub> = 0,9297		
Korrelation	0,00 bis 0,08 zwischen Einflussgrößen A, B und C		

Vollständiges Modell zur absoluten Belagsbildung in [mg] im 28 mL Maßstab. Keine Transformation.		
Faktoren (Modellgrenzen):	A = Monomergehalt in % Massenanteil	(10 % bis 30 %)
	B = Initiatorgehalt in % Molanteil	(0,1 % bis 0,8 %)
	C = Temperatur in °C	(60 °C bis 80 °C)

Tabelle 37: Modell mit nur signifikanten Effekten zur Beschreibung der absoluten Belagsbildung im 28 mL Maßstab. Auswertung durch DesignExpert. Standardabweichung ist 1  $\sigma$ . Initiatorgehalt ist  $\lg_2$  transformiert.

Modell zur absoluten Belagsbildung in [mg] im 28 mL Maßstab. Keine Transformation.			
tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
Belagsbildung [mg] =	Belagsbildung [mg] =	p-Wert	VIF
-66,7753	+66,43 ± 9,23		
+6,32203 · A	+79,25 ± 6,54 · A	< 0,0001	1,07
+22,6269 · $\lg_2$ B	-28,62 ± 6,48 · $\lg_2$ B	0,0010	1,02
+1,62996 · C	-18,52 ± 6,21 · C	0,0125	1,01
-2,08224 · A $\lg_2$ B	-31,34 ± 7,36 · A $\lg_2$ B	0,0013	1,04
-0,17411 · AC	-17,41 ± 7,05 · AC	0,0311	1,04
+0,30181 · A <sup>2</sup>	+30,18 ± 11,01 · A <sup>2</sup>	0,0192	1,01
Anpassungsgüte	R <sup>2</sup> = 0,9566    R <sup>2</sup> <sub>korrigiert</sub> = 0,9330		
Korrelation	0,00 bis 0,08 zwischen Einflussgrößen A, B und C		
Faktoren (Modellgrenzen):	A = Monomergehalt in % Massenanteil	(10 % bis 30 %)	
	B = Initiatorgehalt in % Molanteil	(0,1 % bis 0,8 %)	
	C = Temperatur in °C	(60 °C bis 80 °C)	

Tabelle 38: Modell zur Beschreibung der auf den Polymergehalt normierten Belagsbildung im 28 mL Maßstab. Auswertung durch DesignExpert. Standardabweichung ist 1  $\sigma$ . Initiatorgehalt ist  $\lg_2$  transformiert.

Modell des auf Polymergehalt normierten Belags in [mg/%] im 28 mL Maßstab. Keine Transformation.			
tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
Belagsbildung [mg/%] =	Belagsbildung [mg/%] =	p-Wert	VIF
-0,91100	+3,65 ± 0,19		
+0,47010 · A	+2,11 ± 0,23 · A	< 0,0001	1,07
+0,62544 · $\lg_2$ B	-1,04 ± 0,23 · $\lg_2$ B	0,0006	1,01
+0,012234 · C	-0,77 ± 0,22 · C	0,0040	1,01
-0,065692 · A $\lg_2$ B	-0,99 ± 0,26 · A $\lg_2$ B	0,0023	1,04
-4,4720×10 <sup>-3</sup> · AC	-0,45 ± 0,25 · A <sup>2</sup>	0,0946	1,04

Modell des auf Polymergehalt normierten Belags in [mg/%] im 28 mL Maßstab. Keine Transformation.	
Anpassungsgüte	$R^2 = 0,9308$ $R^2_{\text{koriert}} = 0,9019$
Korrelation	0,00 bis 0,08 zwischen Einflussgrößen A, B und C
Faktoren (Modellgrenzen):	A = Monomergehalt in % Massenanteil     (10 % bis 30 %) B = Initiatorgehalt in % Molanteil     (0,1 % bis 0,8 %) C = Temperatur in °C     (60 °C bis 80 °C)

Tabelle 39: Modell zur Beschreibung der relativen auf die mit Belag bedeckte Oberfläche bezogenen Belagsbildung im 28 mL Maßstab. Auswertung durch DesignExpert. Standardabweichung ist  $1 \sigma$ . Initiatorgehalt ist  $\lg_2$  transformiert.

Modell des auf Oberfläche normierten Belags in [mg/cm <sup>2</sup> ] im 28 mL Maßstab. Keine Transformation.			
tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
Belagsbildung [mg/cm <sup>2</sup> ] =	Belagsbildung [mg/cm <sup>2</sup> ] =	<b>p-Wert</b>	<b>VIF</b>
-4,63369	+2,84 ± 0,39		
+0,13654 · A	+3,15 ± 0,27 · A	< 0,0001	1,07
-1,71452 · $\lg_2 B$	-1,19 ± 0,27 · $\lg_2 B$	0,0014	1,03
+0,12520 · C	-0,70 ± 0,26 · C	0,0239	1,04
-0,097155 · A $\lg_2 B$	-1,46 ± 0,31 · A $\lg_2 B$	0,0008	1,04
-8,0807 × 10 <sup>-3</sup> · AC	-0,81 ± 0,29 · AC	0,0206	1,04
+0,041001 · $\lg_2 B C$	+0,62 ± 0,31 · $\lg_2 B C$	0,0730	1,05
+0,016603 · A <sup>2</sup>	+1,66 ± 0,46 · A <sup>2</sup>	0,0048	1,02
Anpassungsgüte	$R^2 = 0,9609$ $R^2_{\text{koriert}} = 0,9335$		
Korrelation	0,00 bis 0,08 zwischen Einflussgrößen A, B und C		
Faktoren (Modellgrenzen):	A = Monomergehalt in % Massenanteil     (10 % bis 30 %) B = Initiatorgehalt in % Molanteil     (0,1 % bis 0,8 %) C = Temperatur in °C     (60 °C bis 80 °C)		

Tabelle 40: Modell zur gewichtsmittleren Molmasse  $M_w$  im 28 mL Maßstab. Auswertung durch DesignExpert. Standardabweichung ist  $1 \sigma$ . Initiatorgehalt ist  $\lg_2$  transformiert.

Vollständiges Modell zur gewichtsmittleren Molmasse [kg/mol] im 28 mL Maßstab. Keine Transformation.			
tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
$M_w$ [kg/mol] =	$M_w$ [kg/mol] =	<b>p-Wert</b>	<b>VIF</b>
+4605,14	+343,87 ± 38,71		
-0,32556 · A	+32,74 ± 19,27 · A	0,1202	1,06
-446,8674 · $\lg_2 B$	-222,69 ± 19,34 · $\lg_2 B$	< 0,0001	1,04

Vollständiges Modell zur gewichtsmittleren Molmasse [kg/mol] im 28 mL Maßstab. Keine Transformation.			
-110,0503 · C	-195,53 ± 19,08 · C	< 0,0001	1,08
-4,36346 · A lg <sub>2</sub> B	-65,67 ± 21,92 · A lg <sub>2</sub> B	0,0134	1,05
+6,41814 · lg <sub>2</sub> B C	+96,59 ± 21,86 · lg <sub>2</sub> B C	0,0013	1,05
+38,2407 · lg <sub>2</sub> B <sup>2</sup>	+86,62 ± 38,01 · lg <sub>2</sub> B <sup>2</sup>	0,0459	1,07
+0,68423 · C <sup>2</sup>	+68,42 ± 34,96 · C <sup>2</sup>	0,0788	1,05
Anpassungsgüte	R <sup>2</sup> = 0,9702      R <sup>2</sup> <sub>korrigiert</sub> = 0,9493		
Korrelation	0,00 bis 0,08 zwischen Einflussgrößen A, B und C		
Faktoren (Modellgrenzen):	A = Monomergehalt in % Massenanteil      (10 % bis 30 %) B = Initiatorgehalt in % Molanteil      (0,1 % bis 0,8 %) C = Temperatur in °C      (60 °C bis 80 °C)		

Tabelle 41: Modell zur zahlenmittleren Molmasse M<sub>n</sub> im 28 mL Maßstab. Auswertung durch DesignExpert. Standardabweichung ist 1 σ. Initiatorgehalt ist lg<sub>2</sub> transformiert

Vollständiges Modell zur zahlenmittleren Molmasse [kg/mol] im 28 mL Maßstab. Keine Transformation.			
tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
M <sub>n</sub> [kg/mol] =	M <sub>n</sub> [kg/mol] =	p-Wert	VIF
+1773,13	+59,05 ± 10,11		
+11,7071 · A	+6,93 ± 4,83 · A	0,1824	1,03
-226,540 · lg <sub>2</sub> B	-63,25 ± 4,91 · lg <sub>2</sub> B	< 0,0001	1,04
-50,2149 · C	-54,67 ± 4,85 · C	< 0,0001	1,08
+3,01526 · lg <sub>2</sub> B C	+45,38 ± 5,59 · lg <sub>2</sub> B C	< 0,0001	1,06
-0,27536 · A <sup>2</sup>	-27,54 ± 9,14 · A <sup>2</sup>	0,0130	1,22
+16,093 · lg <sub>2</sub> B <sup>2</sup>	+36,45 ± 9,91 · lg <sub>2</sub> B <sup>2</sup>	0,0043	1,12
+0,33740 · C <sup>2</sup>	+33,74 ± 9,43 · C <sup>2</sup>	0,0050	1,18
Anpassungsgüte	R <sup>2</sup> = 0,9796      R <sup>2</sup> <sub>korrigiert</sub> = 0,9653		
Korrelation	0,00 bis 0,08 zwischen Einflussgrößen A, B und C		
Faktoren (Modellgrenzen):	A = Monomergehalt in % Massenanteil      (10 % bis 30 %) B = Initiatorgehalt in % Molanteil      (0,1 % bis 0,8 %) C = Temperatur in °C      (60 °C bis 80 °C)		

Tabelle 42: Versuchsplan und Ergebnisse zur Versuchsreihe im 1,4 L Maßstab. m% = Massenanteil in Prozent. mol% = Molanteil in Prozent bezogen auf Monomer

Monomer Gehalt [m%]	Initiator Gehalt [mol%]	Belag Absolut [mg]	Fläche [cm <sup>2</sup> ]	Viskosität [Pa·s]	Oberflächen- spannung [mN/m]	Molmasse M <sub>w</sub> * [kg/mol]	Molmasse M <sub>n</sub> * [kg/mol]
20	0,1	139,422	58,92	2,9059	67,02	1461	428
30	0,45	301,726	65,50	1,5137	66,81	686	152
15	0,7	47,2521	57,93	0,0840	66,93	567	116
30	0,2	390,636	64,15	9,2719	67,23	1072	271
25	0,275	261,128	64,04	2,7267	67,03	935	236
20	0,8	84,43	59,44	0,2664	66,79	570	115
22,5	0,5	138,609	60,06	0,6046	65,96	700	161
15	0,275	71,5958	57,64	0,2010	67,33	857	229
10	0,45	28,3402	55,50	0,0300	67,24	589	138
20	0,1	173,931	59,80	3,0919	67,36	1461	428
10	0,1	22,2411	56,57	0,0637	67,55	1231	394
30	0,2	338,646	61,74	9,7559	65,62	1072	271
30	0,8	129,452	58,43	0,8893	66,50	492	95
22,5	0,5	128,112	58,88	0,6950	67,22	700	161

\* berechnet aus den Modellen zur Versuchsreihe im 28 mL Maßstab

## Übersicht über alle Modelle zu Zielgrößen der Versuchsreihe zur Belagsbildung im 1,4 L Maßstab.

Zielgröße / Faktoren	Modell	Transformation	Referenz
Absolute Belagsbildung [mg]	quadratisch	keine	Tabelle 43, Seite 201
Absolute Belagsbildung [mg]	nur signifikante	keine	Tabelle 44, Seite 201
Relative Belagsbildung [mg/cm <sup>2</sup> ]	nur signifikante	keine	Tabelle 45, Seite 202
Normierte Belagsbildung [mg/%]	nur signifikante	keine	Tabelle 46, Seite 202
Norm. rel. Belagsbildung [mg/%·cm <sup>2</sup> ]	nur signifikante	keine	Tabelle 47, Seite 203
Maximale Reaktionstemperatur [°C]	nur signifikante	keine	Tabelle 48, Seite 203
Maximales Drehmoment [N·cm]	quadratisch	Log <sub>10</sub>	Tabelle 49, Seite 204



Tabelle 43: Quadratisches Modell zur Beschreibung der Belagsbildung im 1,4 L Maßstab. Auswertung durch DesignExpert. Standardabweichung ist  $1 \sigma$ . Rührer:  $200 \text{ min}^{-1}$ .

Modell zur Belagsbildung [mg] im 1,4 L Reaktor. Keine Transformation.			
tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
Belagsbildung [mg] =	Belagsbildung [mg] =	p-Wert	VIF
-104,36708	+120,34 ± 13,58		
+6,12583 · A	+122,30 ± 10,72 · A	< 0,0001	1,28
+334,28505 · B	-52,99 ± 10,03 · B	0,0007	1,13
-21,55350 · AB	-75,44 ± 16,37 · AB	0,0017	1,48
+0,39508 · A <sup>2</sup>	+39,51 ± 15,53 · A <sup>2</sup>	0,0345	1,15
-60,68914 · B <sup>2</sup>	-7,43 ± 17,53 · B <sup>2</sup>	0,6827	1,21
Lack of fit	0,6072	nicht signifikant	
Anpassungsgüte	R <sup>2</sup> = 0,9739	R <sup>2</sup> <sub>korrigiert</sub> = 0,9575	
Korrelation	0,10 zwischen A und B		
Faktoren (Modellgrenzen):	A = Monomergehalt in % Massenanteil	(10 % bis 30 %)	
	B = Initiatorgehalt in % Molanteil	(0,1 % bis 0,8 %)	

Tabelle 44: Modell zur Beschreibung der Belagsbildung im 1,4 L Maßstab. Auswertung durch DesignExpert. Standardabweichung ist  $1 \sigma$ . Rührer:  $200 \text{ min}^{-1}$ .

Modell zur Belagsbildung [mg] im 1,4 L Reaktor. Keine Transformation.			
tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
Belagsbildung [mg] =	Belagsbildung [mg] =	p-Wert	VIF
-98,52034	+116,31 ± 9,26		
+5,95830 · A	+121,67 ± 10,12 · A	< 0,0001	1,26
+298,12303 · B	-52,11 ± 9,36 · B	0,0003	1,08
-22,35027 · AB	-78,23 ± 14,29 · AB	0,0004	1,24
+0,40666 · A <sup>2</sup>	+40,67 ± 14,57 · A <sup>2</sup>	0,0210	1,11
Lack of fit	0,6717	nicht signifikant	
Anpassungsgüte	R <sup>2</sup> = 0,9733	R <sup>2</sup> <sub>korrigiert</sub> = 0,9614	
Korrelation	0,10 zwischen A und B		
Faktoren (Modellgrenzen):	A = Monomergehalt in % Massenanteil	(10 % bis 30 %)	
	B = Initiatorgehalt in % Molanteil	(0,1 % bis 0,8 %)	

Tabelle 45: Modell zur Beschreibung der relativen Belagsbildung in  $[\text{mg}/\text{cm}^2]$  im 1,4 L Maßstab. Auswertung durch DesignExpert. Standardabweichung ist  $1 \sigma$ . Rührer:  $200 \text{ min}^{-1}$ .

Modell zur relativen Belagsbildung $[\text{mg}/\text{cm}^2]$ im 1,4 L Reaktor. Keine Transformation.			
tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
rel. Belagsbildung $[\text{mg}] =$	rel. Belagsbildung $[\text{mg}] =$	<b>p-Wert</b>	<b>VIF</b>
-1,66243	+1,96 $\pm$ 0,11		
+0,12512 $\cdot$ A	+1,92 $\pm$ 0,12 $\cdot$ A	< 0,0001	1,26
+4,35697 $\cdot$ B	-0,82 $\pm$ 0,11 $\cdot$ B	< 0,0001	1,08
-0,33538 $\cdot$ AB	-1,17 $\pm$ 0,17 $\cdot$ AB	< 0,0001	1,24
+5,4345 $\times 10^{-3}$ $\cdot$ A <sup>2</sup>	+0,54 $\pm$ 0,18 $\cdot$ A <sup>2</sup>	0,0133	1,11
Lack of fit	0,7551	nicht signifikant	
Anpassungsgüte	R <sup>2</sup> = 0,9834	R <sup>2</sup> <sub>korrigiert</sub> = 0,9760	
Korrelation	0,10 zwischen A und B		
Faktoren (Modellgrenzen):	A = Monomergehalt in % Massenanteil	(10 % bis 30 %)	
	B = Initiatorgehalt in % Molanteil	(0,1 % bis 0,8 %)	

Tabelle 46: Modell der auf Polymergehalt normierten Beschreibung der Belagsbildung in  $[\text{mg}/\%]$  im 1,4 L Maßstab. Auswertung durch DesignExpert. Standardabweichung ist  $1 \sigma$ . Rührer:  $200 \text{ min}^{-1}$ .

Modell der auf Polymergehalt normierten Belagsbildung $[\text{mg}/\%]$ im 1,4 L Reaktor. Keine Transformation.			
tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
Belagsbildung $[\text{mg}/\%] =$	Belagsbildung $[\text{mg}/\%] =$	<b>p-Wert</b>	<b>VIF</b>
-4,33617	+5,90 $\pm$ 0,23		
+0,64936 $\cdot$ A	+3,35 $\pm$ 0,34 $\cdot$ A	< 0,0001	1,15
+7,87295 $\cdot$ B	-2,14 $\pm$ 0,32 $\cdot$ B	< 0,0001	1,06
-0,69880 $\cdot$ AB	-2,45 $\pm$ 0,48 $\cdot$ AB	0,0005	1,18
Lack of fit	0,8170	nicht signifikant	
Anpassungsgüte	R <sup>2</sup> = 0,9582	R <sup>2</sup> <sub>korrigiert</sub> = 0,9456	
Korrelation	0,10 zwischen A und B		
Faktoren (Modellgrenzen):	A = Monomergehalt in % Massenanteil	(10 % bis 30 %)	
	B = Initiatorgehalt in % Molanteil	(0,1 % bis 0,8 %)	

Tabelle 47: Modell der auf Polymergehalt und Oberfläche normierten Beschreibung der Belagsbildung in [mg/%] im 1,4 L Maßstab. Auswertung durch DesignExpert. Standardabweichung ist  $1\sigma$ . Rührer:  $200\text{ min}^{-1}$ .

Normierte relative Belagsbildung [mg/%·cm <sup>2</sup> ] im 1,4 L Maßstab.			
tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
Belag [mg/%·cm <sup>2</sup> ] =	Belag [mg/%·cm <sup>2</sup> ] =	<b>p-Wert</b>	<b>VIF</b>
-0,05545	+0,098 ± 0,002980		
+9,8145×10 <sup>-3</sup> · A	+0,050 ± 0,004345 · A	< 0,0001	1,15
+0,11736 · B	-0,034 ± 0,004151 · B	< 0,0001	1,06
-0,01067 · AB	-0,037 ± 0,006239 · AB	0,0001	1,18
Lack of fit	0,8808	nicht signifikant	
Anpassungsgüte	R <sup>2</sup> = 0,9695	R <sup>2</sup> <sub>korrigiert</sub> = 0,9603	
Korrelation	0,10 zwischen A und B		
Faktoren (Modellgrenzen):	A = Monomergehalt in % Massenanteil	(10 % bis 30 %)	
	B = Initiatorgehalt in % Molanteil	(0,1 % bis 0,8 %)	

Tabelle 48: Modell zur maximalen Temperatur in °C bei der Polymerisation von NVP im 1,4 L Maßstab und Ankerrührer bei  $200\text{ min}^{-1}$ . Auswertung durch DesignExpert. Standardabweichung (codierte Faktoren) ist  $1\sigma$ .

Modell zur maximalen Temperatur im 1,4 L Maßstab. Keine Transformation.			
tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
Temperatur [°C] =	Temperatur [°C] =	<b>p-Wert</b>	<b>VIF</b>
+72,19917	67,80 ± 0,45		
-1,56866 · A	10,78 ± 0,50 · A	< 0,0001	1,52
-10,38121 · B	3,73 ± 0,39 · B	< 0,0001	1,14
+1,14038 · AB	3,42 ± 0,56 · AB	0,0003	1,49
+0,051910 · A <sup>2</sup>	5,19 ± 0,70 · A <sup>2</sup>	< 0,0001	1,17
Anpassungsgüte	R <sup>2</sup> = 0,9908	R <sup>2</sup> <sub>korrigiert</sub> = 0,9862	
Faktoren (Modellgrenzen):	A = Monomergehalt in % Massenanteil	(10 % bis 30 %)	
	B = Initiatorgehalt in % Molanteil	(0,1 % bis 0,8 %)	

Tabelle 49: Modell zum maximalen Drehmoment in [N·cm] (= Drehm.) bei der Polymerisation von NVP im 1,4 L Maßstab und Ankerrührer bei 200 min<sup>-1</sup>. Auswertung durch DesignExpert. Standardabweichung (codierte Faktoren) ist 1σ.

Modell zum maximalen Drehmoment (Drehm.) am Ankerrührer im 1,4 L Maßstab. Transformation log <sub>10</sub> .			
tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
Log <sub>10</sub> (Drehm. [N·cm]) =	Log <sub>10</sub> (Drehm. [N·cm]) =	p-Wert	VIF
-0,92403	+0,86 ± 0,023		
+0,16023 · A	+0,64 ± 0,020 · A	< 0,0001	1,52
-1,00056 · B	-0,24 ± 0,018 · B	< 0,0001	1,74
-0,045266 · AB	-0,14 ± 0,024 · AB	0,0007	1,17
-1,844×10 <sup>-3</sup> · A <sup>2</sup>	-0,18 ± 0,028 · A <sup>2</sup>	0,0003	1,43
+1,09598 · B <sup>2</sup>	+0,099 ± 0,023 · B <sup>2</sup>	0,0035	1,57
Lack of fit	0,221 nicht signifikant		
Anpassungsgüte	R <sup>2</sup> = 0,9966    R <sup>2</sup> <sub>korrigiert</sub> = 0,9942		
Faktoren (Modellgrenzen):	A = Monomergehalt in % Massenanteil    (10 % bis 30 %)		
	B = Initiatorgehalt in % Molanteil    (0,1 % bis 0,8 %)		

Übersicht über alle Modelle zu Produkteigenschaften von Versuchsreihen im 28 mL und 1,4 L Maßstab.

Zielgröße / Faktoren	Reaktor	Modell	Referenz
Viskosität bei 60 °C [Pa·s]	1,4 L	nur signifikante	Tabelle 50, Seite 205
Absolute Belagsbildung [mg]	28 mL	nur signifikante	Tabelle 51, Seite 205
Bedeckte Fläche [cm <sup>2</sup> ]	1,4 L	gemischt	Tabelle 52, Seite 206
Absolute Belagsbildung [mg]	1,4 L	gemischt	Tabelle 53, Seite 206
Normierte Belagsbildung [mg/%]	1,4 L	gemischt	Tabelle 54, Seite 207
Norm. rel. Belagsbildung [mg/%·cm <sup>2</sup> ]	1,4 L	nur signifikante	Tabelle 55, Seite 207
Dichte der Produktlösung [g/mL]	1,4 L	gemischt	Tabelle 56, Seite 207
Oberflächenspannung [mN/m]	1,4 L	nur signifikante	Tabelle 57, Seite 208

Tabelle 50: Modell Viskosität [Pa·s] (=Visc.) im 1,4 L Reaktor. Auswertung durch DesignExpert. Standardabweichung ist  $1\sigma$ .

Modell zur Viskosität im 1,4 L Maßstab. Transformation $\log_{10}$ .			
tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
$\log_{10}(\text{Visc. [Pa}\cdot\text{s)]) =$	$\log_{10}(\text{Visc. [Pa}\cdot\text{s)]) =$	<b>p-Wert</b>	<b>VIF</b>
-3,6554	-0,34 $\pm$ 0,024		
+0,2918 $\cdot$ A	+0,87 $\pm$ 0,027 $\cdot$ A	< 0,0001	2,67
+1,0105 $\cdot$ B	-0,52 $\pm$ 0,019 $\cdot$ B	< 0,0001	1,35
-0,2280 $\cdot$ AB	-0,23 $\pm$ 0,029 $\cdot$ AB	< 0,0001	1,52
$-3,4596 \times 10^{-3} \cdot A^2$	$-0,35 \pm 0,027 \cdot A^2$	< 0,0001	1,18
$-1,3160 \cdot B^2$	$+0,28 \pm 0,031 \cdot B^2$	< 0,0001	1,25
$+0,1808 \cdot AB^2$	$+0,22 \pm 0,045 \cdot AB^2$	0,0018	2,95
Lack of fit	0,1899	nicht signifikant	
Anpassungsgüte	$R^2 = 0,9985$	$R^2_{\text{koriert}} = 0,9971$	
Korrelation	0,10 zwischen A und B		
Faktoren (Modellgrenzen):	A = Monomergehalt in % Massenanteil	(10 % bis 30 %)	
	B = Initiatorgehalt in % Molanteil	(0,1 % bis 0,8 %)	

Tabelle 51: Modell zur absoluten Belagsbildung [mg] in Abhängigkeit von der Viskosität und der gewichtsmittleren Molmasse im 28 mL Reaktor. Auswertung durch DesignExpert. Standardabweichung ist  $1\sigma$ .

Absolute Belagsbildung [mg] durch Viskosität und gewichtsmittlere Molmasse im 28 mL Maßstab.			
tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
Wurzel(Belag [mg]) =	Wurzel(Belag [mg]) =	<b>p-Wert</b>	<b>VIF</b>
+13,27796	+8,94 $\pm$ 0,25		
$-5,2826 \times 10^{-3} \cdot A$	$-2,80 \pm 0,45 \cdot A$	< 0,0001	1,75
+3,76849 $\cdot \log_{10}C$	+8,94 $\pm$ 0,46 $\cdot \log_{10}C$	< 0,0001	1,75
$+1,9460 \times 10^{-3} \cdot A \log_{10}C$	+1,72 $\pm$ 0,60 $\cdot A \log_{10}C$	0,0128	1,06
Anpassungsgüte	$R^2 = 0,9699$	$R^2_{\text{koriert}} = 0,9634$	
Korrelation	0,63 zwischen A und C		
Faktoren (Modellgrenzen):	A = gewichtsmittlere Molmasse $M_w$	(140 bis 1130 kg/mol)	
	C = Viskosität bei 60 °C	(0,01 bis 39 Pa·s)	

Tabelle 52: Modell zur mit Belag bedeckten Fläche [cm<sup>2</sup>] bei der Polymerisation von NVP im 1,4 L Maßstab und Ankerrührer bei 200 min<sup>-1</sup>. Auswertung durch DesignExpert. Standardabweichung ist 1  $\sigma$ .

Modell zur mit Belag bedeckten Fläche [cm <sup>2</sup> ] im 1,4 L Maßstab. Keine Transformation.			
tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
Fläche [cm <sup>2</sup> ] = +53,661 +0,34187 · A -2,79251 · B	Fläche [cm <sup>2</sup> ] = +59,24 ± 0,50 +3,42 ± 0,69 · A -0,98 ± 0,69 · B	<b>p-Wert</b>  0,0005 0,1847	<b>VIF</b>  1,01 1,01
Lack of fit	0,2076 nicht signifikant		
Anpassungsgüte	R <sup>2</sup> = 0,6959 R <sup>2</sup> <sub>korrigiert</sub> = 0,6407		
Korrelation	0,10 zwischen A und B		
Faktoren (Modellgrenzen):	A = Monomergehalt in % Massenanteil (10 % bis 30 %)		
	B = Initiatorgehalt in % Molanteil (0,1 % bis 0,8 %)		

Tabelle 53: Modell zur absoluten Belagsbildung [mg] in Abhängigkeit von der Viskosität und der gewichtsmittleren Molmasse im 1,4 L Reaktor. Standardabweichung ist 1  $\sigma$ .

Absolute Belagsbildung [mg] durch Viskosität und gewichtsmittlere Molmasse M <sub>w</sub> im 1,4 L Maßstab.			
tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
Log <sub>10</sub> (Belag [mg]) = +2,4623 -3,556×10 <sup>-4</sup> · A +0,53078 · log <sub>10</sub> B	Log <sub>10</sub> (Belag [mg]) = +1,97 ± 0,024 -0,18 ± 0,038 · A +0,67 ± 0,047 · log <sub>10</sub> B	<b>p-Wert</b>  0,0007 < 0,0001	<b>VIF</b>  1,28 1,28
Anpassungsgüte	R <sup>2</sup> = 0,9631 R <sup>2</sup> <sub>korrigiert</sub> = 0,9564		
Korrelation	0,46 zwischen A und B		
Faktoren (Modellgrenzen):	A = gewichtsmittlere Molmasse M <sub>w</sub> (490 bis 1462 kg/mol)		
	B = Viskosität bei 60 °C (0,03 bis 7,96 Pa·s)		

Tabelle 54: Modell zur auf den Polymergehalt normierten Belagsbildung [mg/%] in Abhängigkeit von der Viskosität und der gewichtsmittleren Molmasse im 1,4 L Reaktor. Standardabweichung ist 1  $\sigma$ .

Normierte Belagsbildung [mg/%] durch Viskosität und gewichtsmittlere Molmasse $M_w$ im 1,4 L Maßstab.			
tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
$\text{Log}_{10}(\text{Belag [mg/\%]}) =$	$\text{Log}_{10}(\text{Belag [mg/\%]}) =$	<b>p-Wert</b>	<b>VIF</b>
+0,88226	+0,72 $\pm$ 0,026		
$-8,1258 \times 10^{-5} \cdot A$	$-0,040 \pm 0,042 \cdot A$	0,3535	1,28
$+0,30045 \cdot \log_{10}B$	$+0,38 \pm 0,044 \cdot \log_{10}B$	< 0,0001	1,28
Anpassungsgüte	$R^2 = 0,8862$ $R^2_{\text{koriert}} = 0,8655$		
Korrelation	0,46 zwischen A und B		
Faktoren (Modellgrenzen):	A = gewichtsmittlere Molmasse $M_w$	(490 bis 1462 kg/mol)	
	B = Viskosität bei 60 °C	(0,03 bis 7,96 Pa·s)	

Tabelle 55: Modell zur auf den Polymergehalt normierten und auf die mit Belag bedeckte Oberfläche bezogene Belagsbildung [mg/%·cm<sup>2</sup>] in Abhängigkeit von der Viskosität und der gewichtsmittleren Molmasse im 1,4 L Reaktor. Standardabweichung ist 1  $\sigma$ .

Normierte Belagsbildung [mg/%·cm <sup>2</sup> ] durch Viskosität und gewichtsmittlere Molmasse im 1,4 L Maßstab.			
tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
$\text{Log}_{10}(\text{Belag [mg/\%]}) =$	$\text{Log}_{10}(\text{Belag [mg/\%]}) =$	<b>p-Wert</b>	<b>VIF</b>
-0,97173	-1,04 $\pm$ 0,021		
$+0,26407 \cdot A$	$+0,33 \pm 0,035 \cdot A$	< 0,0001	1,00
Anpassungsgüte	$R^2 = 0,8840$ $R^2_{\text{koriert}} = 0,8743$		
Korrelation	0,46 zwischen A und B		
Faktoren (Modellgrenzen):	A = gewichtsmittlere Molmasse $M_w$	(490 bis 1462 kg/mol)	
	B = Viskosität bei 60 °C	(0,03 bis 7,96 Pa·s)	

Tabelle 56: Modell zur Dichte der Produktlösung [g/mL] bei der Polymerisation von NVP im 1,4 L Maßstab. Auswertung durch DesignExpert. Standardabweichung ist 1  $\sigma$ .

Modell zur Dichte der Produktlösung [g/mL] im 1,4 L Maßstab.			
tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
Dichte [g/mL] =	Dichte [g/mL] =	<b>p-Wert</b>	<b>VIF</b>
+0,9940	+1,04 $\pm$ 1,91 $\times 10^{-4}$		
$+2,461 \times 10^{-3} \cdot A$	$+0,025 \pm 3,18 \times 10^{-4} \cdot A$	< 0,0001	1,17
$+1,826 \times 10^{-3} \cdot B$	$+6,390 \times 10^{-4} \pm 2,84 \times 10^{-4} \cdot B$	0,0546	1,17

Modell zur Dichte der Produktlösung [g/mL] im 1,4 L Maßstab.	
Lack of fit	0,7879 nicht signifikant
Anpassungsgüte	$R^2 = 0,9989$ $R^2_{\text{korrigiert}} = 0,9986$
Korrelation	0,10 zwischen A und B
Faktoren (Modellgrenzen):	A = Monomergehalt in % Massenanteil (10 % bis 30 %) B = Initiatorgehalt in % Molanteil (0,1 % bis 0,8 %)

Tabelle 57: Modell Oberflächenspannung der Produktlösung [mN/m] bei der Polymerisation von NVP im 1,4 L Maßstab. Methode des hängenden Tropfens (pendant drop). Standardabweichung ist  $1 \sigma$ .

Modell zur Oberflächenspannung Produktlösung [mN/m] im 1,4 L Maßstab. Methode: pendant drop			
tatsächliche Faktoren	codierte Faktoren	Modellqualität	
OFE [mN/m] = +67,7959 -0,041763 · A	OFE [mN/m] = +66,96 ± 0,13 -0,42 ± 0,19 · A	<b>p-Wert</b>  0,0445	<b>VIF</b>  1,00
Lack of fit	0,9976 nicht signifikant		
Anpassungsgüte	$R^2 = 0,2955$ $R^2_{\text{korrigiert}} = 0,2368$		
Faktoren (Modellgrenzen):	A = Monomergehalt in % Massenanteil (10 % bis 30 %)		

## 12.4 Ergebnisse der Messungen zu Oberflächeneigenschaften

Tabelle 58: Gemessene Kontaktwinkel mit Wasser, Oberflächenenergie, disperser und polarer Anteil der eingesetzten Prüfkörper vor der Benutzung (Ausgangszustand). Gemessen mit Wasser, Diiodmethan und Formamid, jeweils Neunfachbestimmung. Angegebener Fehler ist Standardabweichung (Kontaktwinkel) oder vom Auswerteprogramm nach nicht bekannter Methode berechnet.

Prüfkörper	Kontaktwinkel mit H <sub>2</sub> O [°]	Oberflächenenergie [mN/m]	Disperser Anteil [mN/m]	Polarer Anteil [mN/m]
Edelstahl IIIc 1	97,5 ± 1,6	33,6 ± 1,1	33,3 ± 1,1	0,32 ± 0,18
Edelstahl IIIc 2	98,7 ± 7,2	34,7 ± 2,2	34,4 ± 2,1	0,31 ± 0,65
Edelstahl IIIId	78,2 ± 3,6	35,1 ± 2,4	29,6 ± 1,8	5,48 ± 1,5
Aluminium	85,6 ± 4,5	33,1 ± 2,6	29,9 ± 2,1	3,17 ± 1,5
Elektropoliert	65,5 ± 4,3	39,9 ± 3,9	26,3 ± 2,3	13,3 ± 3,1
Eloxiert	90,6 ± 3,8	33,4 ± 1,6	32,0 ± 1,4	1,41 ± 0,66



Tabelle 59: Gemessene Kontaktwinkel mit Wasser (KW H<sub>2</sub>O), Oberflächenenergie (OFE), disperser (Disp.) und polarer (Polar.) Anteil der eingesetzten Prüfkörper vor der Benutzung (Ausgangszustand) und nach vier aufeinanderfolgenden Polymerisationen. „Oben“: Nicht von Belag bedeckter Bereich (Dreifachbestimmung). „Belegt“: von Belag bedeckter Bereich (Sechsfachbestimmung). Gemessen mit Wasser, Diiodmethan und Formamid. Angegebener Fehler ist Standardabweichung (Kontaktwinkel) oder vom Auswerteprogramm nach nicht bekannter Methode berechnet. \*Auf korrodierter Stelle gemessen und nicht mit einbezogen.

Wert		Ort	Ausgangs- zustand	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
Edelstahl IIIc	KW H <sub>2</sub> O [°]	oben	97,7 ± 0,6	97,1 ± 1,6	102,9 ± 0,8	107,3 ± 1,0	101,9 ± 1,2
		belegt	97,3 ± 1,9	48,7 ± 5,2	63,3 ± 6,8	46,5 ± 12,5	55,6 ± 6,7
	OFE [mN/m]	oben	35,3 ± 0,91	37,4 ± 2,6	31,8 ± 0,27	32,8 ± 1,0	30,2 ± 0,57
		belegt	33,3 ± 1,1	46,4 ± 5,1	41,9 ± 4,1	47,6 ± 6,0	45,1 ± 2,4
	Disp. [mN/m]	oben	35,7 ± 0,91	31,0 ± 2,6	31,8 ± 0,27	32,7 ± 1,0	30,1 ± 0,56
		belegt	33,0 ± 1,1	25,1 ± 3,6	28,3 ± 2,5	30,6 ± 3,6	33,7 ± 1,5
	Polar. [mN/m]	oben	0,22 ± 0,08	0,39 ± 0,3	0,00 ± 0,0	0,04 ± 0,04	0,08 ± 0,06
		belegt	0,34 ± 0,22	21,3 ± 3,6	13,6 ± 3,3	17,0 ± 4,8	11,4 ± 1,9
Edelstahl IIIId	KW H <sub>2</sub> O [°]	oben	75,9 ± 3,9	84,0 ± 4,1	95,5 ± 2,4	95,1 ± 3,0	94,3 ± 6,5
		belegt	80,1 ± 2,4	* 39,5 ± 6,6	87,0 ± 11,4	69,6 ± 5,0	77,5 ± 11,6
	OFE [mN/m]	oben	36,9 ± 1,2	31,6 ± 2,6	30,2 ± 1,3	30,2 ± 0,46	29,2 ± 2,1
		belegt	34,2 ± 1,9	52,3 ± 5,6	31,7 ± 2,0	40,7 ± 4,7	32,1 ± 5,1
	Disp. [mN/m]	oben	30,3 ± 0,89	27,3 ± 2,2	29,4 ± 1,3	29,3 ± 0,43	28,3 ± 2,0
		belegt	23,4 ± 1,5	19,1 ± 3,0	30,1 ± 1,8	31,1 ± 3,4	29,4 ± 4,8
	Polar. [mN/m]	oben	6,56 ± 0,83	4,34 ± 1,4	0,84 ± 0,27	0,9 ± 0,15	0,92 ± 0,61
		belegt	4,84 ± 1,1	33,2 ± 4,8	1,54 ± 0,87	9,05 ± 3,3	2,75 ± 1,7
Aluminium, gewalzt	KW H <sub>2</sub> O [°]	oben	83,7 ± 4,3	102,5 ± 2,1	99,7 ± 1,9	99,6 ± 3,7	93,8 ± 6,5
		belegt	86,5 ± 4,3	33,8 ± 2,2	49,6 ± 5,4	38,2 ± 3,6	43,5 ± 4,4
	OFE [mN/m]	oben	34,5 ± 1,4	31,5 ± 1,8	30,5 ± 0,71	30,2 ± 2,1	31,5 ± 1,6
		belegt	32,3 ± 2,2	62,0 ± 1,9	48,7 ± 3,1	58,6 ± 3,2	52,1 ± 3,2
	Disp. [mN/m]	oben	32,0 ± 1,0	31,2 ± 1,8	30,2 ± 0,71	29,8 ± 2,1	31,4 ± 1,6
		belegt	28,9 ± 1,6	32,7 ± 1,0	28,2 ± 1,2	33,7 ± 2,0	30,1 ± 1,9
	Polar. [mN/m]	oben	2,51 ± 0,91	0,34 ± 0,22	0,25 ± 0,07	0,38 ± 0,3	0,13 ± 0,19
		belegt	3,33 ± 1,4	29,4 ± 1,6	20,5 ± 2,9	24,9 ± 2,5	22 ± 2,5
Elektropoliert Edelstahl	KW H <sub>2</sub> O [°]	oben	64,8 ± 4,9	72,2 ± 0,3	99,0 ± 1,5	97,5 ± 4,7	74,8 ± 9,4
		belegt	65,9 ± 3,8	67,0 ± 3,6	73,4 ± 6,7	42,4 ± 2,9	50,6 ± 9,9
	OFE [mN/m]	oben	38,3 ± 3,1	34,4 ± 1,9	27,5 ± 1,6	27,8 ± 5,3	28,1 ± 2,8
		belegt	39,8 ± 3,9	39,1 ± 4,1	33,5 ± 4,2	54,7 ± 3,1	44,3 ± 8,3

Wert		Ort	Ausgangs- zustand	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
Eloxiertes Aluminium	Disp. [mN/m]	oben	26,5 ± 1,6	23,1 ± 1,6	27,0 ± 1,6	26,3 ± 5,1	25,5 ± 2,4
		belegt	26,5 ± 2,6	24,0 ± 2,8	22,8 ± 1,9	26,9 ± 1,7	25,2 ± 4,9
	Polar. [mN/m]	oben	11,8 ± 2,6	11,3 ± 0,88	0,57 ± 0,28	1,53 ± 1,2	2,56 ± 1,5
		belegt	13,3 ± 2,9	15,2 ± 3,0	10,7 ± 3,7	27,9 ± 2,6	19,1 ± 6,7
	KW H <sub>2</sub> O [°]	oben	94,0 ± 3,5	98,7 ± 1,6	99,5 ± 1,6	99,8 ± 3,1	94,0 ± 2,9
		belegt	88,9 ± 2,3	77,9 ± 4,9	77,2 ± 7,1	51,7 ± 2,9	50,1 ± 5,5
	OFE [mN/m]	oben	33,8 ± 0,77	31,1 ± 1,1	31,2 ± 2,0	31,3 ± 0,50	29,7 ± 1,0
		belegt	33,2 ± 1,6	38,1 ± 4,2	37,0 ± 6,4	51,8 ± 2,8	51,8 ± 3,1
	Disp. [mN/m]	oben	32,9 ± 0,69	30,9 ± 1,1	31,0 ± 2,0	31,3 ± 0,5	28,5 ± 1,0
		belegt	31,5 ± 1,5	32,8 ± 3,5	28,5 ± 4,9	34,2 ± 1,7	32,8 ± 1,6
	Polar. [mN/m]	oben	0,84 ± 0,34	0,20 ± 0,15	0,18 ± 0,17	0,02 ± 0,04	1,15 ± 0,36
		belegt	1,71 ± 0,58	5,28 ± 2,4	9,09 ± 4,1	17,5 ± 2,2	19,0 ± 2,7

Tabelle 60: Gemessene Kontaktwinkel mit Wasser (KW H<sub>2</sub>O), Oberflächenenergie (OFE), disperser (Disp.) und polarer (Polar.) Anteil der eingesetzten Prüfkörper vor der Benutzung (Neuzustand). „Oben“: Nicht von Belag bedeckter Bereich (Dreifachbestimmung). „Belegt“: von Belag bedeckter Bereich (Fünffachbestimmung). Gemessen mit Wasser, Diiodmethan und Formamid. Angegebener Fehler ist Standardabweichung (Kontaktwinkel) oder vom Auswerteprogramm nach nicht bekannter Methode berechnet.

Wert		Ort	0 Tage	10 Tage	28 Tage	Neuzustand
Blech I	KW H <sub>2</sub> O [°]	oben	94,7 ± 2,2	103,2 ± 1,5	99,7 ± 3,2	97,5 ± 1,6
		bedeckt	51,9 ± 3,5	77,4 ± 2,4	84,8 ± 3,7	
	OFE [mN/m]	oben	29,2 ± 0,7	28,1 ± 1,7	26,4 ± 1,0	33,6 ± 1,1
		bedeckt	49,9 ± 2,9	31,7 ± 1,9	30,8 ± 1,2	
	Disp. [mN/m]	oben	28,6 ± 0,7	28,1 ± 1,7	25,1 ± 0,9	33,3 ± 1,1
		bedeckt	31,2 ± 1,2	25,0 ± 1,4	29,8 ± 1,1	
	Polar. [mN/m]	oben	0,5 ± 0,3	0,1 ± 0,1	1,3 ± 0,2	0,32 ± 0,18
		bedeckt	18,8 ± 2,7	6,7 ± 1,3	1,0 ± 0,6	

## 12.5 Details zur Untersuchung mittels multivariater Datenanalyse (PCA)

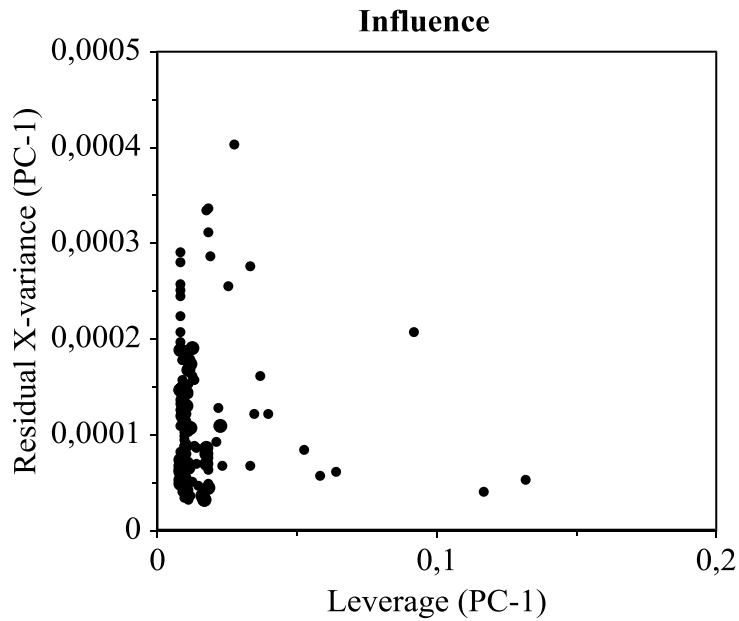


Abbildung 141: Auftragung des Einflusses von Objekten auf das Modell (leverage) gegen die Residuen nach Bestimmung der PC-1. Es sind keine schlecht beschriebenen Objekte mit hohem Einfluss vorhanden.

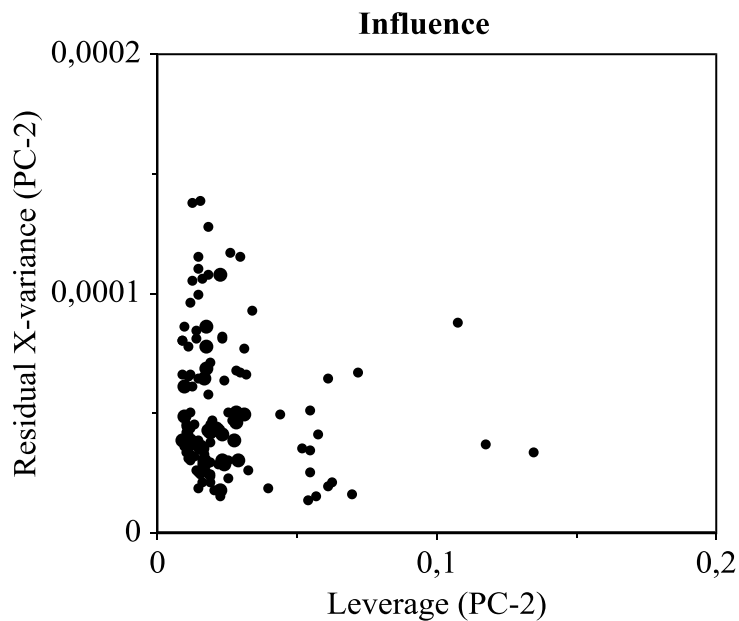


Abbildung 142: Auftragung des Einflusses von Objekten auf das Modell (leverage) gegen die Residuen nach Bestimmung der PC-2. Es sind keine schlecht beschriebenen Objekte mit hohem Einfluss vorhanden.

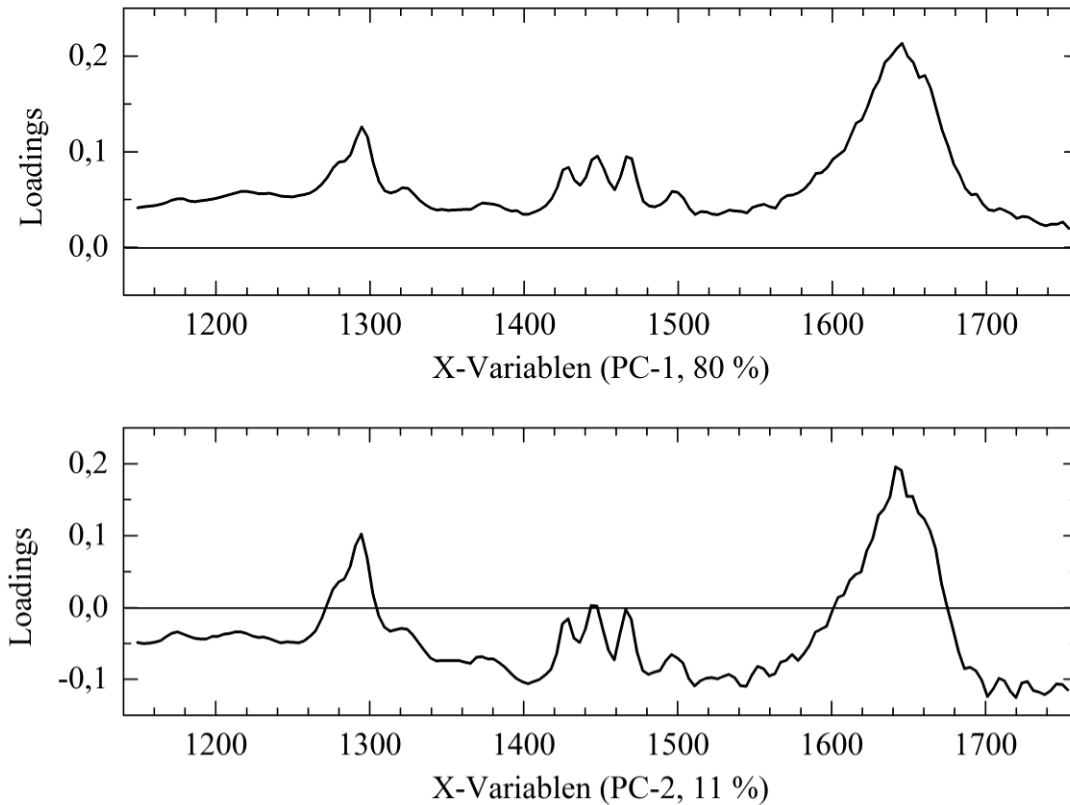


Abbildung 143: Loadings der ersten (PC-1) und zweiten (PC-2) Hauptkomponente. Beide Loadings bilden im Wesentlichen das Spektrum der Produktlösung ab und beschreiben den Polymergehalt.

Hinweis zur PCA mit Datensätzen mit verschiedener Auflösung:

Während der Versuchsreihe ist die Auflösung des Gerätes von  $8 \text{ cm}^{-1}$  auf  $4 \text{ cm}^{-1}$  verändert worden. Da durch die unterschiedliche Anzahl an Datenpunkten keine gemeinsame PCA möglich ist, wurden die Skalen der beiden Datensätze aneinander angepasst. Dadurch sind die spektralen Daten systematisch um  $2 \text{ cm}^{-1}$  verschoben, was auf PC-4 sichtbar ist (Abbildung 144). Die Scores von PC-4 beschreiben etwa 2 % der Daten. Die Loadings der PC-4 (Abbildung 147) zeigen im Wesentlichen ein Zickzackmuster, das bei Verschiebung von Banden auftritt, und darüber hinaus keine Struktur. Für alle Untersuchungen wurde einzeln ausgeschlossen, dass die Ergebnisse durch die spektrale Verschiebung unter den Datensätzen beeinflusst wurden.

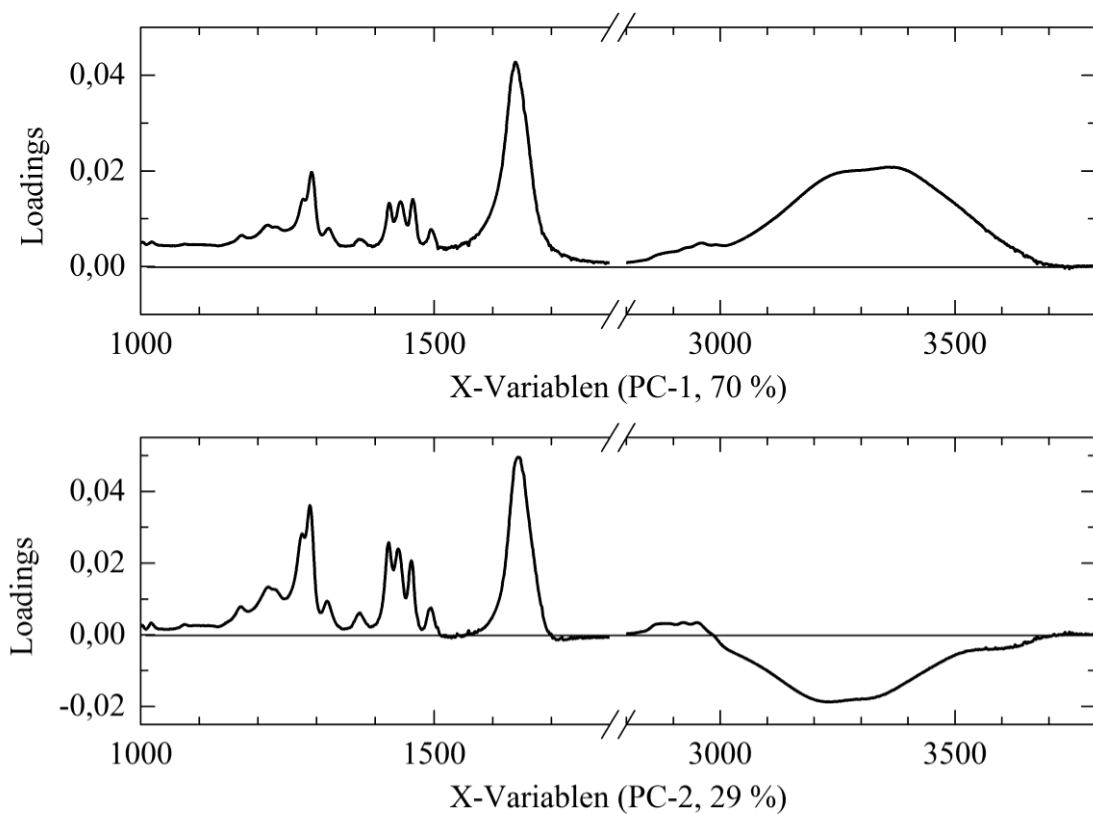
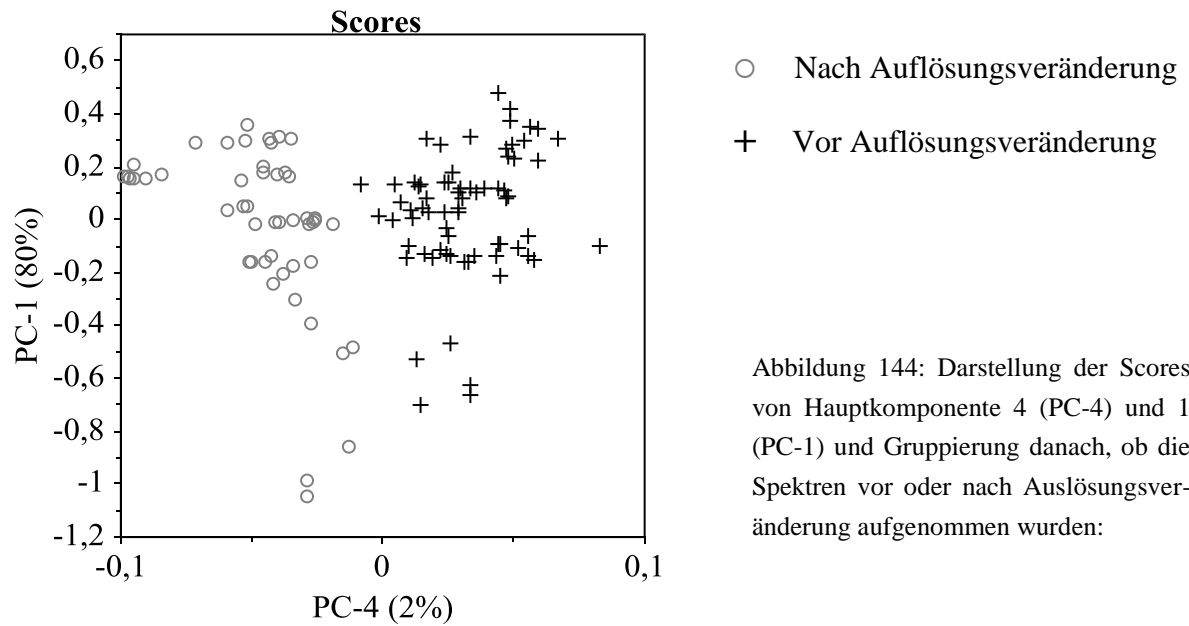


Abbildung 145: Loadings der ersten (PC-1) und zweiten (PC-2) Hauptkomponente der mit dem Smart iTR aufgenommenen Spektren bei der Beobachtung der Belagsbildung. Der Bereich zwischen 1800 und 2800  $\text{cm}^{-1}$  wurde nicht in die Auswertung einbezogen.

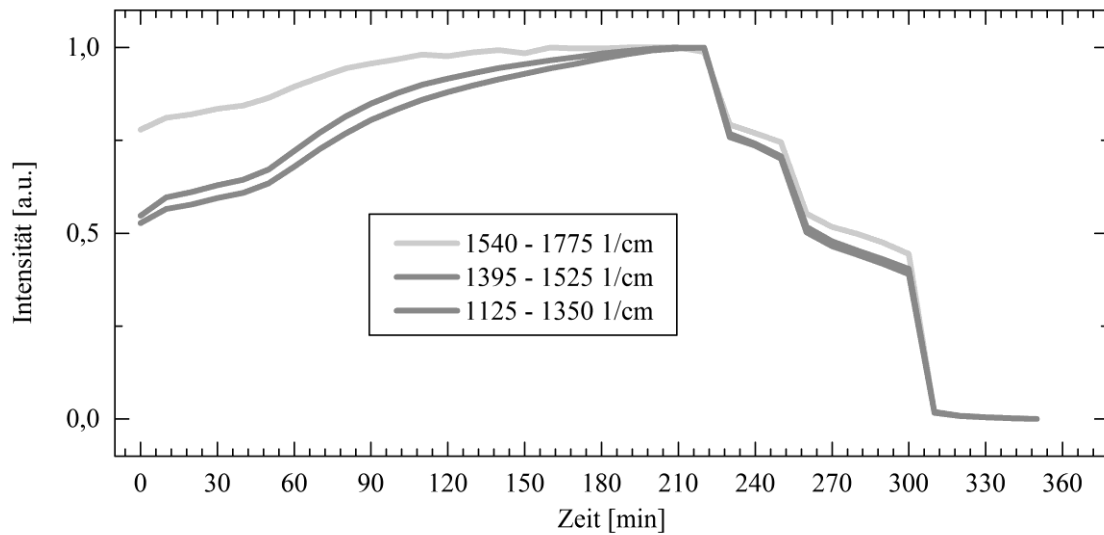


Abbildung 146: Auf 1 normierte Ergebnisse der Integration der spektralen Bereiche am ReactIR. Der Bereich zwischen  $3000$  und  $3750\text{ cm}^{-1}$  ist nicht verfügbar. Der treppenförmige Verlauf hinter dem Maximum kann durch sequenzielles Ablösen des trocknenden Produkts herrühren.

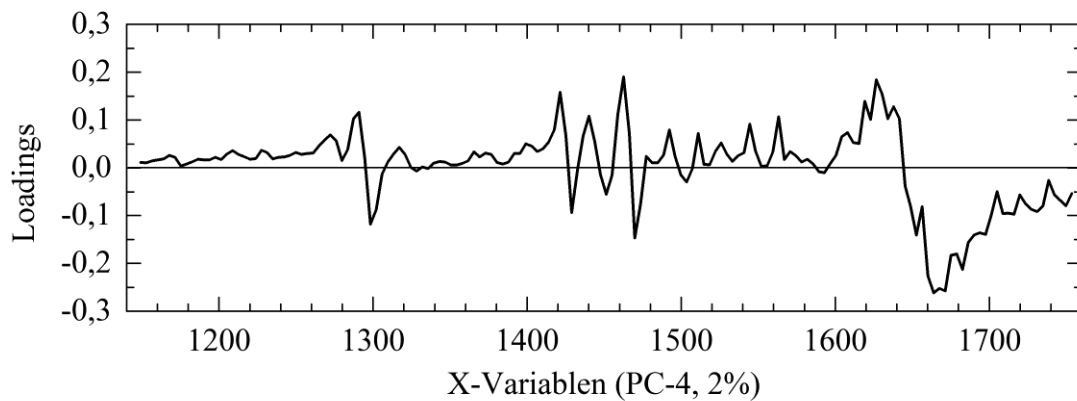


Abbildung 147: Loadings von Hauptkomponente 4 (PC-4). Die Zick-Zack-Struktur zeigt eine Verschiebung von Banden an.

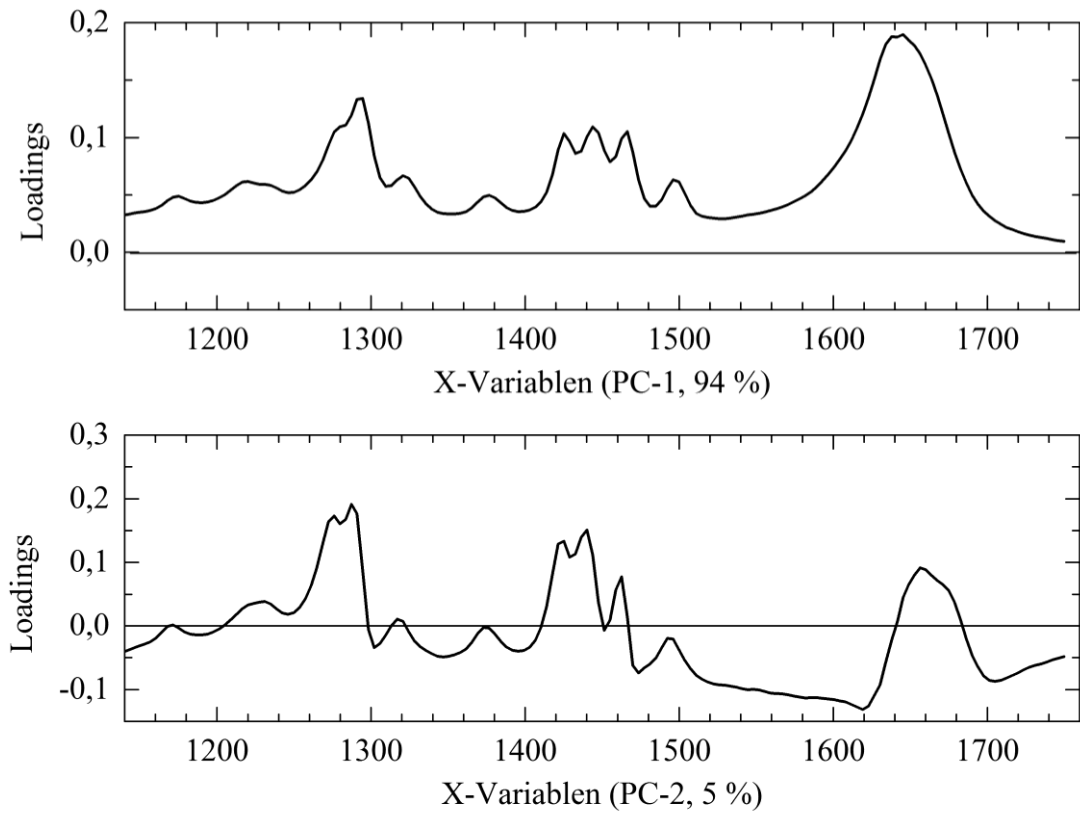


Abbildung 148: Loadings der ersten (PC-1) und zweiten (PC-2) Hauptkomponente der mit dem Smart iTR aufgenommenen Spektren bei der Beobachtung der Belagsbildung.

## 12.6 Details zur Online-Umsatzverfolgung und kinetischen Studien

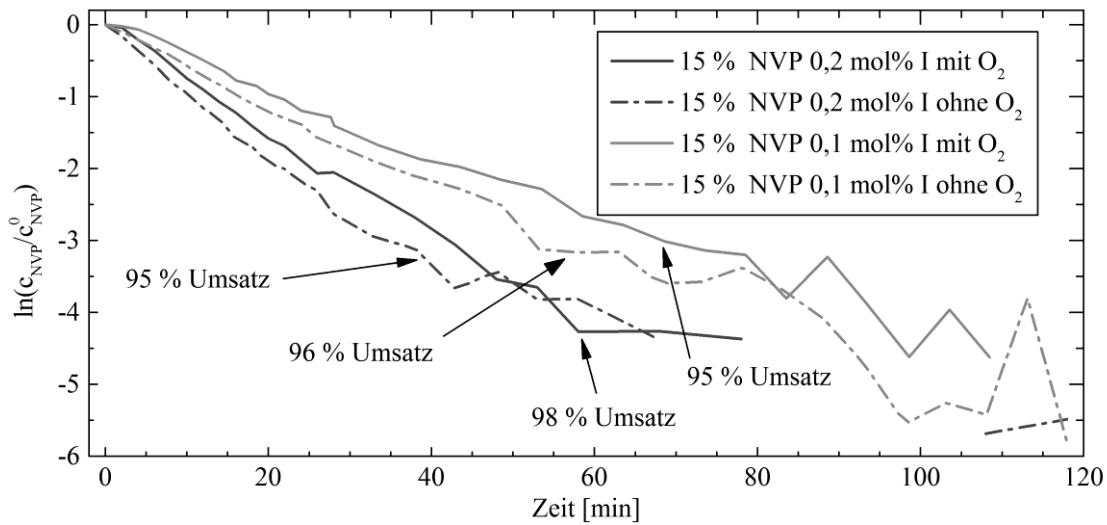


Abbildung 149: Linearisierungen des Umsatzes nach dem Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz erster Ordnung für Polymerisierungen von 15 % Massenanteil NVP und 0,1 oder 0,2 % Molanteil Initiator VA-044 (I) in Anwesenheit oder Abwesenheit von Sauerstoff. Lineare Trendlinie zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante geht von 2 Minuten (Anfahrzeit) bis zu dem mit Pfeil und Umsatz markiertem Punkt.

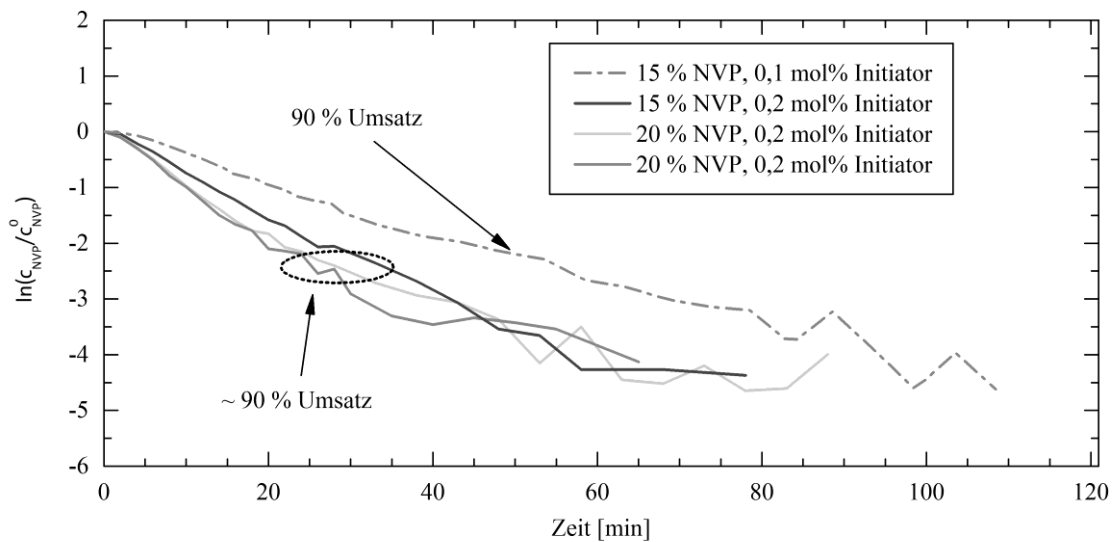


Abbildung 150: Linearisierungen des Umsatzes nach dem Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz erster Ordnung für Polymerisierungen von 20 % Massenanteil NVP und 0,1 oder 0,2 % Molanteil Initiator VA-044 (I) in Anwesenheit oder Abwesenheit von Sauerstoff. Lineare Trendlinie zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante geht von 2 Minuten (Anfahrzeit) bis zu dem mit Pfeil und Umsatz markiertem Bereich.



## 12.7 Details zur Simulation der Polymerisation von *N*-Vinylpyrrolidon durch Predici®

Tabelle 61: Auszug aus experimentell bestimmten Wärmekapazitäten von Monomer und Polymer und den daraus berechneten Werten für 60 °C und zum Vergleich 65 °C.

<i>N</i> -Vinylpyrrolidon [149]			Polyvinylpyrrolidon [150]		
T [K]	T [°C]	$c_p^0$ [J/(g K)]	T [K]	T [°C]	$c_p^0$ [J/(g K)]
298,15	25,00	1,751	311,62	38,47	1,547
300,15	26,85	1,777	321,14	47,99	1,589
310,15	36,85	1,795	330,73	57,58	1,671
320,15	46,85	1,809	340,1	66,95	1,790
330,15	56,85	1,818	349,42	76,27	2,043
Berechnet:			Berechnet:		
333,15	60	1,833	333,15	60	1,710
338,15	65	1,845	338,15	65	1,763

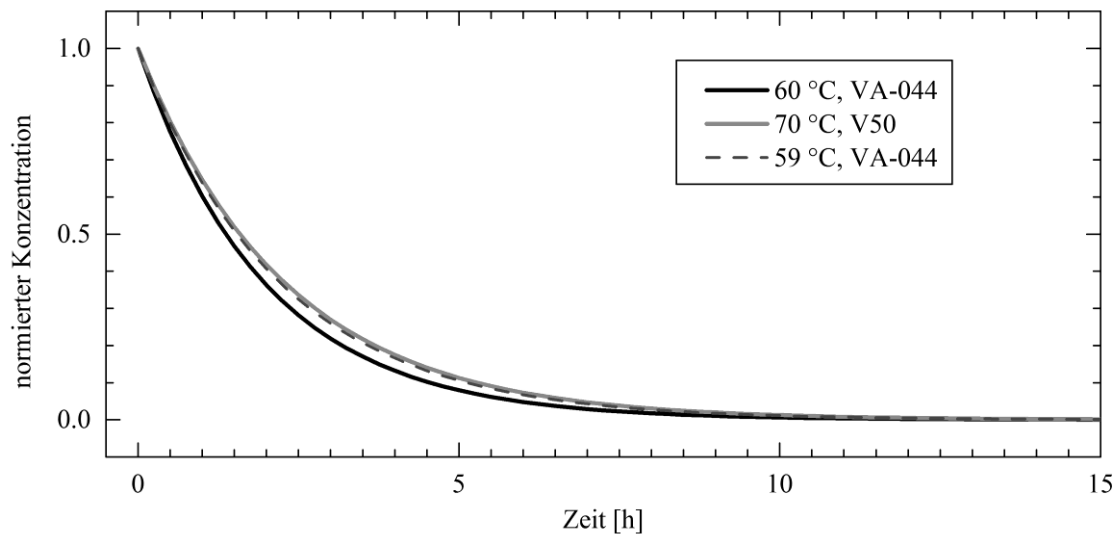


Abbildung 151: Zerfallskinetik von VA-044 bei 60 °C und V-50 bei 70 °C. Die Zerfallskinetik von VA-044 entspricht bei 59 °C etwa der von V-50 bei 70 °C.

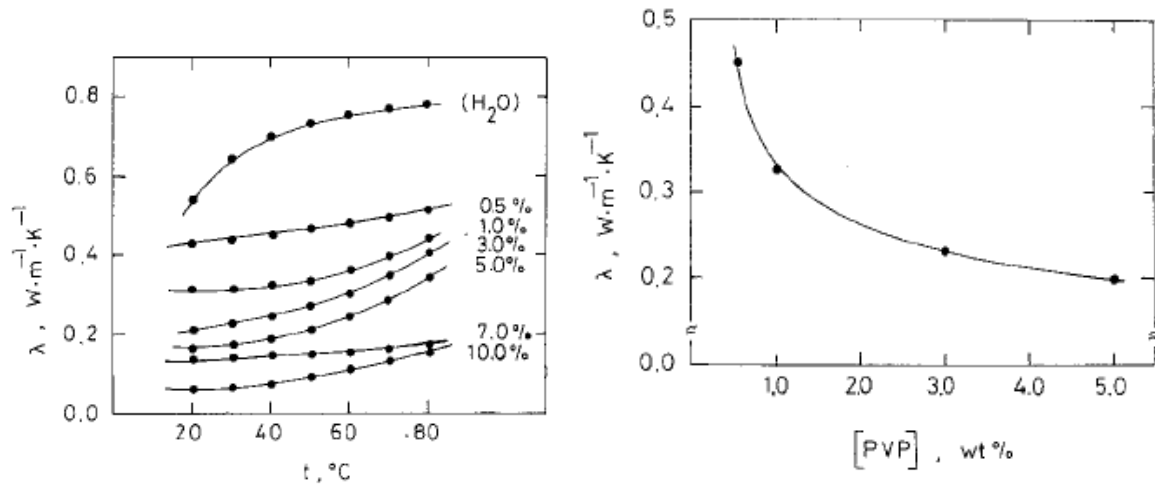


Abbildung 152: Links: Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit bei verschiedenen Konzentrationen von PVP ( $M_w = 40 \text{ kg/mol}$ ) bis 10 % Massenanteil. Rechts: Konzentrationsabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit bei  $40^\circ\text{C}$ . [153]

$$y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + (x/x_0)^p} \quad (23)$$

$x$  = Zeit in Sekunden

Tabelle 62: Parameter zur Anpassung der zeitlichen Verläufe des Drehmoments am Ankerrührer bei der Polymerisation von NVP. % = Massenanteil in Prozent. mol% = Molanteil bezogen auf Monomer.

Reaktion	$A_1$	$A_2$	$x_0$	$p$
20 % NVP; 0,1 mol% VA-044	0,0639	27,407	1558,921	2,2063
15 % NVP; 0,1 mol% VA-044	0,27332	8,2276	1472,347	2,31965
20 % NVP; 0,2 mol% VA-044	0,2814	15,3716	777,2721	2,3823
15 % NVP; 0,2 mol% VA-044	0,4255	6,08968	865,429	2,5862

## 12.8 Details zur Produkt- und Polymeranalytik sowie spektroskopische Daten

### Vorschrift zur Restfeuchtebestimmung von Polymerlösungen und Belägen:

Als Mikrowellentrocknungswaage wurde das CEM „SMART System5“ verwendet. Auf ein getrocknetes und tariertes Probenpad (CEM *square sample pad*) wird etwa 1 bis 2 g einer Polymerlösung aufgetragen. Hochviskose Proben werden verschmiert, um die Schichtdicke zu verringern. Es wird bis zur Gewichtskonstanz mit 100 % Leistung bei einer Maximaltemperatur 110 °C bis 130 °C getrocknet.

### Vorschrift zur Bestimmung der Molmasse durch Gelpermeationschromatographie:

Es wird eine möglichst dünne Lösung aus etwa 1 bis 5 % Polymer in Wasser oder Laufmittel in eine 20 µL Probenschleife injiziert (Totvolumen ~ 80 µL) und mit einer Flussrate von 0,5 mL/min bei 50 °C eluiert. Das Laufmittel ist eine Lösung aus 20 % Massenanteilen Acetonitril mit Ammoniumhydrogencarbonat als Puffer. Die Messdauer beträgt etwa 2 h. Details zu den verwendeten Geräten, Laufmittel und Säulen sind in Kapitel 0 aufgeführt.

### Berechnung der Restfeuchte von Polyvinylpyrrolidon aus der Luftfeuchtigkeit:

Polyvinylpyrrolidon ist hygroskopisch. Die BASF, die das Monomer NVP für diese Arbeit zur Verfügung gestellt hat, veröffentlichten in [133] die Abhängigkeit des Feuchtegehalts von der relativen Luftfeuchte bei 23 °C. Die Abhängigkeit wurde durch ein Polynom vierten Grades nachgebildet und ist zwischen 12,5 % und 87,5 % relativer Luftfeuchte gültig:

$$y = 2,948 \times 10^{-6}x^4 - 0,4872 \times 10^{-3}x^3 + 33,33 \times 10^{-3}x^2 - 0,5917x + 6,300 \quad (24)$$

In Gleichung 24 ist  $y$  Die Restfeuchte des PVP in % und  $x$  die relative Luftfeuchte in %. Der Einfluss der Temperatur ist nicht beschrieben. Anpassungsgenauigkeit ist  $R^2 > 0,9999$ .

## Spektroskopische Daten:

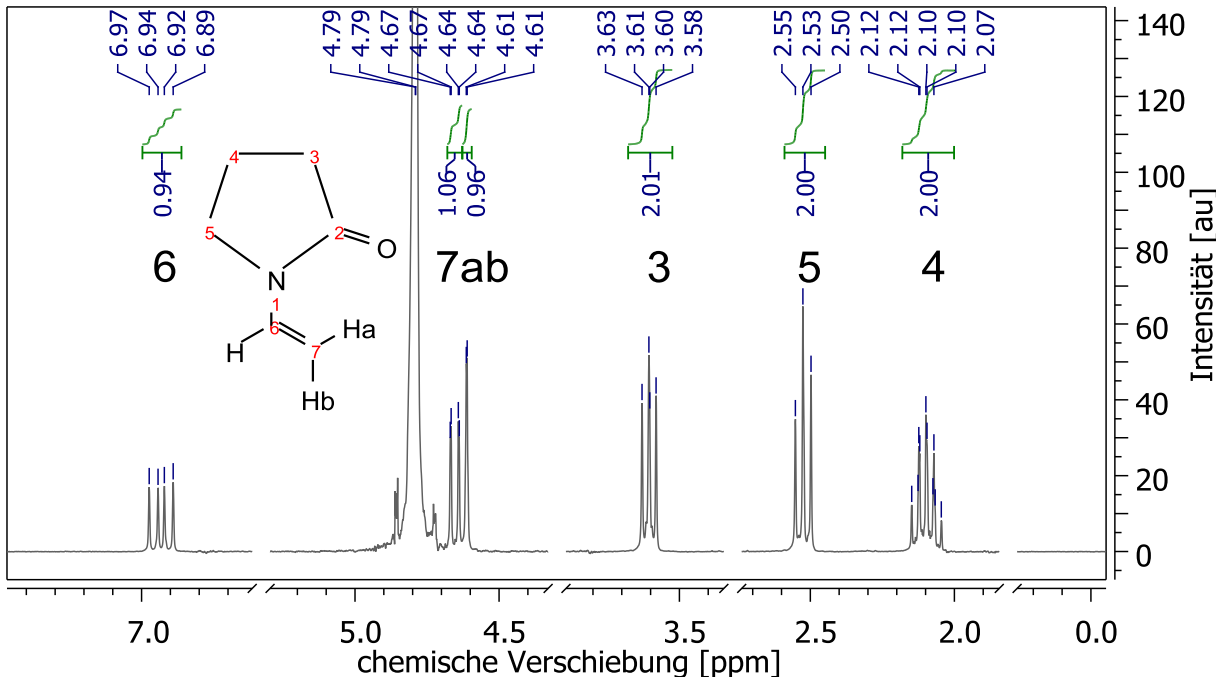


Abbildung 153:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von *N*-Vinylpyrrolidon 20 % in Wasser. Atomnummerierung wurde von der Software ChemDraw Pro durchgeführt.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 6,93 (1H, dd,  $^3J = 7,1, 15,8$  Hz C6-H), 5,67 – 4,61 (2H, m, C7-H<sub>a</sub>, C7-H<sub>b</sub>), 3,60 (2H, t,  $^3J = 7,3$  Hz, C3-H<sub>2</sub>), 2,53 (2H, t,  $^3J = 8,0$  Hz, C5-H<sub>2</sub>), 2,10 (2H, ddq,  $^3J = 7,3, 8,0, 1,0$  Hz, C4-H<sub>2</sub>).

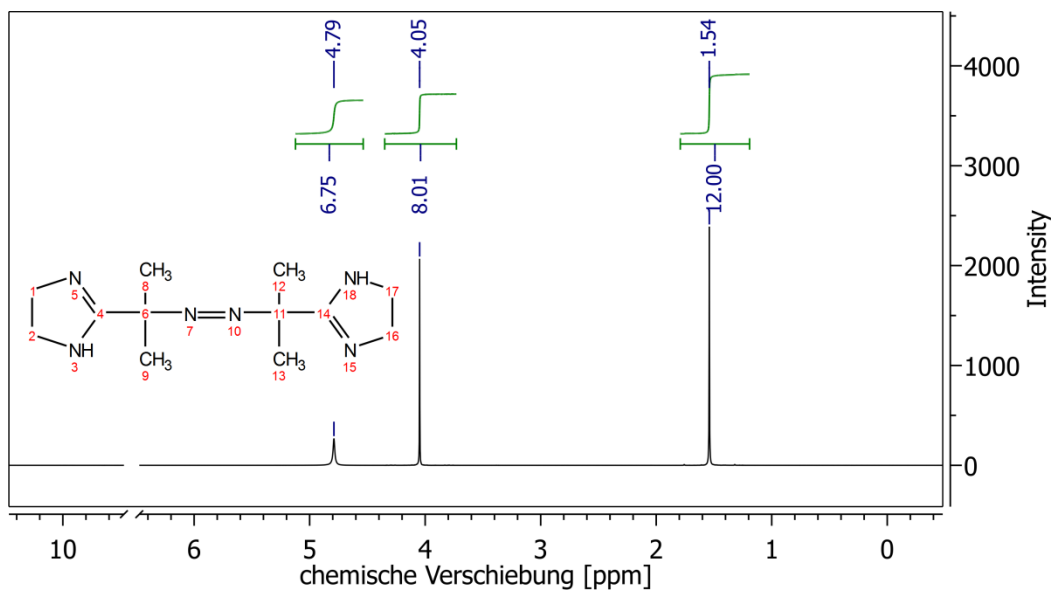


Abbildung 154:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von VA-044 in  $\text{D}_2\text{O}$  der in dieser Arbeit verwendeten Charge. Atomnummerierung wurde von der Software ChemDraw Pro durchgeführt.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , RT):  $\delta$  [ppm] = 4.79 (s, 1H, HDO), 4.05 (s, 8H, 1-H, 2-H, 16-H, 17-H), 1.54 (s, 12H, 8-H, 9-H, 12-H, 13-H).

Das Signal für N-H fehlt, da dieses acid ist und durch Deuterium substituiert wird.

NMR-Charakterisierung des Produkts des thermischen Zerfalls von VA-044 in Wasser:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , RT):  $\delta$  [ppm] = 6.21 (s), 5.92 (d), 4.79 (s, 1H, HDO), 4.05 (s, 1-H, 2-H, 16-H, 17-H), 4.02-3.88 (m), 2.28-1.94 (m), 1.54 (s, 8-H, 9-H, 12-H, 13-H), 1.47-1.23 (m)

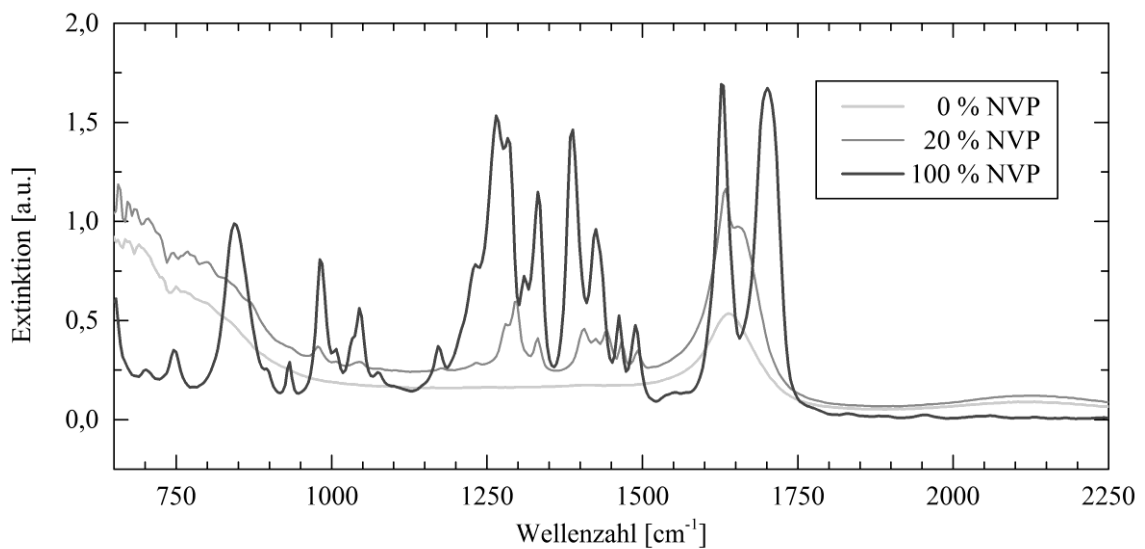


Abbildung 155: Auswahl von ATR-IR Spektren von Gemischen aus NVP und Wasser.

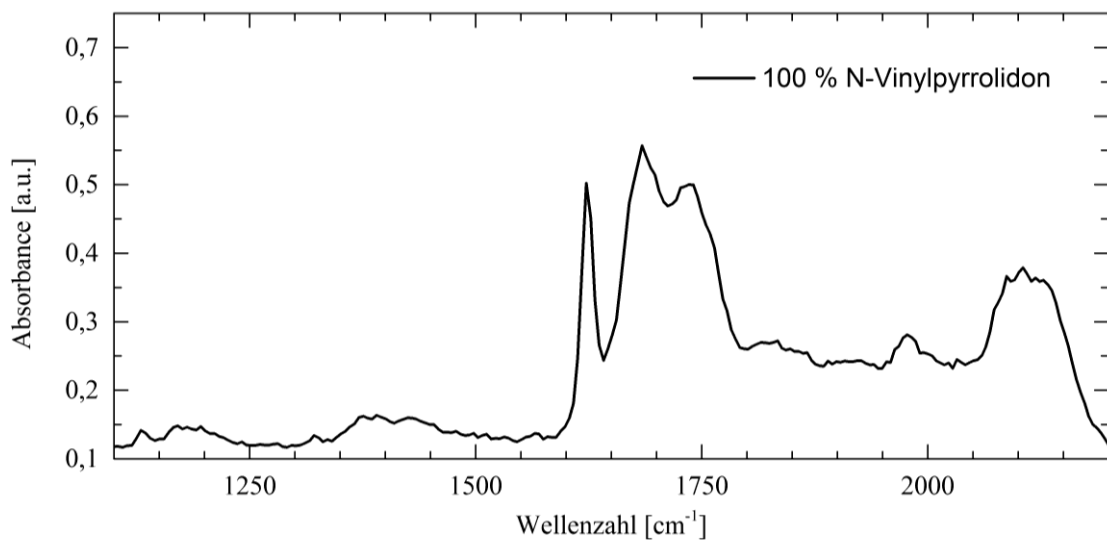


Abbildung 156: Transflexions-NIR-Spektrum von *N*-Vinylpyrrolidon.

## Abkürzungsverzeichnis

ANOVA	analysis of variance, Varianzanalyse
ATR	attenuated total reflection, abgeschwächte Totalreflexion
DoE	design of experiments, statistische Versuchsplanung
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
GPC	Gelpermeationschromatographie
IR	(mittleres) Infrarot
$M_n$	zahlenmittlere Molmasse
$M_w$	gewichtsmittlere Molmasse
NIR	Nahinfrarot
NVP	N-Vinylpyrrolidon
OWRK	Owens, Wendt, Rabel und Kaelble
PC	principal component, Hauptkomponente
PCA	principal components analysis, Hauptkomponentenanalyse
PVP	Polyvinylpyrrolidon
$R^2_{\text{koriigiert}}$	korrigiertes Bestimmtheitsmaß
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SEM	scanning electron microscopy (=REM)
UV/VIS	Ultraviolett/sichtbar (Licht)
VIF	variance inflation factor, Varianzinflationsfaktor



Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, den 03.08.2017

Christian Bernstein